

G&N

*G. Arth*

*Procédés de dosage*

*Combustibles , Minerais de Fer.  
Fonte . Aciers . Fers.*

GEORGES CARRÉ & C. NAUD  
Éditeurs



**RECUEIL**  
**DE**  
**PROCÉDÉS DE DOSAGE**



RECUEIL  
DE  
PROCÉDÉS DE DOSAGE

POUR L'ANALYSE  
DES COMBUSTIBLES  
DES MINÉRAIS DE FER, DES FONTES  
DES ACIERS ET DES FERS

PAR  
G. ARTH  
PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE  
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY



PARIS  
GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, ÉDITEURS  
3, RUE RACINE, 3  
—  
1897  
Tous droits réservés.



## INTRODUCTION

---

Le petit livre que j'ai l'honneur d'offrir au lecteur n'est pas un traité d'analyse, mais un simple *recueil*. J'ai surtout cherché à y réunir des procédés de dosage en usage dans les principaux établissements de notre pays et d'autres méthodes qu'il peut être utile de connaître, de manière à éviter aux intéressés la recherche de descriptions et de renseignements épars dans des ouvrages spéciaux ou dans de nombreuses publications périodiques que l'on n'a pas toujours à sa disposition, surtout dans un laboratoire d'usine. Ma tâche a d'ailleurs été singulièrement facilitée par l'obligeance avec laquelle quelques personnes m'ont fourni des renseignements, et j'adresse ici tout spécialement mes remerciements à M. J. Werth, ingénieur principal des établissements métallurgiques de la Société de Commentry-Fourchambault, pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner et pour les documents qu'il a mis à ma disposition. M. Millery, chimiste aux usines de Jarville, a également droit à toute ma reconnaissance pour les figures qu'il a eu l'amabilité de dessiner dans le but de faciliter la lecture du texte.

En se plaçant à un point de vue exclusivement

pratique, il est facile de se rendre compte que les opérations analytiques exécutées pour les besoins d'une industrie, sont de deux espèces différentes. Les unes, destinées à servir au contrôle journalier de la fabrication, exigent des méthodes faciles et rapides, susceptibles de fournir les résultats alors qu'il est encore temps d'en tenir compte et de les utiliser, ou permettant de multiplier les essais de manière à suivre d'une manière continue la marche d'un appareil ou d'une opération. Dans ces procédés, on aura souvent intérêt à sacrifier un peu de la précision à l'avantage de faire un plus grand nombre de dosages dont l'ensemble aura plus d'intérêt que les nombres plus précis fournis par un petit nombre d'essais seulement.

D'autres opérations offrent un caractère tout différent. Elles ont pour but, soit d'établir la composition de certaines matières prises pour types, ou, d'une façon générale, de fournir aussi exactement que possible la composition d'un produit; soit de contrôler un autre procédé analytique ou des dosages contestés, soit encore de servir de base à des expériences ou à des recherches délicates. Tous les soins sont ici nécessaires et, comme on pourra travailler à loisir, il sera également possible de faire usage de méthodes plus longues, plus difficiles à mettre en œuvre, exigeant l'emploi d'appareils fragiles ou délicats, mais susceptibles aussi de conduire à des résultats d'une plus grande précision. Ces méthodes trouveront surtout leur emploi dans des laboratoires spéciaux ou dans des laboratoires d'usines suffisamment bien installés. Il est superflu d'ajouter, qu'elles ne peu-



vent fournir des résultats dignes de confiance qu'entre les mains d'un homme suffisamment expérimenté. Cette distinction, dont je cherche à faire pénétrer l'utilité pratique dans l'esprit de nos élèves depuis que nous possédons un enseignement de chimie technologique, est d'ailleurs établie de la même manière par H. von Juptner dans un article publié par *Stahl und Eisen* (1).

Il est également fort utile de remarquer que des méthodes différentes fournissent rarement des résultats absolument identiques pour le dosage d'un même élément. Il sera donc toujours bon, afin d'avoir des résultats comparables, et surtout si l'on doit contrôler des analyses faites ailleurs, de faire usage du procédé même qui a fourni les premiers nombres, sauf à vérifier ceux-ci par une autre méthode, s'il y a lieu.

Le choix des procédés analytiques à employer dans un cas donné sera donc en général déterminé par les considérations qui précèdent, en supposant que l'on ne soit pas arrêté par des difficultés d'ordre matériel; et le procédé une fois choisi, l'opérateur ou celui qui le dirige devra s'attacher à en rendre l'usage aussi rationnel que possible et à discerner toutes les particularités qu'il pourra présenter dans les circonstances où l'on se trouve, en ayant soin d'observer soigneusement les prescriptions indiquées par les auteurs.

---

(1) 1895, p. 1043.

---



# RECUEIL

DE

# PROCÉDÉS DE DOSAGES

---

## PREMIÈRE PARTIE

### ESSAI ET ANALYSE DES COMBUSTIBLES

---

#### A. COMBUSTIBLES SOLIDES

##### I. — Prise de l'échantillon.

Les matières à analyser étant souvent peu homogènes, les analyses que l'on exécutera sur un échantillon unique ne pourront avoir de signification utile que si elles représentent aussi exactement que possible la composition moyenne de tout le lot examiné. Il sera donc nécessaire de donner tous ses soins au prélèvement de cet échantillon.

L'emplacement destiné aux opérations relatives à l'échantillonnage sera habituellement une chambre isolée, dont le sol est couvert de plaques de fonte suffisamment planes et joignant bien.

On apportera dans cette chambre les quantités détournées à des intervalles de temps égaux lors du déchargement des wagons ou bateaux qui amènent le combustible, ou celles que l'on aurait à prendre sur des tas déjà déchargés antérieurement. Il faut avoir

soin, dans ce dernier cas, d'en prélever de tous côtés et à l'intérieur comme à l'extérieur.

Les morceaux sont d'abord cassés de façon à les amener à la grosseur d'une pomme environ, le tout est mélangé à la pelle, puis étalé en forme de carré sur une épaisseur de 20 centimètres à peu près. Dans le carré on

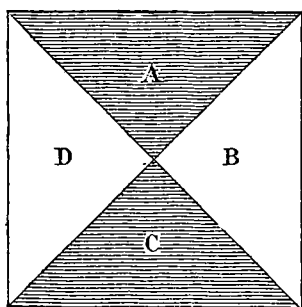


Fig. 1.

mène les deux diagonales, et on enlève la matière de deux triangles opposés par le sommet, B et D par exemple (fig. 1). Si la quantité de charbon est considérable, on peut répéter plusieurs fois cette opération après avoir étalé de nouveau ce qui est resté dans les deux autres triangles A et C.

Le charbon restant (100 kilogrammes environ) est alors broyé à la grosseur d'une noisette au moyen d'un pilon en fer (fig. 2), après quoi on mélange et on étale de nouveau.

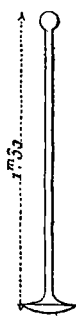


Fig. 2.

C'est sur la matière ainsi préparée que l'on prélève l'échantillon définitif de quelques kilogrammes, soit en procédant comme on l'a vu ci-dessus (carré avec diagonales, etc.), soit en

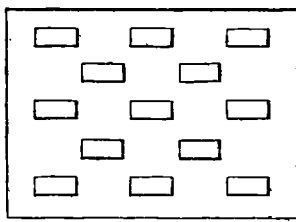


Fig. 3.

puisant des fractions du mélange avec une pelle étroite, ainsi que l'indique la figure 3.

Ces portions, encore une fois mélangées, seront conservées dans des flacons bouchés à l'émeri, parfaitement secs ou dans des boîtes métalliques munies d'un couvercle joignant bien. On en laisse une partie dans cet

état, tandis qu'une autre partie (500 grammes environ) est réduite intégralement en poudre fine en ayant soin de n'en rien rejeter. Pour effectuer cette pulvérisation, on se sert souvent d'un mortier en fonte; mais il vaut mieux employer un petit moulin fermé, si cela est possible, car le broyage dans cet appareil évite la perte d'une quantité notable de poussières fines formées surtout par les portions les moins denses de la matière.

En dernier lieu, et d'une manière indispensable, si l'on broie dans un mortier, la poudre doit être passée dans un tamis muni d'un couvercle et ne laissant passer que les particules suffisamment fines; le reste est broyé à nouveau, s'il y a lieu. On met enfin la poudre dans un flacon bien sec où on la mélange avec soin.

## II. — Examen des propriétés physiques.

Le *poids spécifique réel* s'obtient en opérant sur la matière en poudre fine, de manière à éliminer l'influence des pores. L'expérience est faite le plus commodément par la *méthode du flacon* avec les précautions d'usage.

Pour la pesée dans l'air, la poudre séchée sera placée dans un petit récipient fermé d'où l'on fera tomber ensuite une certaine quantité de matière dans le flacon à densité.



Fig. 4.



Fig. 5.

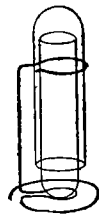


Fig. 6.

Pour toutes les pesées de substances pulvérulentes, on peut se servir de petits flacons en verre mince, à bouchon soufflé (fig. 4), ou de tubes à pied fermés également

par un bouchon en verre rodé (fig. 5). A défaut de ces petits appareils, on prendra deux bouts de tubes à essai que l'on coupe à une longueur de 5 à 6 centimètres en les choisissant de dimensions telles qu'ils puissent s'emboîter l'un dans l'autre à frottement doux ; un petit support en fil de laiton ou de maillechort permet de les maintenir verticaux (fig. 6).

Si l'on a opéré avec de l'eau, le poids spécifique à la température de l'expérience sera  $D = \frac{P}{p}$ ,  $P$  étant le poids de la matière et  $p$  celui de l'eau déplacée (en ne tenant pas compte de la poussée de l'air).

Il est souvent fort difficile en opérant avec de l'eau, de se débarrasser des bulles d'air qui adhèrent à la substance en poudre ; le même inconvénient ne se présente pas si l'on fait usage d'alcool, aussi préfère-t-on souvent ce dernier liquide à l'eau. Il suffira dans ce cas de multiplier le poids spécifique de la substance par rapport à l'alcool  $\delta$ , par le poids spécifique  $\Delta$  de l'alcool par rapport à l'eau, à la même température ;  $D = \delta \times \Delta$ . En effet, si  $P$  est le poids du corps et  $\pi$  le poids de l'alcool déplacé,  $\delta = \frac{P}{\pi}$  ; d'autre part,  $\pi$  étant le poids d'un certain volume d'alcool et  $p$  le poids du même volume d'eau, on a pour le poids spécifique de l'alcool par rapport à l'eau  $\Delta = \frac{\pi}{p}$ , donc  $D = \frac{P}{\pi} \times \frac{\pi}{p} = \frac{P}{p}$ .

Le *poids spécifique apparent* est celui des morceaux entiers, y compris les pores existant dans la substance, c'est-à-dire, celui que posséderait un corps de même volume et de même poids qui ne serait pas poreux.

En opérant sur des fragments assez gros, on peut les recouvrir d'une légère couche de paraffine, de cire ou de vernis, dont on fait abstraction dans la suite, et faire usage de la balance hydrostatique. Souvent aussi, ces essais ne visant pas à une grande précision, on se contente de mesurer le volume d'eau que déplace le frag-

ment pesé, en l'introduisant dans une éprouvette graduée renfermant une certaine quantité de ce liquide.

*Porosité.* — Elle peut se déduire facilement de la mesure des poids spécifiques réel et apparent  $D$  et  $d$ .

En effet,  $D$  étant le poids d'unité de volume de la substance supposée dépourvue de pores, et  $d$  le poids de l'unité de volume de la substance poreuse, on peut considérer que  $D-d$  serait le poids de la matière continue qui occuperait la place des pores dans l'unité de volume ; or, le volume de cette quantité de matière est  $V = \frac{D-d}{D}$ .

La porosité peut aussi être déterminée directement par imbibition de la substance avec de l'eau ; le poids d'eau absorbé par un certain volume de la matière donne le volume de ses pores. Les résultats obtenus de cette manière sont généralement un peu faibles, car il est difficile, même en s'aidant du vide ou de l'ébullition, de déplacer totalement l'air contenu dans les morceaux en essai.

La porosité se détermine quelquefois pour les cokes.

La *cohésion* est évaluée d'une manière conventionnelle. On peut faire usage, par exemple, d'un cylindre en

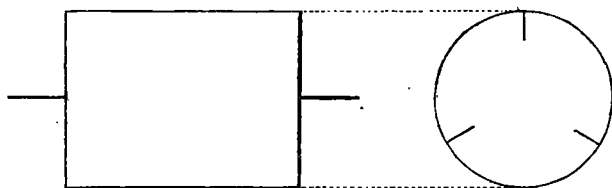


Fig. 7.

tôle de 1 mètre de longueur sur 80 centimètres de diamètre. Ce cylindre (fig. 7) porte trois cloisons ayant une saillie de 15 centimètres, placées suivant des génératrices de l'appareil et à distances égales l'une de l'autre, il est en outre mobile sur deux tourillons pro-

longeant son axe. On charge le cylindre d'une certaine quantité, toujours la même, de morceaux pesant 250 à 300 grammes, de manière qu'il soit incomplètement rempli, puis on fait faire 50 tours, lentement, à une vitesse déterminée une fois pour toutes. La matière est ensuite jetée sur un tamis incliné à 40° et à mailles de 3 millimètres carrés qui laisseront passer la poussière.

Le poids du combustible qui ne passe pas à travers le tamis, rapporté à 100 parties du charbon primitif, donne le nombre exprimant la cohésion.

### III. — Détermination de la composition chimique.

*Humidité.* — Ce dosage ne peut pas s'effectuer de la même manière pour toutes les substances.

Pour les *Cokes*, on opère sur des matières grossièrement concassées à la grosseur de noisettes ou au plus de pois. Les cokes étant peu hygroscopiques, ils perdent facilement leur eau, il est donc essentiel de ne pas les soumettre à de longues manipulations et de les conserver le moins longtemps possible avant l'expérience. On place 100 à 200 grammes du coke concassé dans une capsule en porcelaine à fond plat ou bien dans une boîte en tôle bien propre que l'on chauffe au bain d'air ou au bain de sable entre 150 et 200°. Le récipient refroidi est pesé plusieurs fois par jour, jusqu'à ce que la perte de poids soit devenue constante. Il est naturellement avantageux d'opérer simultanément sur plusieurs fractions du même échantillon.

*Houilles.* — 2 à 4 grammes de la substance pulvérisée sont pesés entre deux verres de montre bien rodés, ou bien dans un creuset ou une capsule bien couverte. On chauffe pendant deux heures au plus, à 100°, dans un bain d'air et en ayant soin de ne pas placer l'essai sur le



fond de l'étuve, si celui-ci est chauffé directement. Après avoir laissé refroidir sous un siccateur, une nouvelle pesée donnera la perte du poids due au départ de l'humidité.

Les *Lignites* et surtout les *Tourbes* qui renferment toujours une notable quantité d'humidité, exigent une dessiccation plus prolongée ; cinq à six heures sont souvent nécessaires. Il sera utile de s'assurer par deux pesées faites à une heure et demie d'intervalle que le poids ne change plus.

Dans certains cas, il peut être nécessaire de déterminer le poids de l'eau directement, au lieu de l'évaluer par différence. On se servira avantageusement pour cela de l'appareil représenté par la figure 8, ou d'un autre du même genre.

Cet appareil se compose d'un cylindre extérieur en cuivre et d'un autre vase concentrique en fer ou même en verre porté par un support fixé au fond du premier. Dans le vase extérieur se trouve de la paraffine, dans l'autre, du mercure. C'est dans ce bain de mercure que plongent le thermomètre et le tube en verre au fond duquel on a placé un poids connu de la substance à dessécher. Ce tube est fermé par un bouchon traversé par un premier tube dont le bout est recourbé horizontalement et descend jusqu'à une petite distance au-dessus de la substance, puis, par un second tube donnant issue aux gaz et à l'eau dégagée ; ce dernier tube est raccordé avec un tube en U pesé contenant du chlorure de calcium ou de la ponce sulfurique. Pour entraîner la vapeur d'eau dégagée, on fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène pur et sec convenablement réglé.

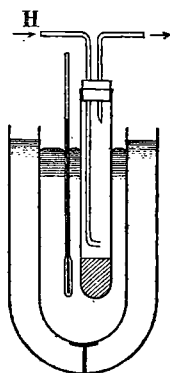


Fig. 8.

La dessiccation à 100° donne habituellement des résultats suffisamment approchés pour les besoins industriels, si l'on a soin d'éviter autant que possible le contact de l'air et une durée trop prolongée. Si l'on voulait des résultats plus rigoureux, ou bien si l'on devait opérer sur des houilles particulièrement altérables par la chaleur ou oxydables au contact de l'air, même à une température peu élevée, il faudrait avoir recours à la dessiccation *dans le vide*, au-dessus de l'acide sulfurique, à la température ordinaire, en prolongeant l'opération jusqu'à poids constant. Pour la houille en poudre étalée en couche mince sur le fond d'une capsule, une durée de vingt-quatre heures est ordinairement suffisante ; après quarante-huit heures on peut être certain que la dessiccation est totale. On évite ainsi toute perte de matières volatiles autres que l'eau (sauf des gaz dans certains cas) et toute oxydation due à l'action de l'air sur la substance chaude.

*Nota.* — L'humidité étant connue, les nombres exprimant les résultats des autres dosages pourront toujours être rapportés à la substance sèche lorsque l'essai pesé n'aura pas été lui-même desséché.

*Détermination du poids des cendres.* — On donne le nom de *cendres* au résidu fixe obtenu après la combustion totale de la matière organique ou charbonneuse.

*Bois.* — Le bois ne laisse qu'une faible quantité de cendres, il est donc nécessaire d'opérer sur une assez grande quantité de matière, ce qui est difficile avec les ustensiles dont on se sert habituellement dans les laboratoires. Quand on ne veut pas se contenter d'opérer sur quelques grammes, comme on le fait pour d'autres combustibles, l'incinération peut être obtenue assez facilement de la manière suivante, avec le bois coupé en bûchettes de quelques centimètres de longueur.

On prendra un bon creuset de terre (fig. 9), assez grand pour contenir facilement la quantité de bûchettes sur laquelle on voudra opérer. Après avoir percé un trou dans le fond du creuset et placé quelques cailloux siliceux bien nettoyés au-dessus de l'orifice intérieur de ce trou, on introduira dans le creuset le bois pesé. Le creuset étant ensuite couvert avec une plaque carrée en terre, on le chauffera modérément de manière à produire la carbonisation du bois et la distillation des matières volatiles. Lorsque ce résultat sera atteint, il suffira de déplacer un peu le couvercle, de façon à ménager un courant d'air ascendant, qui, en passant sur le charbon à température convenable, en provoquera l'incinération. La combustion pourra d'ailleurs être réglée en fermant ou en élargissant plus ou moins l'ouverture supérieure,

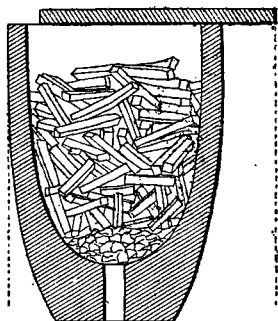


Fig. 9.

de manière à maintenir dans le creuset une température de combustion aussi basse que possible. Cette condition est indispensable pour éviter la perte de composés volatils et l'action des cendres alcalines sur les parois du creuset.

Lorsque l'incinération est achevée, on laisse refroidir suffisamment, puis on récolte les cendres en nettoyant exactement le creuset et les cailloux, et on les reçoit dans une capsule ou un creuset taré. Avant de les peser, il sera utile de les chauffer et de laisser refroidir sous le siccatteur le récipient bien couvert, les cendres de bois étant très hygrométriques à cause du carbonate de potassium qu'elles contiennent en assez fortes proportions.

*Houilles, cokes, etc.* — L'incinération de ces matières

se fait habituellement dans des capsules ou dans des boîtes plates en platine. Ces capsules ont 7 centimètres de diamètre et 2 centimètres de hauteur environ, elles sont munies d'un couvercle en feuille de platine mince. On peut également se servir de capsules plates ou de tets

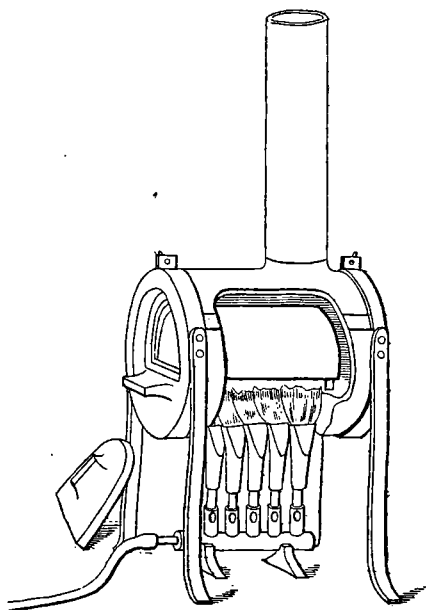


Fig. 10.

à incinérer en porcelaine. La combustion de la matière charbonneuse se fait le plus commodément en plaçant les vases dans un fourneau à moufle chauffé au coke ou bien au gaz, tel que ceux qui sont construits par la maison Lequeux ou Adnet (fig. 10). Dans le cas où l'on fait usage de vases en platine, il est prudent de les placer sur une feuille de platine mince de manière à éviter le contact du fond de la capsule avec les matériaux siliceux formant le moufle, car

un chauffage prolongé produirait bientôt l'altération du métal.

Suivant la richesse présumée en cendres, on pèse dans la capsule de 1 à 5 grammes de substance pulvérisée. On a soin, pour les houilles collantes surtout, de conduire l'opération en chauffant doucement au début, de façon à éviter la formation de coke aggloméré souvent très difficile à brûler dans la suite. Pour beaucoup de combustibles (houilles, lignites, etc.), surtout si la poudre n'est pas très fine, il est également prudent de couvrir la

capsule au commencement avec une feuille de platine, pour éviter les projections de la matière hors du vase, quand un petit fragment vient à décrépiter, comme cela arrive quelquefois. Dès que cet inconvénient n'est plus à craindre, on enlève la feuille. — Si la couche de cendres formées sur le fond de la capsule est un peu épaisse, il est bon de la diviser avec un gros fil de platine pour faciliter la combustion de ce qui reste, mais en prenant la précaution de retirer d'abord le vase du moufle, de manière à éviter l'entraînement des particules les plus légères par le courant d'air. Lorsque l'incinération est achevée, on laisse refroidir la capsule sous un siccateur, et on la pèse couverte.

Afin de s'assurer qu'il ne reste plus de matière carbonneuse, il est d'usage de verser dans la capsule à incinération un peu d'alcool; s'il y a encore du carbone, celui-ci vient à la surface du liquide, les matières minérales restent au fond. Quand cela se produit, il faut évaporer doucement l'alcool, puis compléter l'incinération.

L'incinération sur une lampe à gaz s'effectue de la même manière en employant une capsule de platine.

Dans certains cas, on peut éprouver des difficultés à brûler la matière dans un moufle en présence de l'air. *Stolba* recommande, pour les coques, de mélanger 1 gramme de la substance en poudre fine avec 1 gramme d'argent en poudre obtenu en réduisant du chlorure par voie humide. Le mélange serait chauffé au rouge dans un creuset de platine (1). En pareille circonstance, par exemple si l'on doit incinérer du *graphite naturel*, du *charbon de cornues à gaz*, etc., il est plus avantageux de brûler la matière dans un courant d'oxygène. Sur une grille à gaz munie d'une gouttière en tôle qui est garnie d'une toile d'amiante aussi mince que possible, on place

---

(1) *Jahresbericht über chem. Technologie*, 1888, p. 15.

un tube de verre peu fusible et suffisamment gros, long de 30 à 40 centimètres environ et étiré en pointe à l'une de ses extrémités. Dans ce tube on introduit une nacelle en platine contenant la substance en poudre pesée. Pour que la nacelle ne puisse pas s'accrocher au verre, on la fait reposer sur une feuille de platine mince, ce qui permet toujours de la retirer sans secousses. Le tube étant chauffé dans la partie où se trouve la nacelle, on y fait passer un courant d'oxygène assez lent pour produire une combustion tranquille et éviter des déflagrations vives qui pourraient projeter de la matière hors de la nacelle.

Avant et après l'opération, la nacelle est pesée dans un tube de verre bouché à l'émeri et muni d'un arrêt qui



Fig. 11.

l'empêche de rouler sur le plateau de la balance (fig. 11).

Si besoin en est, l'analyse du résidu composant les cendres sera effectuée par les méthodes habituelles. Pour l'appréciation des résultats, on se rappellera que :

1° Les combinaisons qui constituent le mélange résiduel ne représentent pas les éléments minéraux dans l'état où ils se trouvaient dans la substance primitive et que, par suite, le poids des cendres ne représente pas exactement le poids des matières minérales dans le combustible intact ;

2° Que le taux et la composition des cendres d'une même substance peuvent varier avec les conditions dans lesquelles l'incinération a été faite (température, durée, etc.), par suite de la volatilisation de certains éléments et des actions que l'oxygène de l'air et les substances en présence peuvent exercer les unes sur les autres dans le résidu.

*Essai pour coke et portion volatile.* — Cet essai, usité dans beaucoup d'établissements, sert pour établir

certaines classifications et surtout pour étudier la manière dont une houille se comporte sous l'action de la chaleur ; il peut faire voir la nature et la quantité de coke que l'on obtiendra. On remarquera que la quantité de coke obtenue dans des essais bien faits est toujours un peu supérieure au rendement effectif des opérations industrielles effectuées en grand.

On donne quelquefois au résidu obtenu le nom de *carbone fixe* ; il importe de ne pas le confondre avec le *carbone total* dont une partie est contenue dans les produits volatils dégagés pendant le chauffage. La dénomination de carbone fixe n'est d'ailleurs exacte que si l'on retranche du résidu les éléments minéraux du combustible primitif ; en outre, il n'est pas rigoureux de retrancher du poids de ce résidu celui des cendres obtenu dans une autre expérience, comme on le fait ordinairement, car il est possible et même probable que le coke et les cendres ne contiennent pas les composés minéraux dans le même état.

Il existe différentes manières d'opérer.

*Dans un creuset de platine.* — Comme il est nécessaire de chauffer rapidement et à une température élevée, de produire une distillation complète et d'éviter l'accès de l'air, il faut observer certaines précautions et se placer toujours dans les mêmes conditions pour obtenir des résultats concordants (Muck).

On choisit un creuset de platine de 3 centimètres de hauteur, muni d'un couvercle à bouton s'y adaptant à frottement doux et, après l'avoir taré, on y pèse 1 gramme de matière pulvérisée. Pour chauffer uniformément tout le tour du creuset, celui-ci est placé sur un triangle en fil de platine mince dont la conductibilité est négligeable, et de manière que le fond se trouve à 3 centimètres au-dessus d'un bon brûleur donnant une flamme de 18 à 20 centimètres au moins de hauteur. Il est bon d'entourer la

flamme d'une cheminée en tôle afin d'éviter les courants d'air. Le bec allumé est placé sous le creuset qu'il entoure immédiatement de toute sa flamme. Après peu d'instants, les gaz qui se dégagent produisent entre le creuset et le couvercle une flamme éclairante qui se raccourcit petit à petit et qui disparaîtrait totalement. On chauffe jusqu'au moment où cette flamme a presque complètement disparu ; on enlève alors le brûleur et l'on place le creuset sous un siccateur où on le laisse refroidir.

Il arrive souvent que le couvercle est recouvert, même en dehors, de noir de fumée ; il faut le chauffer au rouge pour brûler ce charbon, laisser refroidir, puis seulement peser le résidu.

Après l'opération, on examine le coke pour constater son état physique et en tirer les renseignements que celui-ci peut fournir.

*Remarque.* — Lorsque l'essai porte sur des charbons très riches en matières volatiles, le dégagement gazeux est quelquefois assez brusque et suffisamment abondant pour soulever le couvercle et même pour projeter au dehors une certaine quantité de matière. En pareil cas, il faut employer moins de 1 gramme de combustible, mais en réduisant le poids le moins possible.

La durée de cet essai est très courte, les résultats ne sont concordants que si l'on y donne les soins nécessaires et si l'on a acquis une certaine habitude.

Dans la plupart des établissements industriels on a coutume d'opérer sur des poids plus forts de matière (de 5 à 200 grammes), en chauffant dans des creusets en porcelaine ou en terre réfractaire.

*Essai au moufle.* — Dans un creuset en porcelaine taré, de dimensions convenables, on introduit 5 à 10 grammes de charbon et, après avoir placé le couvercle, on chauffe



progressivement au rouge dans un moufle jusqu'à ce que tout dégagement de gaz combustible ait cessé par le joint du couvercle (quelquefois le chauffage est prolongé pendant une durée déterminée, quatre heures par exemple). Après refroidissement, le résidu est pesé et examiné.

*Essai au four à vent.* — Ces fours peuvent être construits de façon à recevoir en même temps un plus ou

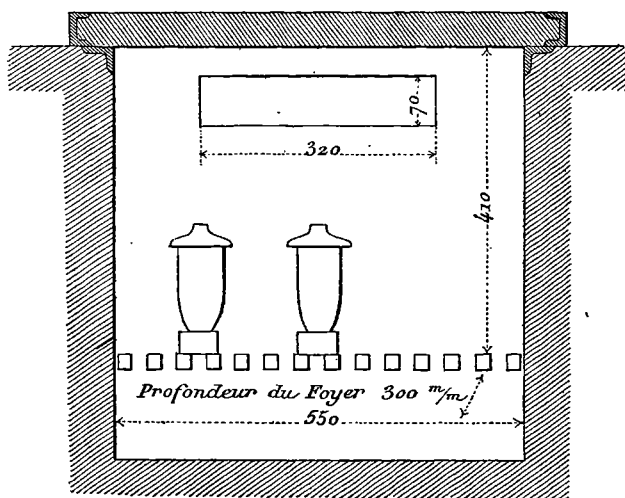


Fig. 12.

moins grand nombre d'essais. Celui dont les dimensions sont indiquées sur la figure 12, est en usage au laboratoire des usines du Creusot; il peut chauffer simultanément 6 creusets de Paris n° 12, dont chacun est chargé de 200 grammes de charbon.

Pour faire une opération, les creusets étant disposés dans le four, on jette sur la grille un peu de charbon de bois incandescent, puis on remplit de petit coke jusqu'au-dessus des couvercles. On ferme le four et on laisse brûler sans recharger. Quand le four est suffisamment refroidi,

on retire les creusets, on achève de laisser refroidir à l'air et l'on pèse le coke obtenu.

Dans ces procédés, l'accès de l'air n'est pas totalement évité pendant le chauffage ni pendant le refroidissement. *Galloway*, de Dublin, a proposé une manière d'opérer qui soustrait complètement le combustible à l'action de l'oxygène avant le refroidissement, tout en restant conforme aux procédés de fabrication du gaz et du coke.

Un creuset de porcelaine reçoit environ 32<sup>gr</sup>,5 de combustible en poudre qui ne doivent le remplir qu'à moitié. Sur le fond d'un autre creuset en terre réfractaire suffisamment grand, on dispose une couche de charbon de bois au-dessus de laquelle on place le creuset en porcelaine muni d'un bon couvercle. On remplit l'espace autour et au-dessus du creuset de porcelaine avec des petits morceaux de charbon de bois débarrassés de toute poussière par criblage et l'on recouvre finalement le creuset d'argile d'un couvercle. Le charbon de bois sert à deux fins, il maintient le creuset de porcelaine en position et, ce qui est plus important, il empêche l'oxygène de l'air d'arriver jusqu'à l'échantillon. Le creuset de terre est ensuite placé dans un fourneau où on le recouvre entièrement de coke ; on l'y maintient à une chaleur rouge pendant une heure. A l'expiration de ce temps, on le retire du feu et on laisse tranquillement refroidir sans rien déranger. Lorsque tout est complètement froid, on enlève le couvercle extérieur ainsi que le charbon de bois qui recouvre le creuset de porcelaine ; on soulève celui-ci, on en détache avec soin les fragments qui adhèrent à la surface et on le pèse avec son contenu. Le poids ainsi obtenu, diminué du poids du creuset vide, donne le poids du coke, il ne reste plus qu'à calculer le rendement pour 100.

Après l'expérience, le creuset de porcelaine est tout à fait noir, mais son poids n'a pas changé d'une manière

appréciable, les résultats de l'opération n'en sont pas moins exacts pour cela (1).

Lorsque la quantité de coke pour 100 est déterminée, on calcule par différence la portion volatile.

IV. — Analyses élémentaires.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

Ce dosage est effectué suivant les procédés habituels de l'analyse organique élémentaire. Si l'on n'a qu'un petit nombre de combustions à faire, on pourra les exécuter en mélangeant le combustible avec l'oxyde de cuivre, comme cela se pratique ordinairement ; dans le cas où il faudrait en faire un certain nombre de suite, il serait plus avantageux de placer la substance dans une nacelle de Saxe de 70 millimètres de longueur et de 7 à 8 millimètres de largeur. Cette méthode est d'ailleurs toujours commode.

*Tube.* — On choisit un tube en verre peu fusible pouvant recevoir la nacelle, de 1 mètre de longueur et dont les extrémités ouvertes ont été bordées au chalumeau. Pour analyser des houilles et, en général, pour tous les combustibles naturels contenant de l'azote et du soufre en proportions appréciables, le tube est monté comme l'indique la figure 13.

A 4 ou 5 centimètres de l'extrémité, en *a*, sur une longueur de 12 centimètres, on place de la tournure fine d'argent pur, ou mieux de la pierre ponce granulée et argentée, obtenue en imprégnant

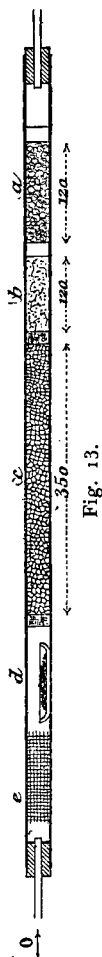


Fig. 13.

(1) *The Engineering and Mining Journal*, 1882. — *Monit. Scient. du D<sup>r</sup> Quesneville*, 1882, p. 907.

de la pierre ponce avec une solution de nitrate d'argent et calcinant après dessiccation. Un petit tampon d'amiante calciné sépare l'argent d'une couche de 12 centimètres de chromate de plomb fondu et concassé en petits morceaux, ou bien de pierre ponce qui a été agitée avec du chromate de plomb pulvérisé. Après, vient une spirale de toile de cuivre de 2 centimètres environ de longueur, puis une couche d'oxyde noir de cuivre en grains retenue en arrière par une nouvelle spirale de toile de cuivre semblable à la précédente ; ces deux spirales, oxydées dans le cours de l'opération, formeront, avec l'oxyde en grains intermédiaire, une longueur de 35 centimètres.

La nacelle contenant la substance pesée suit la couche d'oxyde de cuivre et, derrière elle, on introduit une spirale de toile de cuivre oxydée, ayant une longueur de 15 centimètres environ. Le tube est placé sur une rigole en tôle garnie de toile d'amiante mince ou, à défaut, de filaments d'amiante disposés en couche uniforme.

*Appareils à absorption.* — Pour recueillir l'eau dégagée, on se sert d'un petit tube en U dont les branches

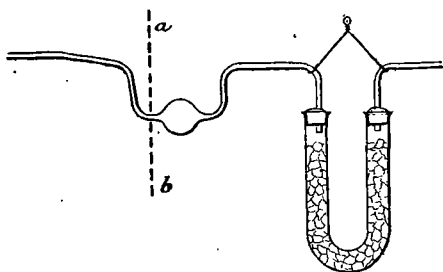


Fig. 14.

ont 8 à 10 centimètres de long (fig. 14). Il est garni de pierre ponce granulée, calcinée après avoir été humectée avec de l'acide sulfurique concentré, puis imbibée à fond d'acide sulfurique concentré et

pur. Ce tube est relié au tube à combustion par un tube étroit, coudé comme l'indique la figure 14 et muni d'une petite boule soufflée dans laquelle se réunira la majeure partie de l'eau condensée, surtout si l'on a soin de pro-

téger la boule contre le rayonnement de la grille par un écran placé en *ab*. Après chaque analyse, il est facile de vider l'eau qui est dans la petite boule, de sorte que le tube en U peut servir pour quatre ou cinq opérations sans être changé.

Les tubes sont fixés dans les branches du tube en U au moyen de bouchons en liège recouverts d'une couche de mastic Golaz bien fondu; cette fermeture est préférable aux bouchons de caoutchouc qui donnent trop de poids aux tubes. Pour obtenir, en pareil cas, des fermetures bien étanches, il faut enfoncer le bouchon à 3 millimètres environ au-dessous du bord du tube et fondre par-dessus du mastic jusqu'à ce que celui-ci soit bien liquide et mouille le verre (fig. 15). Après refroidissement, la surface du mastic sera exempte de bulles et concave, la chute d'aucune parcelle ne sera à craindre. Pour la fusion, on se sert le plus avantageusement d'une petite flamme de gaz de 12 à 15 millimètres de longueur, brûlant à l'extrémité d'un tube de verre effilé et coudé à angle droit, ou d'un chalumeau d'orfèvre. Il est inutile de mettre beaucoup de mastic, une assez faible couche suffit, pourvu qu'elle soit bien appliquée (1).

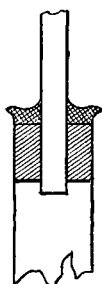


Fig. 15.

(1) Préparation du mastic :

Faire fondre :	<table border="0"> <tr> <td>Colophane.</td> <td>1<sup>kg</sup>,250</td> <td rowspan="3">} Chauffer doucement et remuer continuellement.</td> </tr> <tr> <td>Cire jaune.</td> <td>0<sup>kg</sup>,250</td> </tr> <tr> <td>Stéarine.</td> <td>0<sup>kg</sup>,050</td> </tr> </table>	Colophane.	1 <sup>kg</sup> ,250	} Chauffer doucement et remuer continuellement.	Cire jaune.	0 <sup>kg</sup> ,250	Stéarine.	0 <sup>kg</sup> ,050
Colophane.	1 <sup>kg</sup> ,250	} Chauffer doucement et remuer continuellement.						
Cire jaune.	0 <sup>kg</sup> ,250							
Stéarine.	0 <sup>kg</sup> ,050							

Mélanger séparément et ajouter :

Ocre rouge . . . . .	0 <sup>kg</sup> ,400
Blanc d'Espagne bien fin . . . . .	0 <sup>kg</sup> ,450

Ne pas laisser fumer en chauffant, puis ajouter :

Gomme laque en feuilles . . . . .	0 <sup>kg</sup> ,350
Poix résine. . . . .	0 <sup>kg</sup> ,150
Suif. . . . .	0 <sup>kg</sup> ,050

A la fin il se produit toujours un boursoufflement très fort qui tient à la

L'*acide carbonique* est retenu dans un tube à boules d'Alvergniat contenant une solution de potasse caustique faite dans la proportion de 15 à 16 grammes d'hydrate de potasse pour 10 grammes d'eau. En prenant la précaution de bien mélanger le liquide après une première opération, il peut servir une deuxième fois sans inconvénient, pourvu que la quantité d'acide carbonique ne soit pas trop considérable (1<sup>er</sup>, 5 environ en tout).

Enfin, pour retenir la *vapeur d'eau* entraînée du tube à boules par les gaz secs, il faut faire suivre celui-ci d'un petit tube en U de 6 à 7 centimètres dont la première branche est habituellement remplie de petits fragments de potasse caustique et la seconde de chaux sodée en petits grains. Si l'on veut une rigueur complète, on placera encore à la suite un tube semblable chargé de pierre ponce mélangée d'anhydride phosphorique.

Pour ces derniers tubes en U, il est commode d'employer des tubes portant des bouchons en verre rodés formant robinet.

*Marche de l'opération.* — Avant d'effectuer la combustion, il est nécessaire de sécher le tube à combustion et son contenu. Pour cela, tout étant en place, sauf la nacelle, on fixe à la partie antérieure un tube rempli de chlorure de calcium, tandis que l'autre extrémité est reliée avec une soufflerie quelconque dont le courant d'air sera soigneusement séché et privé d'acide carbonique. Le tube tout entier étant porté au rouge sombre, on y fait passer un courant lent d'air sec pour entraîner toute la vapeur d'eau et oxyder les spirales de toile de cuivre rouge. Après vingt minutes environ, on arrête le

---

présence de l'eau. Pour avoir un bon mastic, il faut qu'il soit absolument sec; pour y arriver, pendant que l'on chauffe très légèrement par le bas, chauffer directement par le haut avec un brûleur Bunsen. Laisser refroidir suffisamment et mouler en baguettes.

courant d'air et l'on éteint les becs situés en arrière de la couche d'oxyde de cuivre, tandis que l'on s'arrange de manière à porter au rouge la portion du tube *c* où se trouve l'oxyde de cuivre (fig. 13) et la partie *a* qui renferme l'argent métallique, la couche de chromate de plomb étant toujours maintenue au rouge faible pour éviter que le sel ne fonde.

Lorsque l'arrière du tube est suffisamment refroidi (vers 80 à 100°), on adapte à la place du tube à chlorure de calcium les appareils destinés à absorber les produits de la combustion, puis on retire la toile oxydée *e* en ayant soin de la placer sur une lame de verre, ou mieux sur une plaque de porcelaine bien propre, on introduit la nacelle contenant 2 à 3 décigrammes de combustible en poudre séché et exactement pesé, puis on met rapidement en place la toile oxydée. Dès que le tube est complet, on ferme l'extrémité postérieure avec un bon bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre étroit et l'on fait passer à travers l'appareil un courant lent d'oxygène purifié et séché venant d'un gazomètre. On rallume aussitôt les becs placés sous la toile oxydée *e*, sans échauffer encore la nacelle et, lorsque cette toile est suffisamment chaude, on commence à brûler la substance très lentement. Quand l'opération marche bien, la matière se consume progressivement, et l'on peut facilement se rendre compte du moment où tout est brûlé. Le tube est alors arrivé au rouge de *c* en *e*, il n'y a plus qu'à oxyder tout le cuivre réduit, après quoi l'on remplace le courant d'oxygène par le courant d'air sec purifié, pour balayer pendant vingt minutes environ tout ce qui peut rester dans le tube à combustion. Les appareils à absorption sont ensuite pesés.

Le poids de l'eau trouvée  $\times 0,1111$  donnera le poids de l'hydrogène et le poids d'acide carbonique  $\times 0,2727$  donnera celui du carbone.

*Remarques.* — Avant de peser un tube, il faut le laisser suspendu dans la cage de la balance pendant une dizaine de minutes.

Il n'est pas à recommander de repeser la nacelle après la combustion pour déterminer le poids des cendres. Souvent, en effet, une certaine quantité de celles-ci aura été projetée hors de la nacelle par suite de la décrépitation ou même de la déflagration de quelques grains de substance. Le poids des cendres est d'ailleurs toujours très faible et ne pourrait donner qu'un dosage peu précis ; il vaut donc mieux faire une opération séparée, comme il a été dit précédemment.

#### DOSAGE DE L'AZOTE

*Méthode de Kjeldahl*, telle qu'elle est pratiquée par Schilling (1).

On pèse environ 75 centigrammes de combustible en poudre fine que l'on introduit dans un petit ballon de 150 centimètres cubes de capacité avec 1 gramme d'oxyde jaune de mercure et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur. Le ballon, placé sur une toile métallique, de manière que son col soit incliné à 45° environ, est chauffé de façon à faire bouillir l'acide d'abord lentement, puis ensuite plus vivement. L'ébullition est habituellement tranquille, sans produire de mousse ni de projections (2).

Après quatre à six heures, le liquide est décoloré et limpide ; on le verse alors dans un ballon plus grand, de

(1) *Jahresb. über chem. Technolog. de Wagner*, 1887, p. 103.

(2) Il est facile d'imaginer un dispositif permettant de traiter simultanément un certain nombre de ces ballons, le tout étant placé sous une hotte munie d'un bon tirage pour entraîner l'acide sulfureux dégagé pendant l'attaque du charbon.



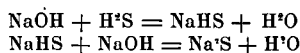
700 à 800 centimètres cubes environ, refroidi par un courant d'eau et l'on y sature l'excès d'acide sulfurique par une lessive concentrée de soude jusqu'à ce qu'il se forme un précipité jaune permanent. Il faut empêcher soigneusement toute élévation de température afin d'éviter les pertes d'ammoniaque. On précipite ensuite le mercure par 30 à 40 centimètres cubes d'une solution de sulfure de sodium jaune (1); on filtre un peu du liquide pour essayer s'il précipite encore par le sulfure, puis, la précipitation étant complète, on reverse cet essai dans le ballon et on remet encore 10 centimètres cubes de sulfure en excès.

Après avoir ajouté vivement 30 centimètres cubes de lessive de soude, on étend à 250 centimètres cubes à peu près et l'on adapte le ballon à l'appareil à distillation pour chasser l'ammoniaque et la recueillir dans un certain volume d'acide sulfurique titré. Pour éviter les soubresauts pendant l'ébullition, il est bon de mettre dans le ballon quelques petits morceaux de pierre ponce calcinée. On reconnaît que l'opération est terminée lorsque le liquide concentré commence à faire des soubresauts.

Pour effectuer la distillation de l'ammoniaque, tout appareil peut servir; mais pour de petites quantités d'ammoniaque, comme c'est précisément le cas dans l'espèce qui nous occupe, je recommanderai particulièrement l'appareil de M. Schlœsing comme étant peu fragile et permettant de ne faire passer dans l'acide titré qu'une quantité d'eau relativement faible. Cet appareil, utilisable dans tous les cas; est représenté ci-contre, figure 16. Il se compose d'un tube en étain fin enroulé en hélice,

---

(1) Pour préparer ce sulfure, saturer 500 centimètres cubes d'une solution concentrée de soude caustique par de l'hydrogène sulfuré, puis ajouter 500 centimètres cubes de la même solution.



ayant un diamètre intérieur de 8 à 10 millimètres environ. A l'extrémité supérieure de ce serpentín, est soudé un autre tube plus étroit, également en étain et disposé verticalement. Ce dernier est entouré jusqu'à 5 ou 6 centimètres de son extrémité libre d'un manchon en verre dans lequel on peut faire circuler un courant d'eau froide.

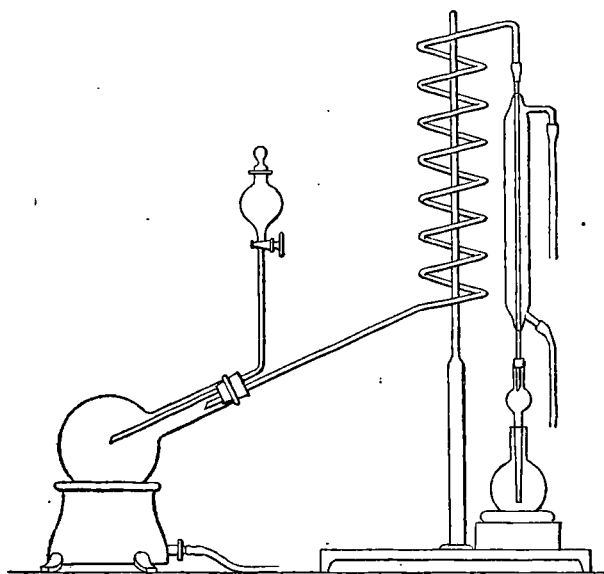


Fig. 16.

Le tout est porté par un support en fer de forme convenable.

Le ballon contenant le liquide ammoniacal est adapté à l'extrémité inférieure du gros serpentín au moyen d'un bon bouchon en caoutchouc à travers le second trou duquel passe le tube d'un petit entonnoir à robinet coudé de façon que la boule soit verticale. Lorsque le ballon est en place, on ajuste au tube refroidi vertical un tube de verre de 25 centimètres environ de longueur et por-

tant une boule de 3 à 4 centimètres de diamètre. L'extrémité inférieure de ce tube plonge dans un petit ballon contenant l'acide sulfurique titré. Maintenant seulement, on verse par le petit entonnoir à robinet la lessive de soude nécessaire pour déplacer l'ammoniaque, on rince l'entonnoir avec un peu d'eau et, le robinet étant bien fermé et surmonté de quelques centimètres cubes d'eau pour l'empêcher de trop s'échauffer, on procède à la distillation. Cette manière d'opérer évite toute perte d'ammoniaque, elle est surtout utile lorsque la quantité d'ammoniaque est un peu forte. Dans ce dernier cas même, le tube effilé plongeant dans l'acide laisse souvent échapper un peu d'ammoniaque ; il est bon de le fixer dans le col d'un appareil de Frésenius (fig. 17) au fond duquel on a mis la quantité d'acide titré nécessaire et en s'arrangeant de manière que l'extrémité du tube se trouve à 1 centimètre environ au-dessus de la surface du liquide. On évite ainsi à la fois les absorptions et les pertes d'ammoniaque, les gaz devant barboter dans une colonne de liquide assez notable avant de se dégager dans l'atmosphère.

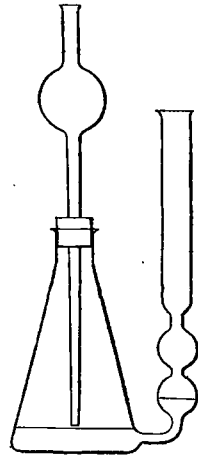


Fig. 17.

A propos de ce dosage, je ferai une observation générale, du reste, pour toutes les analyses volumétriques. C'est au sujet de la concentration des liqueurs titrées à employer. Il est mauvais d'utiliser la même liqueur acide pour tous les usages quels qu'ils soient ; on doit toujours s'arranger de façon que la concentration de la liqueur soit en rapport avec la quantité de corps à doser. De cette manière les erreurs commises dans la mesure des volumes employés ne peuvent pas introduire dans le calcul une

erreur relative considérable, comme cela aurait lieu avec des liqueurs notablement plus concentrées.

Pour le dosage de l'azote dans les combustibles, on pourra se servir habituellement d'une liqueur sulfurique  $\frac{N}{8}$ , c'est-à-dire telle que  $1000 \text{ cc} = 12^{\text{gr}}, 250 \text{ H}^2 \text{SO}_4$ . —  $1 \text{ cc}$  de cette liqueur  $= 0^{\text{gr}}, 00350$  d'azote. Donc 10 centimètres cubes de cet acide suffisent pour l'essai de 75 centigrammes environ d'une matière contenant 4 p. 100 d'azote.

Comme liqueur alcaline destinée à mesurer la quantité d'acide non neutralisé par l'ammoniaque de l'essai, il est commode de se servir d'une solution d'ammoniaque pure correspondant volume à volume à la solution acide précédente. Cette liqueur garde son titre très longtemps, pourvu que l'on ait soin de la conserver au frais. Une goutte d'orangé III de Poirier (héliantine) en solution aqueuse au  $1/200$  suffit pour indiquer nettement le moment de la neutralisation, si le volume du liquide n'est pas trop considérable.

Pour l'analyse de substances contenant plus de 4 p. 100 d'azote, on peut faire usage de liqueurs deux fois plus fortes.

La méthode de Kjeldahl donne de bons résultats, son exécution est de plus très facile.

Le procédé de *Will et Warrentrapp* n'est pas à recommander pour l'analyse des combustibles. Plusieurs auteurs, entre autres S. Schmitz (1), ont constaté qu'il fournit des résultats trop faibles pour les houilles et les cokes. Il n'est d'ailleurs guère plus rapide que le précédent, car souvent l'acide sulfurique qui reçoit l'ammoniaque est coloré ou mélangé de goudrons à tel point qu'il faut redistiller l'ammoniaque avant de procéder au titrage final.

Je ne crois pas utile non plus de décrire ici le procédé de *Dumas* pour le dosage de l'azote en volume. Quoique

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1886, p. 47.

rigoureux et général, il est d'une exécution assez délicate, ne permet de faire qu'une opération à la fois et n'offre aucun avantage pour des matières pauvres en azote et ne dégagant, par suite, qu'un faible volume de ce gaz, ce qui expose à des erreurs de lecture relativement importantes.

#### DOSAGE DU SOUFRE

A. — Par transformation du soufre en acide sulfurique que l'on pèse sous forme de sulfate de baryte.

*Voie sèche.* — *Méthode d'Eschka, modifiée par Frésenius.* — On pèse 50 centigrammes à 1 gramme de la matière en poudre très fine et on l'incorpore intimement à une fois et demie son poids d'un mélange formé de 2 parties de magnésie bien calcinée et d'une partie de carbonate de sodium sec. Pour cela, on introduira d'abord la quantité nécessaire du mélange dans un creuset de platine de 50 millimètres environ de hauteur, par-dessus on mettra le combustible exactement pesé, puis l'on remuera le tout avec un gros fil de platine rigide jusqu'à ce que la teinte de la masse soit bien uniformément grise et ne présente plus de veines plus foncées. (Il faudra toujours avoir soin de s'assurer préalablement que les deux réactifs sont exempts de soufre.)

Le creuset découvert est ensuite placé sur un triangle en l'inclinant, et chauffé doucement en ne portant au rouge que le fond. Pendant l'opération, il est nécessaire de remuer souvent le mélange au moyen du gros fil de platine, afin que tout soit uniformément chauffé. L'attaque dure une heure à peu près; elle est terminée lorsque la masse tout entière est devenue brunâtre, rougeâtre, jaune ou même blanche, suivant la couleur des cendres du combustible analysé.

Après refroidissement, la matière est reprise par de l'eau chaude; le liquide renferme le soufre sous forme de sulfate, de sulfite et même de sulfure. (Si dans le résidu on trouvait encore des grains noirs de matière organique, il faudrait recueillir le résidu, le laver et le retraiter par le mélange alcalin comme il est dit précédemment.) Si tout a été bien attaqué, on ajoute de l'eau bromée jusqu'à teinte jaune, on fait bouillir pour transformer tous les composés du soufre en sulfates, on décante sur un filtre et on lave à l'eau chaude.

Le liquide filtré est acidulé avec de l'acide chlorhydrique, ce qui met ordinairement du brome en liberté, on fait bouillir doucement jusqu'à décoloration complète, puis on précipite par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryum est recueilli et pesé avec les précautions habituelles.

Si le gaz d'éclairage dont on dispose est trop sulfureux, il pourrait augmenter un peu les résultats et il serait prudent de le purifier ou bien de chauffer le creuset sur une lampe à alcool.

Cette méthode donne de très bons résultats si l'attaque est faite avec soin.

Pour gagner du temps en faisant un grand nombre d'opérations à la fois, on réalise souvent l'oxydation d'une autre manière. Dans une capsule en porcelaine à fond plat, on mélange 1 gramme du combustible en poudre fine avec 12 grammes d'un mélange équimoléculaire de carbonates de potassium et de sodium, plus 8 grammes d'azotate de sodium pur. La capsule est chauffée progressivement au moufle, jusqu'à ce que la combustion soit complète. On reprend ensuite par de l'eau et de l'acide azotique, on évapore à sec, puis on humecte avec de l'acide chlorhydrique et, après avoir ajouté de l'eau, on filtre pour séparer la silice insoluble. La liqueur filtrée est enfin précipitée par le chlorure de baryum,

Ce procédé donne toujours des résultats trop faibles, une petite portion du soufre pouvant se perdre pendant le chauffage au moufle.

*Voie humide. — Méthode de Stein (Fischer).* — Le combustible en poudre fine est mis à bouillir avec du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, dans un ballon dont le col est incliné, jusqu'à ce que l'oxydation soit complète. Lorsque ce résultat est atteint, la liqueur est transvasée dans une capsule en porcelaine pour évaporer la majeure partie des acides au bain-marie; on reprend ensuite par de l'eau, on filtre, puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Cette manière d'opérer est d'un usage moins fréquent que les attaques par voie sèche.

Pour tous ces procédés, le poids de sulfate de baryum  $\times 0,13734$  donne le poids de soufre contenu dans l'essai.

*B.* — Par transformation du soufre en hydrogène sulfuré que l'on absorbe dans la solution d'un sel d'argent.

*Procédé Rollet.* — Le combustible pesé dans une nacelle de platine est introduit dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; il y est soumis à l'action d'un courant gazeux formé de 3 volumes d'hydrogène + 1 volume d'acide carbonique. Le carbone brûle et le soufre se transforme en hydrogène sulfuré. Le mélange gazeux sortant du tube est dirigé dans une solution d'azotate d'argent. Les détails de ce procédé seront exposés complètement à propos du dosage du soufre dans les fers, fontes et aciers, je ne crois pas utile d'y insister ici. (Voir page 244.)

#### DOSAGE DU PHOSPHORE

*Procédé rigoureux.* — Le dosage du phosphore se fait le plus commodément et aussi le plus exactement dans

les cendres du combustible, les pertes de cet élément n'étant pas à craindre pendant l'incinération. Cela est d'ailleurs doublement avantageux parce que l'opération se fait avec une substance exempte de matière organique et contenant une proportion relativement forte de l'élément à doser dans le poids de matière sur lequel on pourra opérer. On commencera donc par incinérer au moufle, dans une capsule ou une boîte en feuille de platine, une quantité suffisante du combustible pour avoir environ 2 grammes de cendres. Ces cendres pouvant être hygroscopiques, elles seront introduites encore chaudes dans un tube bouché où elles se refroidiront complètement. On en prélèvera 1<sup>er</sup>,5 à peu près, en faisant la pesée par différence. (Voir page 3.)

La matière pesée est mise à digérer dans une capsule de porcelaine recouverte d'un grand verre de montre avec de l'acide chlorhydrique fumant, à la température du bain-marie. Lorsque l'on juge que l'attaque est complète, on enlève le verre de montre pour évaporer le liquide à siccité de manière à rendre insoluble la silice que l'acide chlorhydrique a pu mettre en liberté. Après avoir humecté le résidu sec avec de l'acide chlorhydrique concentré, on ajoute de l'eau après dix minutes de repos, ou chauffe un peu, puis on filtre dans une autre capsule. Cette solution chlorhydrique doit être transformée en solution azotique. Pour cela il est nécessaire de l'évaporer une ou deux fois presque à sec, en ajoutant chaque fois quelques centimètres cubes d'acide azotique. Quand presque tout l'acide chlorhydrique est détruit, on reprend par de l'acide azotique et de l'eau et l'on transvase le liquide, qui ne doit pas être trop dilué, dans un gobelet en verre où l'on ajoute un grand excès de solution de molybdate d'ammoniaque. (Procédé de Sonnenschein.) Le vase couvert est ensuite abandonné pendant douze heures environ dans un endroit où la température est douce.



Après s'être assuré que la liqueur claire ne précipite plus par une nouvelle addition de réactif molybdique, on décante sur un petit filtre et on lave le précipité jaune resté dans le gobelet, avec un liquide formé de 100 parties de liqueur molybdique, 20 parties d'acide azotique de densité 1,2 et 80 parties d'eau; ou encore plus économiquement, avec une solution de 10 parties d'azotate d'ammoniaque dans 100 parties d'eau avec 5 parties d'acide azotique. Les liquides sont chaque fois décantés sur le même petit filtre et le lavage n'est considéré comme achevé que lorsque la liqueur filtrée ne se trouble plus par addition d'un excès d'ammoniaque.

Le précipité jaune est ensuite dissous dans le moins possible d'ammoniaque et cette dissolution ammoniacale est passée sur le petit filtre afin de dissoudre les parcelles de phospho-molybdate qui s'y trouvent. Le gobelet et le filtre sont encore lavés avec un mélange de 3 parties d'ammoniaque et 1 partie d'eau que l'on réunit au premier liquide. Dans cette liqueur alcaline on verse de l'acide chlorhydrique goutte à goutte, en remuant bien chaque fois, jusqu'à ce que le précipité jaune qui reparait ne se dissolve plus tout de suite mais avec une certaine lenteur, puis on précipite avec la mixture magnésienne en ayant soin de ne pas employer celle-ci en trop grand excès; après quelque temps, on ajoute encore au mélange une certaine quantité d'ammoniaque. Le gobelet couvert est abandonné pendant douze heures sans chauffer. Après ce repos, on décante le liquide sur un filtre en le faisant écouler du vase aussi complètement que possible, puis on lave le précipité dans le gobelet avec une petite quantité d'un mélange de 3 parties d'eau avec 1 partie d'ammoniaque et on le fait passer sur le filtre avec le liquide. Le lavage sera enfin achevé sur le filtre avec le même liquide ammoniacal jusqu'à ce que la liqueur filtrée, acidulée avec de l'acide azotique, ne trouble plus avec le

nitrate d'argent. Il est important pour tous ces lavages de laisser toujours égoutter le filtre aussi complètement que possible de façon à employer la moindre quantité d'eau ammoniacale pour le lavage, car la solubilité du phosphate ammoniac-magnésien ne reste pas négligeable pour une grande quantité de liquide.

Après dessiccation complète, on met le précipité dans un creuset de platine taré que l'on couvre. Le filtre débarrassé aussi complètement que possible du précipité est incinéré sur un fil de platine, les cendres sont ajoutées dans le creuset qui renferme déjà le précipité, puis on chauffe le tout d'abord doucement, et à la fin au rouge vif pendant quelques minutes. La chaleur d'un bec de gaz ne suffit pas pour chasser les dernières traces d'eau et d'ammoniaque, il faut achever l'opération sur un chalumeau alimenté par une soufflerie ou dans une enceinte à température équivalente. Après refroidissement sous le siccatteur, on pèse. Lorsque la quantité de pyrophosphate de magnésie est un peu considérable, il est bon de chauffer une seconde fois au rouge vif et de s'assurer par une nouvelle pesée que l'on était arrivé au terme de la décomposition.

Pour gagner un peu de temps, on introduit quelquefois le filtre avec le précipité lavé, encore humide mais bien égoutté, dans le creuset de platine taré; on chauffe avec précaution pour sécher la matière et pour carboniser le filtre très lentement. La meilleure manière d'éviter les crachements est de placer la lampe de façon à chauffer doucement le creuset par les parois latérales et non par le fond, puis on incinère complètement en maintenant le creuset à moitié couvert. Si l'on n'est pas trop pressé, la première manière d'opérer est préférable.

Il arrive quelquefois que le pyrophosphate n'est pas tout à fait blanc; il faut alors l'humecter avec une goutte

d'acide azotique, évaporer avec précaution et calciner encore une fois avant de peser.

Le poids du phosphore est obtenu en multipliant le poids du pyrophosphate par 0,27928.

*Préparation de la solution molybdique.* — Dissoudre 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans un litre d'eau distillée; verser cette solution dans un litre d'acide nitrique de densité 1,2. (Grandeau, *Analyse des matières agricoles*, p. 313.)

MIXTURE MAGNÉSIENNE :

Dissoudre : 110 gr. de chlorure de magnésium cristallisé.  
 et 140 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque  
 dans 700 gr. d'eau distillée  
 et ajouter 300 gr. d'ammoniaque de densité 0,91.

Pour des analyses plus rapides mais moins rigoureuses, on pèse souvent directement le précipité jaune. Après l'avoir lavé et fait passer sur un petit filtre avec une solution de 15 à 20 parties de nitrate d'ammoniaque dans 10 parties d'eau additionnée au début d'un peu d'acide azotique, on perce le filtre et l'on fait tomber le précipité à l'aide d'une pissette à pointe très fine, dans un petit creuset de porcelaine ou dans une petite capsule à fond plat. La petite quantité de sel jaune restée attachée au filtre est dissoute en humectant le papier avec quelques gouttes d'ammoniaque étendue et en lavant ensuite avec un peu d'eau que l'on fait tomber dans le vase qui renferme déjà la portion principale. Après avoir évaporé le liquide, on chauffe le résidu vers 150 à 200° pour chasser ce qui reste d'eau et l'azotate d'ammoniaque, on laisse refroidir au-dessus de l'acide sulfurique sous une cloche, puis l'on pèse.

Le précipité renferme 3,794 p. 100 de  $P^2O^5$ , soit 1,657 p. 100 de phosphore.

L'infériorité de cette manière de faire provient de ce que la composition du phosphomolybdate n'est pas absolument constante, mais peut varier un peu avec les circonstances qui ont accompagné sa précipitation. Si l'on opère bien, l'erreur est d'ailleurs faible, le sel jaune ne renfermant qu'une petite quantité de phosphore.

**Oxygène.** — L'oxygène est déterminé par différence en faisant la somme de tout ce que l'on a dosé : cendres, carbone, hydrogène, etc., puis en retranchant cette somme de 100. Le nombre obtenu ne peut pas être considéré comme bien rigoureux, puisqu'il subit l'influence des erreurs commises dans tous les autres dosages.

Souvent aussi, on ne dose pas spécialement l'azote dans les combustibles, lorsque ce dosage ne présente pas un intérêt particulier. La différence de la somme des éléments dosés avec 100 est alors considérée comme représentant l'oxygène et l'azote et indiquée  $O + Az$ .

**Pouvoir calorifique.** — Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par *un gramme* de la substance, la combustion étant totale, c'est-à-dire, les produits de cette combustion n'étant plus capables de se combiner à une nouvelle quantité d'oxygène ( $H^2O$  et  $CO^2$ ).

Le pouvoir calorifique s'exprime le plus souvent en *calories*, c'est-à-dire en nombres dont chaque unité représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un kilogramme d'eau.

Souvent on rapporte la chaleur de combustion à la matière organique supposée sèche et exempte de cendres, en admettant implicitement que ces matières minérales n'interviennent en aucune façon dans la production de la chaleur

Les procédés employés pour la détermination du pouvoir calorifique dont il sera question ici sont :

- 1° Le calcul basé sur la composition élémentaire, d'après la règle de Dulong ;
- 2° Le procédé Berthier et autres analogues ;
- 3° Les opérations calorimétriques ;
- 4° Les essais de vaporisation effectués à l'aide d'une chaudière à vapeur.

*Calcul du pouvoir calorifique basé sur la composition élémentaire d'après la règle de Dulong.* — Pour ce calcul, on tient compte habituellement du *carbone*, de l'*hydrogène* et de l'*oxygène*; quelquefois aussi du soufre. On admet comme base du calcul l'hypothèse suivante : « Pendant la combustion, l'oxygène du combustible est éliminé sous forme d'eau avec la quantité correspondante d'hydrogène, et les éléments de cette eau ne participent pas à la production de la chaleur. » On appelle *hydrogène disponible* la quantité d'hydrogène qui est en plus de celle qui doit se combiner à l'oxygène pour faire de l'eau et qui seule doit être prise en considération par le calcul.

Cette convention hypothétique est souvent désignée sous le nom de *Règle de Dulong*.

Le pouvoir calorifique sera donc égal à la somme des chaleurs dégagées par chaque élément en brûlant, calculées comme si ces éléments étaient libres et en ne tenant compte, pour l'hydrogène, que de la portion appelée disponible.

En admettant que :

1 gramme d'hydrogène	dégage	34 500 calories,
1 gramme de carbone	—	8 080 —
1 gramme de soufre	—	2 162 —

erreur relative considérable, comme cela aurait lieu avec des liqueurs notablement plus concentrées.

Pour le dosage de l'azote dans les combustibles, on pourra se servir habituellement d'une liqueur sulfurique  $\frac{N}{8}$ , c'est-à-dire telle que  $1000 \text{ cc} = 12^{\text{gr}}, 250 \text{ H}^2 \text{SO}^4$ . —  $1 \text{ cc}$  de cette liqueur =  $0^{\text{gr}}, 00350$  d'azote. Donc 10 centimètres cubes de cet acide suffisent pour l'essai de 75 centigrammes environ d'une matière contenant 4 p. 100 d'azote.

Comme liqueur alcaline destinée à mesurer la quantité d'acide non neutralisé par l'ammoniaque de l'essai, il est commode de se servir d'une solution d'ammoniaque pure correspondant volume à volume à la solution acide précédente. Cette liqueur garde son titre très longtemps, pourvu que l'on ait soin de la conserver au frais. Une goutte d'orangé III de Poirier (héliantine) en solution aqueuse au  $1/200$  suffit pour indiquer nettement le moment de la neutralisation, si le volume du liquide n'est pas trop considérable.

Pour l'analyse de substances contenant plus de 4 p. 100 d'azote, on peut faire usage de liqueurs deux fois plus fortes.

La méthode de Kjeldahl donne de bons résultats, son exécution est de plus très facile.

Le procédé de *Will et Warrentrapp* n'est pas à recommander pour l'analyse des combustibles. Plusieurs auteurs, entre autres S. Schmitz (1), ont constaté qu'il fournit des résultats trop faibles pour les houilles et les cokes. Il n'est d'ailleurs guère plus rapide que le précédent, car souvent l'acide sulfurique qui reçoit l'ammoniaque est coloré ou mélangé de goudrons à tel point qu'il faut redistiller l'ammoniaque avant de procéder au titrage final.

Je ne crois pas utile non plus de décrire ici le procédé de *Dumas* pour le dosage de l'azote en volume. Quoique

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1886, p. 47.

rigoureux et général, il est d'une exécution assez délicate, ne permet de faire qu'une opération à la fois et n'offre aucun avantage pour des matières pauvres en azote et ne dégaugeant, par suite, qu'un faible volume de ce gaz, ce qui expose à des erreurs de lecture relativement importantes.

#### DOSAGE DU SOUFRE

A. — Par transformation du soufre en acide sulfurique que l'on pèse sous forme de sulfate de baryte.

*Voie sèche.* — *Méthode d'Eschka, modifiée par Frésenius.* — On pèse 50 centigrammes à 1 gramme de la matière en poudre très fine et on l'incorpore intimement à une fois et demie son poids d'un mélange formé de 2 parties de magnésie bien calcinée et d'une partie de carbonate de sodium sec. Pour cela, on introduira d'abord la quantité nécessaire du mélange dans un creuset de platine de 50 millimètres environ de hauteur, par-dessus on mettra le combustible exactement pesé, puis l'on remuera le tout avec un gros fil de platine rigide jusqu'à ce que la teinte de la masse soit bien uniformément grise et ne présente plus de veines plus foncées. (Il faudra toujours avoir soin de s'assurer préalablement que les deux réactifs sont exempts de soufre.)

Le creuset découvert est ensuite placé sur un triangle en l'inclinant, et chauffé doucement en ne portant au rouge que le fond. Pendant l'opération, il est nécessaire de remuer souvent le mélange au moyen du gros fil de platine, afin que tout soit uniformément chauffé. L'attaque dure une heure à peu près; elle est terminée lorsque la masse tout entière est devenue brunâtre, rougeâtre, jaune ou même blanche, suivant la couleur des cendres du combustible analysé.

Après refroidissement, la matière est reprise par de l'eau chaude; le liquide renferme le soufre sous forme de sulfate, de sulfite et même de sulfure. (Si dans le résidu on trouvait encore des grains noirs de matière organique, il faudrait recueillir le résidu, le laver et le retraiter par le mélange alcalin comme il est dit précédemment.) Si tout a été bien attaqué, on ajoute de l'eau bromée jusqu'à teinte jaune, on fait bouillir pour transformer tous les composés du soufre en sulfates, on décante sur un filtre et on lave à l'eau chaude.

Le liquide filtré est acidulé avec de l'acide chlorhydrique, ce qui met ordinairement du brome en liberté, on fait bouillir doucement jusqu'à décoloration complète, puis on précipite par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryum est recueilli et pesé avec les précautions habituelles.

Si le gaz d'éclairage dont on dispose est trop sulfureux, il pourrait augmenter un peu les résultats et il serait prudent de le purifier ou bien de chauffer le creuset sur une lampe à alcool.

Cette méthode donne de très bons résultats si l'attaque est faite avec soin.

Pour gagner du temps en faisant un grand nombre d'opérations à la fois, on réalise souvent l'oxydation d'une autre manière. Dans une capsule en porcelaine à fond plat, on mélange 1 gramme du combustible en poudre fine avec 12 grammes d'un mélange équimoléculaire de carbonates de potassium et de sodium, plus 8 grammes d'azotate de sodium pur. La capsule est chauffée progressivement au moufle, jusqu'à ce que la combustion soit complète. On reprend ensuite par de l'eau et de l'acide azotique, on évapore à sec, puis on humecte avec de l'acide chlorhydrique et, après avoir ajouté de l'eau, on filtre pour séparer la silice insoluble. La liqueur filtrée est enfin précipitée par le chlorure de baryum.



Ce procédé donne toujours des résultats trop faibles, une petite portion du soufre pouvant se perdre pendant le chauffage au moufle.

*Voie humide. — Méthode de Stein (Fischer).* — Le combustible en poudre fine est mis à bouillir avec du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, dans un ballon dont le col est incliné, jusqu'à ce que l'oxydation soit complète. Lorsque ce résultat est atteint, la liqueur est transvasée dans une capsule en porcelaine pour évaporer la majeure partie des acides au bain-marie; on reprend ensuite par de l'eau, on filtre, puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Cette manière d'opérer est d'un usage moins fréquent que les attaques par voie sèche.

Pour tous ces procédés, le poids de sulfate de baryum  $\times 0,13734$  donne le poids de soufre contenu dans l'essai.

*B.* — Par transformation du soufre en hydrogène sulfuré que l'on absorbe dans la solution d'un sel d'argent.

*Procédé Rollet.* — Le combustible pesé dans une nacelle de platine est introduit dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; il y est soumis à l'action d'un courant gazeux formé de 3 volumes d'hydrogène + 1 volume d'acide carbonique. Le carbone brûle et le soufre se transforme en hydrogène sulfuré. Le mélange gazeux sortant du tube est dirigé dans une solution d'azotate d'argent. Les détails de ce procédé seront exposés complètement à propos du dosage du soufre dans les fers, fontes et aciers, je ne crois pas utile d'y insister ici. (Voir page 244.)

#### DOSAGE DU PHOSPHORE

*Procédé rigoureux.* — Le dosage du phosphore se fait le plus commodément et aussi le plus exactement dans

les cendres du combustible, les pertes de cet élément n'étant pas à craindre pendant l'incinération. Cela est d'ailleurs doublement avantageux parce que l'opération se fait avec une substance exempte de matière organique et contenant une proportion relativement forte de l'élément à doser dans le poids de matière sur lequel on pourra opérer. On commencera donc par incinérer au moufle, dans une capsule ou une boîte en feuille de platine, une quantité suffisante du combustible pour avoir environ 2 grammes de cendres. Ces cendres pouvant être hygroscopiques, elles seront introduites encore chaudes dans un tube bouché où elles se refroidiront complètement. On en prélèvera 1<sup>er</sup>,5 à peu près, en faisant la pesée par différence. (Voir page 3.)

La matière pesée est mise à digérer dans une capsule de porcelaine recouverte d'un grand verre de montre avec de l'acide chlorhydrique fumant, à la température du bain-marie. Lorsque l'on juge que l'attaque est complète, on enlève le verre de montre pour évaporer le liquide à siccité de manière à rendre insoluble la silice que l'acide chlorhydrique a pu mettre en liberté. Après avoir humecté le résidu sec avec de l'acide chlorhydrique concentré, on ajoute de l'eau après dix minutes de repos, ou chauffe un peu, puis on filtre dans une autre capsule. Cette solution chlorhydrique doit être transformée en solution azotique. Pour cela il est nécessaire de l'évaporer une ou deux fois presque à sec, en ajoutant chaque fois quelques centimètres cubes d'acide azotique. Quand presque tout l'acide chlorhydrique est détruit, on reprend par de l'acide azotique et de l'eau et l'on transvase le liquide, qui ne doit pas être trop dilué, dans un gobelet en verre où l'on ajoute un grand excès de solution de molybdate d'ammoniaque. (Procédé de Sonnenschein.) Le vase couvert est ensuite abandonné pendant douze heures environ dans un endroit où la température est douce.

Après s'être assuré que la liqueur claire ne précipite plus par une nouvelle addition de réactif molybdique, on décante sur un petit filtre et on lave le précipité jaune resté dans le gobelet, avec un liquide formé de 100 parties de liqueur molybdique, 20 parties d'acide azotique de densité 1,2 et 80 parties d'eau; ou encore plus économiquement, avec une solution de 10 parties d'azotate d'ammoniaque dans 100 parties d'eau avec 5 parties d'acide azotique. Les liquides sont chaque fois décantés sur le même petit filtre et le lavage n'est considéré comme achevé que lorsque la liqueur filtrée ne se trouble plus par addition d'un excès d'ammoniaque.

Le précipité jaune est ensuite dissous dans le moins possible d'ammoniaque et cette dissolution ammoniacale est passée sur le petit filtre afin de dissoudre les parcelles de phospho-molybdate qui s'y trouvent. Le gobelet et le filtre sont encore lavés avec un mélange de 3 parties d'ammoniaque et 1 partie d'eau que l'on réunit au premier liquide. Dans cette liqueur alcaline on verse de l'acide chlorhydrique goutte à goutte, en remuant bien chaque fois, jusqu'à ce que le précipité jaune qui reparait ne se dissolve plus tout de suite mais avec une certaine lenteur, puis on précipite avec la mixture magnésienne en ayant soin de ne pas employer celle-ci en trop grand excès; après quelque temps, on ajoute encore au mélange une certaine quantité d'ammoniaque. Le gobelet couvert est abandonné pendant douze heures sans chauffer. Après ce repos, on décante le liquide sur un filtre en le faisant écouler du vase aussi complètement que possible, puis on lave le précipité dans le gobelet avec une petite quantité d'un mélange de 3 parties d'eau avec 1 partie d'ammoniaque et on le fait passer sur le filtre avec le liquide. Le lavage sera enfin achevé sur le filtre avec le même liquide ammoniacal jusqu'à ce que la liqueur filtrée, acidulée avec de l'acide azotique, ne trouble plus avec le

nitrate d'argent. Il est important pour tous ces lavages de laisser toujours égoutter le filtre aussi complètement que possible de façon à employer la moindre quantité d'eau ammoniacale pour le lavage, car la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien ne reste pas négligeable pour une grande quantité de liquide.

Après dessiccation complète, on met le précipité dans un creuset de platine taré que l'on couvre. Le filtre débarrassé aussi complètement que possible du précipité est incinéré sur un fil de platine, les cendres sont ajoutées dans le creuset qui renferme déjà le précipité, puis on chauffe le tout d'abord doucement, et à la fin au rouge vif pendant quelques minutes. La chaleur d'un bec de gaz ne suffit pas pour chasser les dernières traces d'eau et d'ammoniaque, il faut achever l'opération sur un chalumeau alimenté par une soufflerie ou dans une enceinte à température équivalente. Après refroidissement sous le siccateur, on pèse. Lorsque la quantité de pyrophosphate de magnésie est un peu considérable, il est bon de chauffer une seconde fois au rouge vif et de s'assurer par une nouvelle pesée que l'on était arrivé au terme de la décomposition.

Pour gagner un peu de temps, on introduit quelquefois le filtre avec le précipité lavé, encore humide mais bien égoutté, dans le creuset de platine taré; on chauffe avec précaution pour sécher la matière et pour carboniser le filtre très lentement. La meilleure manière d'éviter les crachements est de placer la lampe de façon à chauffer doucement le creuset par les parois latérales et non par le fond, puis on incinère complètement en maintenant le creuset à moitié couvert. Si l'on n'est pas trop pressé, la première manière d'opérer est préférable.

Il arrive quelquefois que le pyrophosphate n'est pas tout à fait blanc; il faut alors l'humecter avec une goutte

d'acide azotique, évaporer avec précaution et calciner encore une fois avant de peser.

Le poids du phosphore est obtenu en multipliant le poids du pyrophosphate par 0,27928.

*Préparation de la solution molybdique.* — Dissoudre 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans un litre d'eau distillée; verser cette solution dans un litre d'acide nitrique de densité 1,2. (Grandeau, *Analyse des matières agricoles*, p. 313.)

MIXTURE MAGNÉSIENNE :

Dissoudre : 110 gr. de chlorure de magnésium cristallisé.  
 et 140 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque  
 dans 700 gr. d'eau distillée  
 et ajouter 300 gr. d'ammoniaque de densité 0,91.

Pour des analyses plus rapides mais moins rigoureuses, on pèse souvent directement le précipité jaune. Après l'avoir lavé et fait passer sur un petit filtre avec une solution de 15 à 20 parties de nitrate d'ammoniaque dans 10 parties d'eau additionnée au début d'un peu d'acide azotique, on perce le filtre et l'on fait tomber le précipité à l'aide d'une pissette à pointe très fine, dans un petit creuset de porcelaine ou dans une petite capsule à fond plat. La petite quantité de sel jaune restée attachée au filtre est dissoute en humectant le papier avec quelques gouttes d'ammoniaque étendue et en lavant ensuite avec un peu d'eau que l'on fait tomber dans le vase qui renferme déjà la portion principale. Après avoir évaporé le liquide, on chauffe le résidu vers 150 à 200° pour chasser ce qui reste d'eau et l'azotate d'ammoniaque, on laisse refroidir au-dessus de l'acide sulfurique sous une cloche, puis l'on pèse.

Le précipité renferme 3,794 p. 100 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, soit 1,657 p. 100 de phosphore.

L'infériorité de cette manière de faire provient de ce que la composition du phosphomolybdate n'est pas absolument constante, mais peut varier un peu avec les circonstances qui ont accompagné sa précipitation. Si l'on opère bien, l'erreur est d'ailleurs faible, le sel jaune ne renfermant qu'une petite quantité de phosphore.

*Oxygène.* — L'oxygène est déterminé par différence en faisant la somme de tout ce que l'on a dosé : cendres, carbone, hydrogène, etc., puis en retranchant cette somme de 100. Le nombre obtenu ne peut pas être considéré comme bien rigoureux, puisqu'il subit l'influence des erreurs commises dans tous les autres dosages.

Souvent aussi, on ne dose pas spécialement l'azote dans les combustibles, lorsque ce dosage ne présente pas un intérêt particulier. La différence de la somme des éléments dosés avec 100 est alors considérée comme représentant l'oxygène et l'azote et indiquée  $O + Az$ .

*Pouvoir calorifique.* — Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par *un gramme* de la substance, la combustion étant totale, c'est-à-dire, les produits de cette combustion n'étant plus capables de se combiner à une nouvelle quantité d'oxygène ( $H^3O$  et  $CO^2$ ).

Le pouvoir calorifique s'exprime le plus souvent en *calories*, c'est-à-dire en nombres dont chaque unité représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un kilogramme d'eau.

Souvent on rapporte la chaleur de combustion à la matière organique supposée sèche et exempte de cendres, en admettant implicitement que ces matières minérales n'interviennent en aucune façon dans la production de la chaleur

Les procédés employés pour la détermination du pouvoir calorifique dont il sera question ici sont :

- 1° Le calcul basé sur la composition élémentaire, d'après la règle de Dulong ;
- 2° Le procédé Berthier et autres analogues ;
- 3° Les opérations calorimétriques ;
- 4° Les essais de vaporisation effectués à l'aide d'une chaudière à vapeur.

*Calcul du pouvoir calorifique basé sur la composition élémentaire d'après la règle de Dulong.* — Pour ce calcul, on tient compte habituellement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; quelquefois aussi du soufre. On admet comme base du calcul l'hypothèse suivante : « Pendant la combustion, l'oxygène du combustible est éliminé sous forme d'eau avec la quantité correspondante d'hydrogène, et les éléments de cette eau ne participent pas à la production de la chaleur. » On appelle *hydrogène disponible* la quantité d'hydrogène qui est en plus de celle qui doit se combiner à l'oxygène pour faire de l'eau et qui seule doit être prise en considération par le calcul.

Cette convention hypothétique est souvent désignée sous le nom de *Règle de Dulong*.

Le pouvoir calorifique sera donc égal à la somme des chaleurs dégagées par chaque élément en brûlant, calculées comme si ces éléments étaient libres et en ne tenant compte, pour l'hydrogène, que de la portion appelée disponible.

En admettant que :

1 gramme d'hydrogène	dégage	34 500 calories,
1 gramme de carbone	—	8 080 —
1 gramme de soufre	—	2 162 —

cette règle peut donc être représentée par la formule :

$$Q = \frac{34\,500(H - 1/8 O) + 8\,080C + 2\,162 S}{100}$$

où :

Q exprime la quantité de chaleur fournie par l'unité de poids du combustible,

H	—	la quantité p. 100 d'hydrogène	}	donnée par l'analyse élémentaire.
O	—	— d'oxygène		
C	—	— de carbone		
S	—	— de soufre		

Ce calcul est sujet à plusieurs critiques.

La quantité d'oxygène n'est jamais connue d'une façon bien rigoureuse, puisqu'elle résume les erreurs de tous les autres dosages.

Même en admettant l'hypothèse de Dulong, comme exacte, ce qui n'est pas démontré, on voit qu'elle ne tient aucun compte de la chaleur de formation des substances considérées. Ces chaleurs de formation étant totalement inconnues, il est d'ailleurs impossible de les introduire dans le calcul. De là il résulte que deux substances de même composition centésimale ne possèdent pas nécessairement le même pouvoir calorifique, lequel peut en réalité être plus fort ou plus faible que celui qui est indiqué par le calcul, suivant que la chaleur de formation du composé est négative ou positive. Exemple :

	Berthelot et Vieille (bombe).	Calcul d'après Dulong.
Cellulose (C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> ) <sub>x</sub>	4 <sup>e</sup> ,208	3 <sup>e</sup> ,590
Amidon (C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> ) <sub>γ</sub>	4 <sup>e</sup> ,227	3 <sup>e</sup> ,590

On peut se demander si, malgré ces imperfections, la méthode de Dulong a quelque valeur pour la pratique industrielle. Depuis un certain nombre d'années, elle était tombée en discrédit, après les expériences exécutées sur des houilles en 1867 à Mulhouse par MM. Scheurer-Kestner et Meunier, à l'aide d'un calorimètre de



Favre et Silbermann. Ces expériences avaient fourni pour beaucoup de combustibles des pouvoirs calorifiques supérieurs de 10 à 17 p. 100 à ceux que l'on obtenait par le calcul d'après la règle de Dulong. Mais des essais calorimétriques exécutés depuis à Munich avec des appareils de grandes dimensions et d'autres mesures faites à l'aide de l'obus calorimétrique par différents auteurs et par M. Scheurer-Kestner lui-même, ont fait voir que les écarts sont beaucoup moins grands qu'on le croyait autrefois. Quoiqu'il n'y ait pas, dans la plupart des cas, un accord parfait entre les nombres fournis par le calcul et l'expérience directe, Bunte a cependant cru pouvoir conclure de la comparaison des résultats obtenus : « qu'il est possible de calculer le pouvoir calorifique des houilles d'après la règle de Dulong avec une approximation suffisante pour la pratique industrielle » ; les différences variant de — 3,7 à + 2 p. 100 seulement (1), M. Scheurer-Kestner est d'avis au contraire que l'on s'expose, en employant la règle de Dulong, à des erreurs qui peuvent être très considérables (2).

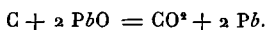
*Méthode de Berthier.* — Le principe sur lequel s'appuie cette méthode et les autres méthodes analogues, est que la quantité de chaleur dégagée par un combustible est proportionnelle à la quantité d'oxygène employée pour le brûler. D'après Berthier, cette quantité d'oxygène est déterminée en chauffant au rouge 1 gramme de matière en poudre fine intimement mélangée avec 40 à 50 grammes de litharge pulvérisée. Le mélange est introduit dans un creuset en terre, puis recouvert de 20 à 25 grammes de litharge en poudre. Le couvercle du creuset doit être luté, sauf sur un point de la circonférence, pour éviter

(1) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 55.

(2) *Bul. de la Soc. chim.*, 1892, t. VII, p. 475 et suiv.

l'action des gaz du four sur l'oxyde de plomb. On chauffe rapidement dans un fourneau que l'on allume autant que possible par le haut, de manière à éviter la perte de matières volatiles avant que la litharge ne soit assez chaude pour les oxyder. L'opération réussit moins bien dans un four à gaz du système Perrot. Après une heure, on retire le creuset et, lorsqu'il est bien refroidi, on le casse pour extraire le culot de plomb qui s'est déposé au fond. On nettoie soigneusement le métal, sans cependant l'entamer, puis on le pèse.

Le calcul se fait la plupart du temps, comme si tout le plomb trouvé avait été réduit par du carbone d'après l'équation :



d'après laquelle 1 partie de carbone correspond à 34,5 parties de plomb métallique ; or, comme 1 gramme de carbone dégage 8 080 calories en se transformant en acide carbonique, 34<sup>sr</sup>,5 de plomb correspondent donc aussi à 8 080 calories, et 1 gramme de plomb correspondra à  $\frac{8\ 080}{34,5} = 234$  calories en nombre rond.

Il suffit par conséquent de multiplier le poids du plomb trouvé par 234, pour avoir le pouvoir calorifique du combustible essayé (1).

Il est facile de se rendre compte que les résultats de ce procédé sont totalement illusoires.

Pas plus que dans le calcul d'après la règle de Dulong, on ne tient aucun compte ici de la chaleur de formation des composés examinés.

L'attribution de toute la réduction du plomb à du *carbone* introduit une erreur très appréciable pour les combustibles qui renferment une quantité un peu notable

---

(1) On a établi d'autres coefficients qui fournissent des résultats plus voisins de la réalité.

d'hydrogène, pour les houilles notamment. En effet, si l'on se reporte aux nombres connus, on voit que :

8 grammes d'oxygène en brûlant de l'hydrogène dégagent 34 500 calories.

8 grammes d'oxygène en brûlant du carbone dégagent 24 240 calories.

donc, 1 gramme de plomb réduit par de l'hydrogène correspond à 333<sup>cal</sup>,3,

et 1 gramme de plomb réduit par du carbone correspond à 234<sup>cal</sup>,2.

Ces deux nombres sont dans le rapport de  $\frac{1.42}{1}$  et le calcul est donc d'autant moins exact que la matière renferme plus d'hydrogène.

En résumé, l'essai Berthier n'a aucune valeur, ni absolue ni relative ; il revient en réalité au calcul de Dulong, mais en introduisant une notable cause d'erreur en plus, celle relative à la confusion de l'hydrogène avec le carbone. Si cet essai est encore en usage dans un certain nombre d'établissements, on ne peut attribuer cette persistance qu'à la facilité de son exécution et peut-être aussi à ce que l'on ne connaissait aucun procédé pratique et réellement exact pour mesurer le pouvoir calorifique, jusque dans ces dernières années. Mais autant vaut ne rien faire du tout que de chercher des résultats auxquels on ne peut attribuer aucune signification.

Ces observations s'appliquent à tous les autres procédés du même genre, quel que soit le réactif oxydant (bichromate de potassium, etc.) employé pour brûler la substance.

*Mesure du pouvoir calorifique par les procédés calorimétriques.* — Je crois inutile de décrire ici les calorimètres de grandes dimensions tels que ceux de *Rumford*, de *Bolley* et autres plus perfectionnés encore.

Ces appareils offrent le précieux avantage de permettre l'emploi d'une assez grande quantité de la matière à essayer, mais d'autre part ils sont si peu répandus que l'on n'a jamais l'occasion de s'en servir.

Le calorimètre à combustions vives de Favre et de Silbermann, dont MM. Scheurer-Kestner et Meunier ont fait usage dans leurs premières expériences, en 1867, ceux d'Alexeyew, de Fischer, etc., sont d'un usage incertain et difficile à cause des nombreuses et importantes corrections que nécessitent la combustion incomplète de la matière, la chaleur emportée par les gaz et le refroidissement pendant une opération relativement longue.

Ces différents inconvénients n'existent pas pour les mesures effectuées dans la bombe calorimétrique imaginée il y a quelques années par MM. Berthelot et Vieille. L'idée d'employer cet appareil industriellement à la mesure des pouvoirs calorifiques des combustibles s'est présentée tout naturellement à l'esprit; elle a été réalisée à peu près simultanément, en 1891, par *Hempel*, en Allemagne (1) et par M. *Mahler*, en France. L'instrument de ce dernier a été présenté, en effet, par son auteur à la Société d'encouragement, dans la séance du 27 novembre 1891. La bombe de Hempel et l'*obus calorimétrique* de M. Mahler ne reposent d'ailleurs sur aucun principe nouveau; le but de leur construction est d'obtenir un appareil moins coûteux que les bombes doublées en platine du Collège de France et d'une manipulation suffisamment aisée pour que leur emploi soit possible dans les laboratoires industriels.

Le principe de cette méthode est d'opérer la combustion en vase clos, en présence d'oxygène comprimé, ce qui la rend à la fois totale et presque instantanée (*Ann.*

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 58 et suiv.

de chim. et de phys., 6<sup>e</sup> série, t. VI, p. 546 et suiv.). Dans une enceinte à parois résistantes, on dispose le combustible ; on introduit ensuite l'oxygène sous pression convenable dans l'appareil exactement fermé, puis on place celui-ci dans l'eau du calorimètre. La combustion étant ensuite provoquée, le dégagement de chaleur est estimé comme dans une opération calorimétrique quelconque. On trouvera plus loin la manière de noter les résultats et de faire les calculs avec les corrections nécessaires.

*Description de l'appareil de M. Mahler, tel qu'il est construit avec ses accessoires par M. Golaz, à Paris. —*

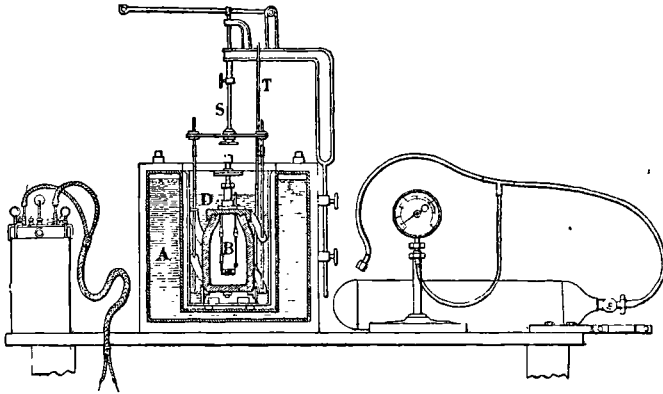


Fig. 18.

L'appareil de M. Mahler se compose essentiellement d'un obus B, d'un calorimètre D muni d'une enveloppe isolatrice A, d'un thermomètre T et d'un agitateur S (fig. 18).

L'obus est en acier supérieur doux, forgé, de qualité choisie avec soin. Il a 650 centimètres cubes de capacité environ, ses parois ont 8 millimètres d'épaisseur. Cette capacité qui est bien plus grande que celle de la bombe calorimétrique de M. Berthelot, a d'abord l'avantage d'as-

nitrate d'argent. Il est important pour tous ces lavages de laisser toujours égoutter le filtre aussi complètement que possible de façon à employer la moindre quantité d'eau ammoniacale pour le lavage, car la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien ne reste pas négligeable pour une grande quantité de liquide.

Après dessiccation complète, on met le précipité dans un creuset de platine taré que l'on couvre. Le filtre débarassé aussi complètement que possible du précipité est incinéré sur un fil de platine, les cendres sont ajoutées dans le creuset qui renferme déjà le précipité, puis on chauffe le tout d'abord doucement, et à la fin au rouge vif pendant quelques minutes. La chaleur d'un bec de gaz ne suffit pas pour chasser les dernières traces d'eau et d'ammoniaque, il faut achever l'opération sur un chalumeau alimenté par une soufflerie ou dans une enceinte à température équivalente. Après refroidissement sous le siccatteur, on pèse. Lorsque la quantité de pyrophosphate de magnésie est un peu considérable, il est bon de chauffer une seconde fois au rouge vif et de s'assurer par une nouvelle pesée que l'on était arrivé au terme de la décomposition.

Pour gagner un peu de temps, on introduit quelquefois le filtre avec le précipité lavé, encore humide mais bien égoutté, dans le creuset de platine taré; on chauffe avec précaution pour sécher la matière et pour carboniser le filtre très lentement. La meilleure manière d'éviter les crachements est de placer la lampe de façon à chauffer doucement le creuset par les parois latérales et non par le fond, puis on incinère complètement en maintenant le creuset à moitié couvert. Si l'on n'est pas trop pressé, la première manière d'opérer est préférable.

Il arrive quelquefois que le pyrophosphate n'est pas tout à fait blanc; il faut alors l'humecter avec une goutte

d'acide azotique, évaporer avec précaution et calciner encore une fois avant de peser.

Le poids du phosphore est obtenu en multipliant le poids du pyrophosphate par 0,27928.

*Préparation de la solution molybdique.* — Dissoudre 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans un litre d'eau distillée; verser cette solution dans un litre d'acide nitrique de densité 1,2. (Grandeau, *Analyse des matières agricoles*, p. 313.)

MIXTURE MAGNÉSIENNE :

Dissoudre : 110 gr. de chlorure de magnésium cristallisé.  
 et 140 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque  
 dans 700 gr. d'eau distillée  
 et ajouter 300 gr. d'ammoniaque de densité 0,91.

Pour des analyses plus rapides mais moins rigoureuses, on pèse souvent directement le précipité jaune. Après l'avoir lavé et fait passer sur un petit filtre avec une solution de 15 à 20 parties de nitrate d'ammoniaque dans 10 parties d'eau additionnée au début d'un peu d'acide azotique, on perce le filtre et l'on fait tomber le précipité à l'aide d'une pissette à pointe très fine, dans un petit creuset de porcelaine ou dans une petite capsule à fond plat. La petite quantité de sel jaune restée attachée au filtre est dissoute en humectant le papier avec quelques gouttes d'ammoniaque étendue et en lavant ensuite avec un peu d'eau que l'on fait tomber dans le vase qui renferme déjà la portion principale. Après avoir évaporé le liquide, on chauffe le résidu vers 150 à 200° pour chasser ce qui reste d'eau et l'azotate d'ammoniaque, on laisse refroidir au-dessus de l'acide sulfurique sous une cloche, puis l'on pèse.

Le précipité renferme 3,794 p. 100 de  $P^2O^5$ , soit 1,657 p. 100 de phosphore.

L'infériorité de cette manière de faire provient de ce que la composition du phosphomolybdate n'est pas absolument constante, mais peut varier un peu avec les circonstances qui ont accompagné sa précipitation. Si l'on opère bien, l'erreur est d'ailleurs faible, le sel jaune ne renfermant qu'une petite quantité de phosphore.

*Oxygène.* — L'oxygène est déterminé par différence en faisant la somme de tout ce que l'on a dosé : cendres, carbone, hydrogène, etc., puis en retranchant cette somme de 100. Le nombre obtenu ne peut pas être considéré comme bien rigoureux, puisqu'il subit l'influence des erreurs commises dans tous les autres dosages.

Souvent aussi, on ne dose pas spécialement l'azote dans les combustibles, lorsque ce dosage ne présente pas un intérêt particulier. La différence de la somme des éléments dosés avec 100 est alors considérée comme représentant l'oxygène et l'azote et indiquée  $O + Az$ .

*Pouvoir calorifique.* — Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par *un gramme* de la substance, la combustion étant totale, c'est-à-dire, les produits de cette combustion n'étant plus capables de se combiner à une nouvelle quantité d'oxygène ( $H^2O$  et  $CO^2$ ).

Le pouvoir calorifique s'exprime le plus souvent en *calories*, c'est-à-dire en nombres dont chaque unité représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un kilogramme d'eau.

Souvent on rapporte la chaleur de combustion à la matière organique supposée sèche et exempte de cendres, en admettant implicitement que ces matières minérales n'interviennent en aucune façon dans la production de la chaleur



Les procédés employés pour la détermination du pouvoir calorifique dont il sera question ici sont :

- 1° Le calcul basé sur la composition élémentaire, d'après la règle de Dulong ;
- 2° Le procédé Berthier et autres analogues ;
- 3° Les opérations calorimétriques ;
- 4° Les essais de vaporisation effectués à l'aide d'une chaudière à vapeur.

*Calcul du pouvoir calorifique basé sur la composition élémentaire d'après la règle de Dulong.* — Pour ce calcul, on tient compte habituellement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; quelquefois aussi du soufre. On admet comme base du calcul l'hypothèse suivante : « Pendant la combustion, l'oxygène du combustible est éliminé sous forme d'eau avec la quantité correspondante d'hydrogène, et les éléments de cette eau ne participent pas à la production de la chaleur. » On appelle *hydrogène disponible* la quantité d'hydrogène qui est en plus de celle qui doit se combiner à l'oxygène pour faire de l'eau et qui seule doit être prise en considération par le calcul.

Cette convention hypothétique est souvent désignée sous le nom de *Règle de Dulong*.

Le pouvoir calorifique sera donc égal à la somme des chaleurs dégagées par chaque élément en brûlant, calculées comme si ces éléments étaient libres et en ne tenant compte, pour l'hydrogène, que de la portion appelée disponible.

En admettant que :

1 gramme d'hydrogène	dégage	34 500	calories,
1 gramme de carbone	—	8 080	—
1 gramme de soufre	—	2 162	—

cette règle peut donc être représentée par la formule :

$$Q = \frac{34\,500 (\text{H} - 1/8 \text{O}) + 8\,080\text{C} + 2\,162 \text{S}}{100}$$

où :

Q exprime la quantité de chaleur fournie par l'unité de poids du combustible,

H	—	la quantité p. 100 d'hydrogène	} donnée par l'analyse élémentaire.
O	—	— d'oxygène	
C	—	— de carbone	
S	—	— de soufre	

Ce calcul est sujet à plusieurs critiques.

La quantité d'oxygène n'est jamais connue d'une façon bien rigoureuse, puisqu'elle résume les erreurs de tous les autres dosages.

Même en admettant l'hypothèse de Dulong, comme exacte, ce qui n'est pas démontré, on voit qu'elle ne tient aucun compte de la chaleur de formation des substances considérées. Ces chaleurs de formation étant totalement inconnues, il est d'ailleurs impossible de les introduire dans le calcul. De là il résulte que deux substances de même composition centésimale ne possèdent pas nécessairement le même pouvoir calorifique, lequel peut en réalité être plus fort ou plus faible que celui qui est indiqué par le calcul, suivant que la chaleur de formation du composé est négative ou positive. Exemple :

	Berthelot et Vieille (bombe).	Calcul d'après Dulong.
Cellulose (C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> ) <sup>x</sup>	4 <sup>c</sup> ,208	3 <sup>c</sup> ,590
Amidon (C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> ) <sup>y</sup>	4 <sup>c</sup> ,227	3 <sup>c</sup> ,590

On peut se demander si, malgré ces imperfections, la méthode de Dulong a quelque valeur pour la pratique industrielle. Depuis un certain nombre d'années, elle était tombée en discrédit, après les expériences exécutées sur des houilles en 1867 à Mulhouse par MM. Scheurer-Kestner et Meunier, à l'aide d'un calorimètre de

Favre et Silbermann. Ces expériences avaient fourni pour beaucoup de combustibles des pouvoirs calorifiques supérieurs de 10 à 17 p. 100 à ceux que l'on obtenait par le calcul d'après la règle de Dulong. Mais des essais calorimétriques exécutés depuis à Munich avec des appareils de grandes dimensions et d'autres mesures faites à l'aide de l'obus calorimétrique par différents auteurs et par M. Scheurer-Kestner lui-même, ont fait voir que les écarts sont beaucoup moins grands qu'on le croyait autrefois. Quoiqu'il n'y ait pas, dans la plupart des cas, un accord parfait entre les nombres fournis par le calcul et l'expérience directe, Bunte a cependant cru pouvoir conclure de la comparaison des résultats obtenus : « qu'il est possible de calculer le pouvoir calorifique des houilles d'après la règle de Dulong avec une approximation suffisante pour la pratique industrielle »; les différences variant de — 3,7 à + 2 p. 100 seulement (1), M. Scheurer-Kestner est d'avis au contraire que l'on s'expose, en employant la règle de Dulong, à des erreurs qui peuvent être très considérables (2).

*Méthode de Berthier.* — Le principe sur lequel s'appuie cette méthode et les autres méthodes analogues, est que la quantité de chaleur dégagée par un combustible est proportionnelle à la quantité d'oxygène employée pour le brûler. D'après Berthier, cette quantité d'oxygène est déterminée en chauffant au rouge 1 gramme de matière en poudre fine intimement mélangée avec 40 à 50 grammes de litharge pulvérisée. Le mélange est introduit dans un creuset en terre, puis recouvert de 20 à 25 grammes de litharge en poudre. Le couvercle du creuset doit être luté, sauf sur un point de la circonférence, pour éviter

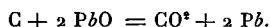
---

(1) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 55.

(2) *Bul. de la Soc. chim.*, 1892, t. VII, p. 475 et suiv.

l'action des gaz du four sur l'oxyde de plomb. On chauffe rapidement dans un fourneau que l'on allume autant que possible par le haut, de manière à éviter la perte de matières volatiles avant que la litharge ne soit assez chaude pour les oxyder. L'opération réussit moins bien dans un four à gaz du système Perrot. Après une heure, on retire le creuset et, lorsqu'il est bien refroidi, on le casse pour extraire le culot de plomb qui s'est déposé au fond. On nettoie soigneusement le métal, sans cependant l'entamer, puis on le pèse.

Le calcul se fait la plupart du temps, comme si tout le plomb trouvé avait été réduit par du carbone d'après l'équation :



d'après laquelle 1 partie de carbone correspond à 34,5 parties de plomb métallique ; or, comme 1 gramme de carbone dégage 8080 calories en se transformant en acide carbonique, 34<sup>sr</sup>,5 de plomb correspondent donc aussi à 8080 calories, et 1 gramme de plomb correspondra à  $\frac{8080}{34,5} = 234$  calories en nombre rond.

Il suffit par conséquent de multiplier le poids du plomb trouvé par 234, pour avoir le pouvoir calorifique du combustible essayé (1).

Il est facile de se rendre compte que les résultats de ce procédé sont totalement illusoires.

Pas plus que dans le calcul d'après la règle de Dulong, on ne tient aucun compte ici de la chaleur de formation des composés examinés.

L'attribution de toute la réduction du plomb à du carbone introduit une erreur très appréciable pour les combustibles qui renferment une quantité un peu notable

---

(1) On a établi d'autres coefficients qui fournissent des résultats plus voisins de la réalité.

d'hydrogène, pour les houilles notamment. En effet, si l'on se reporte aux nombres connus, on voit que :

8 grammes d'oxygène en brûlant de l'hydrogène dégagent 34 500 calories.

8 grammes d'oxygène en brûlant du carbone dégagent 24 240 calories.

donc, 1 gramme de plomb réduit par de l'hydrogène correspond à 333<sup>cal</sup>,3,

et 1 gramme de plomb réduit par du carbone correspond à 234<sup>cal</sup>,2.

Ces deux nombres sont dans le rapport de  $\frac{1.42}{1}$  et le calcul est donc d'autant moins exact que la matière renferme plus d'hydrogène.

En résumé, l'essai Berthier n'a aucune valeur, ni absolue ni relative ; il revient en réalité au calcul de Dulong, mais en introduisant une notable cause d'erreur en plus, celle relative à la confusion de l'hydrogène avec le carbone. Si cet essai est encore en usage dans un certain nombre d'établissements, on ne peut attribuer cette persistance qu'à la facilité de son exécution et peut-être aussi à ce que l'on ne connaissait aucun procédé pratique et réellement exact pour mesurer le pouvoir calorifique, jusque dans ces dernières années. Mais autant vaut ne rien faire du tout que de chercher des résultats auxquels on ne peut attribuer aucune signification.

Ces observations s'appliquent à tous les autres procédés du même genre, quel que soit le réactif oxydant (bichromate de potassium, etc.) employé pour brûler la substance.

*Mesure du pouvoir calorifique par les procédés calorimétriques.* — Je crois inutile de décrire ici les calorimètres de grandes dimensions tels que ceux de *Rumford*, de *Bolley* et autres plus perfectionnés encore.

Ces appareils offrent le précieux avantage de permettre l'emploi d'une assez grande quantité de la matière à essayer, mais d'autre part ils sont si peu répandus que l'on n'a jamais l'occasion de s'en servir.

Le calorimètre à combustions vives de Favre et de Silbermann, dont MM. Scheurer-Kestner et Meunier ont fait usage dans leurs premières expériences, en 1867, ceux d'Alexeyew, de Fischer, etc., sont d'un usage incertain et difficile à cause des nombreuses et importantes corrections que nécessitent la combustion incomplète de la matière, la chaleur emportée par les gaz et le refroidissement pendant une opération relativement longue.

Ces différents inconvénients n'existent pas pour les mesures effectuées dans la bombe calorimétrique imaginée il y a quelques années par MM. Berthelot et Vieille. L'idée d'employer cet appareil industriellement à la mesure des pouvoirs calorifiques des combustibles s'est présentée tout naturellement à l'esprit; elle a été réalisée à peu près simultanément, en 1891, par *Hempel*, en Allemagne (1) et par M. *Mahler*, en France. L'instrument de ce dernier a été présenté, en effet, par son auteur à la Société d'encouragement, dans la séance du 27 novembre 1891. La bombe de *Hempel* et l'*obus calorimétrique* de M. *Mahler* ne reposent d'ailleurs sur aucun principe nouveau; le but de leur construction est d'obtenir un appareil moins coûteux que les bombes doublées en platine du Collège de France et d'une manipulation suffisamment aisée pour que leur emploi soit possible dans les laboratoires industriels.

Le principe de cette méthode est d'opérer la combustion en vase clos, en présence d'oxygène comprimé, ce qui la rend à la fois totale et presque instantanée (*Ann.*

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 58 et suiv.

de chim. et de phys., 6<sup>e</sup> série, t. VI, p. 546 et suiv.). Dans une enceinte à parois résistantes, on dispose le combustible ; on introduit ensuite l'oxygène sous pression convenable dans l'appareil exactement fermé, puis on place celui-ci dans l'eau du calorimètre. La combustion étant ensuite provoquée, le dégagement de chaleur est estimé comme dans une opération calorimétrique quelconque. On trouvera plus loin la manière de noter les résultats et de faire les calculs avec les corrections nécessaires.

*Description de l'appareil de M. Mahler, tel qu'il est construit avec ses accessoires par M. Golaz, à Paris. —*

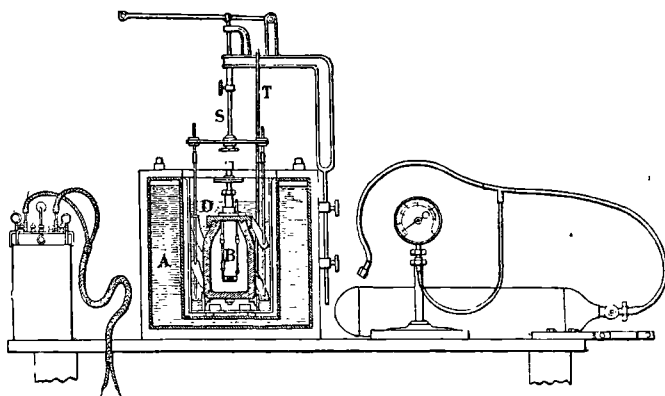


Fig. 18.

L'appareil de M. Mahler se compose essentiellement d'un obus B, d'un calorimètre D muni d'une enveloppe isolatrice A, d'un thermomètre T et d'un agitateur S (fig. 18).

L'obus est en acier supérieur doux, forgé, de qualité choisie avec soin. Il a 650 centimètres cubes de capacité environ, ses parois ont 8 millimètres d'épaisseur. Cette capacité qui est bien plus grande que celle de la bombe calorimétrique de M. Berthelot, a d'abord l'avantage d'as-

surer dans tous les cas une parfaite combustion du charbon par un excès suffisant d'oxygène, même quand la pureté du gaz livré par le commerce laisse à désirer un peu. En outre, l'obus peut ainsi servir à l'étude des gaz de gazogènes de l'industrie qui contiennent jusqu'à 70 p. 100 de matière inerte et dont il faut prendre une quantité importante si l'on veut déterminer une élévation

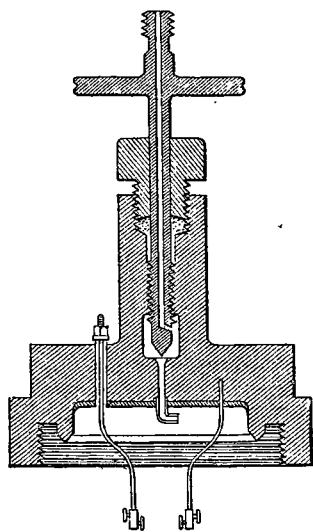


Fig. 19.

observable de la température du calorimètre. L'obus est nickelé extérieurement. Intérieurement, il est préservé par une couche d'émail contre l'action corrosive de l'acide azotique qui se forme toujours pendant la combustion. Cette couche d'émail, nécessaire à la conservation de l'appareil, remplace la chemise de plusieurs milliers de francs de platine qui garnit l'appareil du Collège de France.

L'obturation de l'obus se fait par un bouchon à vis qui vient serrer une rondelle de plomb. Ce couvercle à vis porte tous les organes nécessaires pour introduire l'oxygène dans l'obus, pour supporter la matière à brûler et pour y mettre le feu. A cet effet, il est d'abord traversé en son centre par un canal (fig. 19) terminé en dessous par un petit tube coudé à angle droit, de manière à diriger vers la paroi le jet d'oxygène qui entre et à éviter ainsi son souffle sur les matières combustibles. Ce canal est fermé par le haut au moyen d'une tige formant robinet pointeau. La tige à vis passe dans un presse-étoupe ; elle est elle-même percée



suivant son axe jusque vers la base du cône formant bouchon, son canal central débouchant latéralement à cet endroit. A sa partie supérieure, cette tige porte un bout fileté qui sert à la raccorder avec la bouteille à oxygène au moment du remplissage; un peu plus bas, on y remarque une tête plate et large et un carré destinés à donner prise à la main ou à une clef pour le serrage du pointeau.

Au couvercle se trouvent également fixées deux tiges de platine destinées à supporter la capsule plate où l'on place le combustible à essayer et l'amorce. Ces tiges doivent avoir la forme indiquée par la figure ci-jointe (fig. 20), afin que le dispositif d'inflammation *e, f* se trouve au centre de la petite capsule de platine. La tige *a* traverse le couvercle-bouchon dans une substance isolante, tandis que *b* est fixée directement dans le métal; on peut ainsi faire communiquer les deux tiges séparément avec les deux pôles d'une pile.

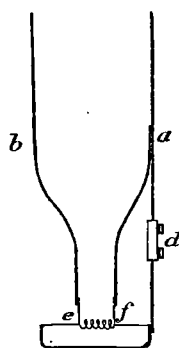


Fig. 20.

La capsule de platine a 25 millimètres de diamètre, avec un bord relevé de 2 à 3 millimètres; elle porte une tige de platine de même force que *a* et *b* et peut être fixée en *d* au moyen d'un serre-fils. Pour les corps difficilement combustibles, il est avantageux de percer le fond de la capsule d'un grand nombre de petits trous que l'on pratique facilement avec une épingle de l'extérieur vers l'intérieur, de manière que les rugosités produites sur le fond puissent servir à empêcher les pastilles de glisser. Ces trous facilitent la circulation de l'oxygène pendant la combustion et préviennent ainsi la formation d'un résidu de coke non brûlé qui peut se produire avec certaines houilles difficilement combustibles.

Pour produire l'inflammation de la matière, on la met

en contact avec une petite spirale de fil de fer doux de  $1/10$  de millimètre de diamètre et de 90 millimètres environ de longueur. On prépare un grand nombre de ces spirales en coupant un certain nombre de fils de même longueur et on les pèse tous ensemble ; en divisant ce poids par le nombre de morceaux, on connaîtra le poids de chacun d'eux. Chaque morceau est ensuite enroulé sur une grosse épingle, en laissant droits des bouts de 5 à 6 millimètres à peu près (fig. 21).



Un courant électrique brûlera ce fil au moment voulu.

Fig. 21.

Le *calorimètre*, en laiton mince, est placé dans une enveloppe isolatrice remplie d'eau et entourée d'une épaisse flanelle, comme dans les autres modèles créés par M. Berthelot. Un agitateur hélicoïdal permet d'imprimer au liquide un mouvement régulier. Cet agitateur peut être mis en mouvement par l'opérateur, ou mieux à l'aide d'un petit moteur quelconque ; les meilleures conditions sont une marche bien régulière de 50 coups à peu près par minute.

Les *thermomètres* à employer doivent indiquer au moins les cinquantièmes de degré ; les divisions seront de dimension suffisante pour permettre d'apprécier facilement leur moitié, c'est-à-dire le *centième de degré*, ce qui est une approximation suffisante pour les mesures usuelles de la pratique. L'estimation de fractions inférieures à la demi-division exige une assez grande habitude et peut exposer à des erreurs de lecture si l'opérateur n'est pas très exercé. Pour le cas où l'on désirerait des mesures de températures plus précises que le centième de degré, je recommande les excellents thermomètres gradués sur tige en centièmes de degré, à zéro arbitraire, construits par M. Baudin et nommés thermomètres métastatiques. Les plus petites divisions de ces instruments sont suffisantes pour que l'on puisse en estimer la moitié, le tiers ou le

quart et noter, par conséquent, les températures en *millièmes de degré*. Leur échelle comprend environ 6 à 7° ; comme cette course est très limitée, le zéro peut être placé arbitrairement suivant les besoins du moment. Pour cela, la tige des thermomètres est munie, à sa partie supérieure, de petites ampoules dans lesquelles on peut retenir une partie du mercure contenu dans l'instrument, de manière à abaisser le point où s'arrêtera la colonne à la température où l'on se trouve. Pour obtenir ce résultat, il suffit de dilater le mercure suffisamment pour faire pénétrer une certaine quantité de métal dans les ampoules, de détacher de la colonne cette portion par une secousse imprimée à la tige que l'on tient suffisamment inclinée, puis de laisser redescendre le mercure. Quelques tâtonnements permettent toujours d'arriver au point que l'on désire obtenir.

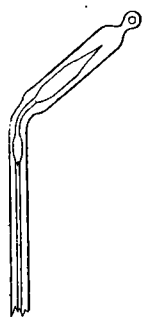


Fig. 22.

La graduation de ces thermomètres est établie de façon que chaque petite division représente exactement un *centième de degré* lorsque tout le mercure est réuni dans le réservoir et le bas de la tige ; les lectures ne sont donc exactes que dans ces conditions et il est facile de comprendre que, si l'on met une certaine quantité de mercure dans les boules supérieures, celui-ci ne participant pas à l'augmentation du volume produite sur le contenu du réservoir, la dilatation du métal n'aura plus la même valeur qu'auparavant pour un même écart de température ; elle sera moindre et chaque degré de l'échelle vaudra, en réalité, plus que sa valeur nominale. Une correction sera par conséquent nécessaire quand on fera sortir du mercure du réservoir.

Soit  $V$  le volume du mercure total réuni ; si l'on élève la température de  $n$  degrés, la dilatation sera  $\delta = \frac{Vn}{6480}$ .

Enlevons un volume de mercure occupant  $a$  degrés de la tige, ce volume sera  $\frac{aV}{6480}$ .

Si maintenant nous élevons également la température de ce qui reste dans le réservoir de  $n$  degrés, le volume de ce qui se dilate est :

$$V - \frac{aV}{6480} \text{ ou } V \left[ 1 - \frac{a}{6480} \right]$$

et la nouvelle dilatation pour les  $n$  degrés sera :

$$\delta' = V \left[ 1 - \frac{a}{6480} \right] \times \frac{n}{6480}$$

pour laquelle on ne lira en réalité que  $n'$  degrés sur la tige.

La différence entre la dilatation réelle et la dilatation observée sera :

$$\delta - \delta' = \frac{Vn}{6480} \left[ 1 - 1 + \frac{a}{6480} \right] = \frac{V}{6480} \times \frac{na}{6480}.$$

Or on sait que  $\frac{V}{6480} = 1$  degré ; donc en exprimant la différence des dilatations en degrés, on aura :

$$\delta - \delta' = \frac{na}{6480},$$

valeur à ajouter à la valeur lue  $n'$  (<sup>1</sup>). On voit que cette différence des dilatations, ou l'erreur commise, est proportionnelle à l'élévation de la température  $n$  et à la quantité de mercure sortie dans les boules  $a$ . Cette erreur est très petite si  $n$  et  $a$  ont une faible valeur ; elle est donc négligeable dans bien des cas, mais elle peut devenir sensible si ces deux termes augmentent suffisamment. En pratique, si l'on désire éviter cette correction, il serait bon d'avoir deux thermomètres dont l'un aurait son zéro

(<sup>1</sup>) Voir aussi M. Scheurer-Kestner, Comptes rendus, t. CXXI, p. 553.

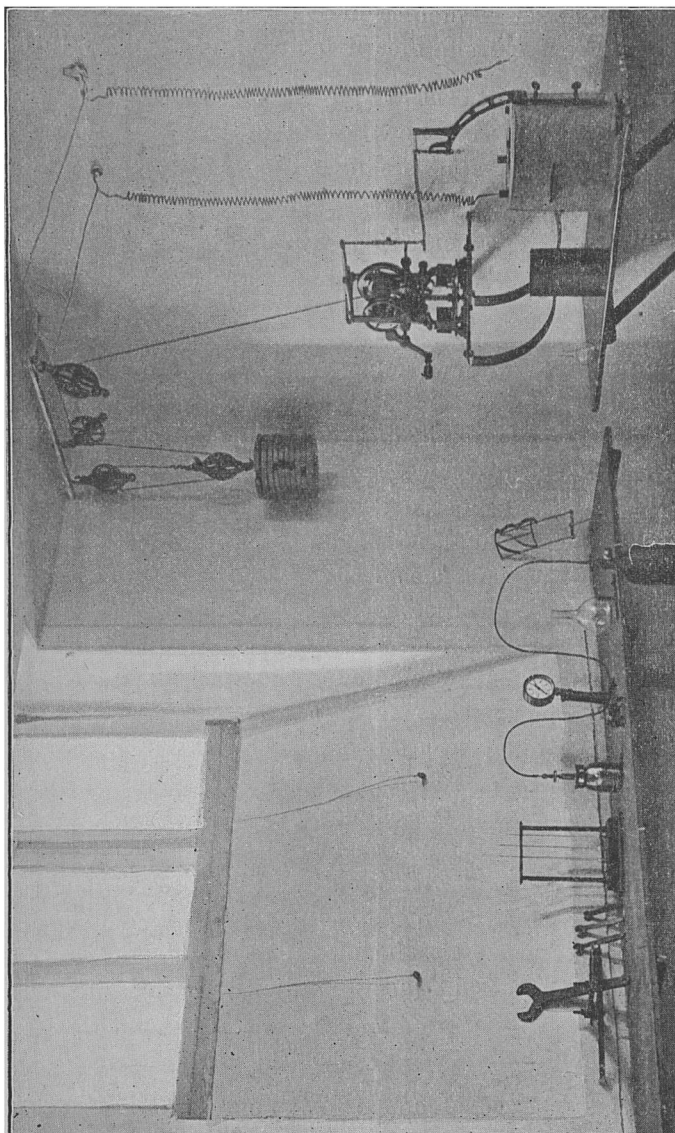


Fig. 23. — Installation pour la bombe à l'Institut chimique de Nancy.

à 7° et l'autre à 13° centigrades environ. Comme la température de l'eau dans le calorimètre ne varie guère qu'entre 8 et 15°, ils suffiraient pour tous les cas en faisant sortir au maximum 3 à 4° de mercure, ce qui, pour des différences de température de 3°, telles qu'on les observe ordinairement dans la mesure des pouvoirs calorifiques, ne donne qu'une erreur absolument négligeable (0°,0013).

Pour éviter les erreurs de parallaxe et placer toujours l'œil de la même manière devant la tige, la lecture de ces thermomètres doit se faire à l'aide d'une petite loupe. L'appréciation des fractions de division aura également plus d'exactitude de cette manière.

L'*oxygène* nécessaire à la combustion est fourni par un tube de la compagnie *Continental oxygen*. Ces tubes sont chargés au début à 120 atmosphères ; on les raccorde à l'obus par un tube de cuivre muni d'un manomètre pouvant indiquer 40 atmosphères environ.

Pour effectuer le *serrage* et le *desserrage* du couvercle de l'obus, il faut maintenir l'appareil dans un collier à vis doublé de plomb. La tige de ce collier doit être boulonnée sur un appui en fer, fixé solidement dans un mur, au-dessus d'une table qui supportera l'obus, auquel on évitera ainsi toute secousse pendant les opérations successives du montage.

*Préparation de la substance.* — Si l'on veut brûler des matières en morceaux, on peut les placer directement sur la cuiller en platine ; mais si l'échantillon a été réduit en poudre, il faut en agglomérer une certaine quantité sous forme de pastille suffisamment compacte pour permettre les manipulations nécessaires sans perte de matière. Le combustible devant être aggloméré généralement sans addition d'aucune matière étrangère, on opère par compression dans des moules en acier. Celui dont nous nous

servons, a les formes et les dimensions indiquées par la figure ci-contre (fig. 23). Son usage est facile à comprendre. Les deux pistons *a* et *c* doivent être ajustés exactement à frottement doux (1). La compression s'obtient au moyen d'une petite presse hydraulique ou par une presse à vis; elle devra s'exercer bien normalement de manière à ne pas fausser la tige du piston *a* et sera plus ou moins énergique suivant la matière en expérience.

Lorsque la substance est agglomérée, on enlève la pièce *c*, on appuie le moule *b* par sa saillie circulaire sur le cylindre *d* (fig. 24) et l'on continue à pousser doucement le piston *a* pour faire sortir la pastille qui tombe sur le fond *e*.

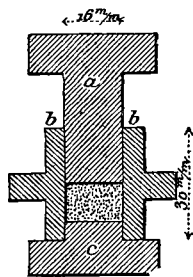


Fig. 24.

Avant d'être pesées, les pastilles doivent être séchées.

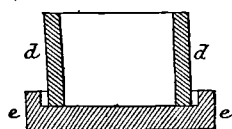


Fig. 25.

Cette dessiccation sera faite dans une étuve chauffée à 95-100°, ou mieux encore, pour les houilles, lignites, etc., dans le vide sec; vingt-quatre heures, ou tout au plus quarante-huit heures suffisent toujours

dans ce cas. La pastille pèsera environ 1 gramme, 0<sup>sr</sup>, 75 pour des houilles riches en carbone et pauvres en cendres.

*Disposition et conduite de l'expérience.* — 1° Le calorimètre en laiton étant bien essuyé avec du papier à filtrer, on le place dans son enceinte sur le support en bois et l'on y verse la quantité d'eau distillée nécessaire pour couvrir l'obus. Cette eau est mesurée dans des ballons à

(1) Les pistons *a* et *c* doivent être trempés, sans quoi ils se refoulent souvent en augmentant de diamètre et il devient impossible de les retirer du cylindre *b*.

col court et rodé, tels qu'on les emploie ordinairement dans les opérations calorimétriques. (Nous employons des ballons construits par M. Baudin, fig. 26.)

2° Pour peser la matière à brûler, on commence par chauffer au rouge la capsule en platine; après quelques instants, on l'introduit dans un cylindre en verre muni d'un bouchon à l'émeri et on laisse refroidir le tout dans un siccateur. Après refroidissement, on place le bouchon sur le cylindre et l'on porte celui-ci sur la balance pour le tarer. On place ensuite une pastille séchée sur la capsule, on remet celle-ci dans le cylindre, que l'on ferme immédiatement avec son bouchon, puis on reprend le poids du vase pour savoir ce que pèse la pastille qui servira à la combustion.



Fig. 26.

3° Placement de l'amorce destinée à enflammer le combustible. — Le couvercle de l'obus étant maintenu ren-

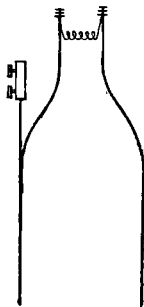


Fig. 27.

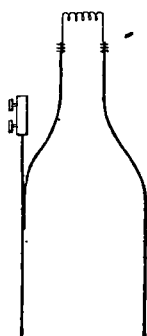


Fig. 28.

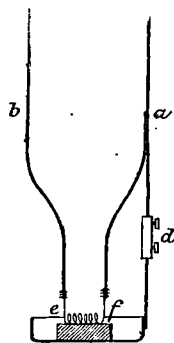


Fig. 29.

versé sur un support, on place entre les deux branches des tiges de platine, une des petites hélices de fil de fer, dont il a été question plus haut (p. 44, fig. 21), dans la position indiquée par la figure 27, et l'on fixe ses deux



bouts par une ligature faite avec quelques tours de fil de platine de  $1/10$  de millimètre. Lorsque les deux extrémités sont fixées, on tire le fil de fer sans ouvrir l'hélice, de façon à l'amener dans la position indiquée par la figure 28.

4° Le couvercle ayant été replacé sur le support, les tiges de platine avec l'hélice de fer en dessous, on y adapte avec précaution la petite capsule portant la pastille pesée, de manière que celle-ci touche bien le fil de fer et soit même un peu maintenue par lui sur le fond. (Voir fig. 29.)

5° Après avoir serré l'obus dans son étau, on le coiffe de son couvercle en vissant celui-ci d'abord doucement avec la main, puis complètement à fond avec la grande clef qui accompagne l'appareil.

6° On raccorde maintenant le sommet du robinet pointeau au cylindre à oxygène par l'intermédiaire du tube de cuivre et, après avoir desserré le pointeau de deux tours, environ, on ouvre le robinet de l'oxygène très doucement, de façon à ne faire entrer ce gaz que très lentement, jusqu'à ce que le manomètre marque 25 atmosphères. Ce remplissage dure vingt à vingt-cinq minutes environ. Après avoir fermé le robinet du cylindre à oxygène et le robinet pointeau de l'obus, on détache celui-ci du tube de cuivre. Avant d'aller plus loin, il est prudent de s'assurer qu'il n'y a pas de fuite par le canal du robinet pointeau, il suffit pour cela de déposer une goutte d'eau à l'extrémité de ce canal et de voir s'il ne se dégage pas de bulles.

7° L'obus ainsi préparé est placé sur son embase dans l'eau du calorimètre avec l'agitateur et le thermomètre dont le réservoir ne doit toucher ni l'obus ni la paroi du calorimètre. On agite le liquide pendant quelques minutes pour que l'ensemble du système se mette peu à peu en équilibre de température, puis on commence l'observa-

tion. Pendant toute la durée de celle-ci, l'agitateur doit fonctionner très régulièrement.

8° La *mise à feu*, lorsqu'on veut la produire, s'obtient en touchant le bouton isolé placé dans le couvercle avec l'une des électrodes d'une pile et la tige du pointeau avec l'autre (courant de 8-10 volts). Le contact n'a pas besoin d'être prolongé ; on est d'ailleurs averti que la substance a brûlé par le thermomètre, qui commence à monter presque instantanément.

9° Lorsque l'observation est terminée, on retire l'obus du calorimètre et, après l'avoir essuyé, on ouvre d'abord le pointeau pour laisser échapper les gaz ; ceux-ci ont toujours une odeur très nette de vapeurs nitreuses dont on ne tient pas compte. Enfin on desserre le couvercle de l'obus en remplaçant celui-ci dans son collier à vis.

10° Après avoir enlevé le couvercle bouchon, il faut commencer par s'assurer que la matière a complètement brûlé et qu'il ne reste pas de coke ; l'opération serait manquée dans ce cas. On lave l'intérieur de l'obus et du couvercle avec un peu d'eau de façon à réunir le liquide acide formé pendant la combustion, puis on dose l'acide azotique acidimétriquement avec de la baryte ou de la soude titrée, en se servant d'héliantine comme réactif indicateur, parce que le liquide est toujours chargé d'acide carbonique. Le plus commode est de se servir d'une liqueur de soude étendue de manière à ce que 1 centimètre cube corresponde exactement à 1 centigramme d'acide azotique hydraté  $\text{HAzO}^3$ .

*Observation du thermomètre, calcul des résultats avec les corrections dues au refroidissement, à la combustion de l'amorce et à la formation de l'acide azotique. Manière pratique de noter ces nombres.* — Si l'opération était instantanée, c'est-à-dire si la chaleur dégagée par la combustion se transmettait instantanément à tout le sys-

tème et au thermomètre, il suffirait de lire l'augmentation de température et d'effectuer le calcul avec l'excès ainsi constaté. Mais il n'en est pas ainsi ; quoique la combustion ne dure que très peu de temps, il faut toujours trois ou quatre minutes pour que le thermomètre atteigne le *maximum* qui marque l'écart des températures initiale et finale. Or, pendant ces quelques minutes, le calorimètre a fait aussi des échanges de chaleur avec l'extérieur ; le nombre de degrés lus à chaque instant n'indique donc pas l'augmentation réelle de la température à cet instant, il faut le corriger. C'est cette correction qui est dite *correction de refroidissement* ; elle peut d'ailleurs être positive ou négative, suivant la relation du moment entre la température du calorimètre et celle de l'extérieur.

Pour établir les quantités qu'il faut ajouter (ou retrancher) aux températures lues, il faut connaître le *régime de l'appareil*, c'est-à-dire la manière dont la température du calorimètre varie indépendamment de l'expérience elle-même. Il faut donc observer, outre le temps de la combustion proprement dite, ce qui se passe avant et après. On *admet* de plus, que pendant l'expérience, les influences extérieures s'exercent telles qu'on les a observées avant et après, et proportionnellement à l'écart que les températures successives peuvent présenter avec l'équilibre complet. Cela est admissible si l'expérience est courte et les écarts relativement faibles. La correction à faire subir à chaque température lue après la combustion jusqu'au maximum inclusivement, dépend donc de ce qui a été observé avant la mise à feu et après que le thermomètre a commencé à redescendre.

De ces quelques remarques, il est facile de déduire la manière de faire les observations.

D'abord au début, pendant cinq à six minutes, on note de minute en minute les températures indiquées par le

thermomètre. Cette durée suffit si la marche de l'instrument est régulière pendant cette période. (Si l'on observait des sauts brusques dus à l'inertie du mercure, il faudrait recommencer les lectures pendant une nouvelle période de 5 minutes.) La différence entre la première lecture et la dernière, divisée par le nombre de minutes d'observation, donne le *refroidissement moyen avant l'expérience*. Ce refroidissement peut, suivant les cas, être *nul*, quand l'équilibre existe entre le calorimètre et son enceinte ; *positif* si l'eau du calorimètre est plus chaude que l'enceinte, le thermomètre baisse dans ce cas ; ou enfin *négalif* si le calorimètre est plus froid que l'enceinte, on voit alors le thermomètre monter.

Après la dernière minute de cette période, on met le feu, on note les températures de minute en minute jusqu'au maximum qu'il faut lire aussi exactement que possible. Lorsque le thermomètre redescend, on continue l'observation pendant à peu près huit à dix minutes de manière à avoir une marche régulière de l'instrument. La différence entre la température du *maximum* qui est la minute zéro de cette période et la température à la dernière minute, divisée par le nombre de minutes de la période, donne le *refroidissement moyen* après l'expérience.

Pour noter tous ces nombres, on prend une feuille de papier quadrillé à 5 millimètres sur laquelle on a déjà inscrit en tête toutes les autres données de l'expérience (voir la planche) et on les porte successivement les unes au-dessous des autres, en regard de la minute correspondante, sur la gauche de la feuille.

La combinaison des résultats des observations *avant* et *après* se fait le plus commodément au moyen d'une courbe. Sur le bas du papier quadrillé, on porte en abscisses les températures lues sur le thermomètre depuis la minute 0 jusqu'au maximum, en prenant, par exemple,

# EXPÉRIENCE CALORIMÉTRIQUE AVEC LES CALCULS

	<b>Houille.</b>
Eau dans le calorimètre. . . . .	2 200 gr.
Poids en eau de : . . . . .	.494
(obus + vase + agitateur + thermomètre) . . . . .	2 694 gr.

	Houille pesée = 180133
Vase + capsule Pt + 889535	
Vase ± capsule Pt + pastille + 7 9402	

Combustion du fer :  $q = 0^{\circ}02841$   
 $HAzO_3 = 0^{\circ}143 : q' = 0 03289$   
 $q + q' = 0^{\circ}06130$

10 <sup>h</sup> 45	0'	10 <sup>g</sup> 60
1	1	10 960
2	2	10 960
3	3	10 960
4	4	10 960
5	5	10 960
6	6	13 500
7	7	14 020
8	8	14 040

Corrections :

Temp. moy. : 12 <sup>h</sup> 23	- + 0 <sup>o</sup> 0033
Id. 13 76	- + 0 0074
Id. 14 03	- + 0 0080
<b>Total :</b>	<b>+ 0<sup>o</sup>0187</b>

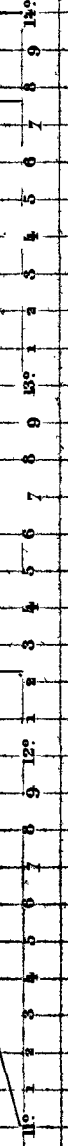
Maxim.	8	14 040
9	9	14 035
10	10	14 025
11	11	14 018
12	12	14 010
13	13	14 000
14	14	13 996
15	15	13 982
16	16	13 977
17	17	13 966
18	18	13 960

Excès lu : = 14<sup>o</sup>040 - 10<sup>g</sup>60 = + 3<sup>o</sup>080  
 Correction de refroidissement = + 0 0187

Excès corrigé : + 3<sup>o</sup>0987  
 $Q = 3^{\circ}0987 \times 2.694 = + 8^{\circ}3478$   
 Correction pour Fe et HAzO<sub>3</sub> = - 0 0613

Refroidissement moyen avant = 0<sup>o</sup>  
 après =  $\frac{0^{\circ}080}{10} = + 0^{\circ}008$

Q corrigé = + 8<sup>o</sup>3865  
 Q par gramme = 8<sup>o</sup>177





10 carrés pour *un* degré. On porte ensuite en ordonnées : 1° à l'origine, la valeur du refroidissement moyen *avant* (au-dessus de l'axe s'il est positif, au-dessous s'il est négatif) ; et 2° à la température du maximum, la valeur du refroidissement moyen *après*. Dans le but d'obtenir une approximation plus exacte, chaque carré représentera ici 0° 001. Il suffit ensuite de joindre les deux extrémités des ordonnées ainsi placées, pour avoir la courbe des corrections relatives à chaque température.

Pour corriger maintenant les températures lues de minute en minute pendant l'expérience proprement dite, on suppose que la température a varié d'une manière uniforme pendant toute la minute, ce qui permet d'appliquer la correction à la *température moyenne* entre le commencement et la fin. On cherche sur l'axe des abscisses cette température moyenne et, en mesurant l'ordonnée à ce point, on a la valeur de la correction à ajouter (ou à retrancher) à cette température. On écrit cette valeur à côté de l'intervalle de la minute considérée et l'on écrit les unes sous les autres les corrections relatives à toutes les minutes pendant lesquelles l'expérience s'est prolongée. Il ne reste plus qu'à faire la somme de toutes ces corrections partielles pour avoir la quantité totale à ajouter à l'excès lu directement, pour avoir l'*excès corrigé* avec lequel on fera le calcul. (Dans le cas où l'on ferait usage de thermomètres métastatiques en faisant sortir une quantité notable de mercure du réservoir, il y aurait lieu d'ajouter encore ici les corrections relatives à cette erreur, comme je l'ai indiqué précédemment. Voir page 45.)

On possède maintenant les éléments nécessaires pour calculer la quantité de chaleur dégagée  $Q$ , d'après la formule :

$$Q = P \times \text{excès corrigé.}$$

$P$  étant le poids total en eau du système.

De la quantité de chaleur ainsi trouvée, il faut retrancher celle qui a été dégagée par la combustion du fer et celle qui est relative à la formation de la quantité d'acide azotique constatée par le titrage acidimétrique. On se rappellera pour cela que : 1 gramme de fer dégage en brûlant 1<sup>cal.</sup> 6, et que la chaleur de formation de 1 gramme d'acide azotique dilué est de 0<sup>cal.</sup>,23.

On obtient ainsi une valeur Q corrigée et il ne reste plus qu'à rapporter les résultats à 1 gramme de matière pour avoir le pouvoir calorifique de la substance complète. Il est également facile, lorsqu'on le désire, d'établir par un calcul simple le pouvoir calorifique de la matière organique seule, supposée exempte de cendres, pourvu que l'on ait préalablement déterminé la quantité de celles-ci par une autre expérience.

*Remarque I.* — Pour les expériences très précises, il est bon de lire le thermomètre de demi-minute en demi-minute, depuis la combustion jusqu'au maximum, afin de saisir plus exactement l'instant de celui-ci. Les corrections de refroidissement, établies comme il a été dit, pour l'intervalle d'une minute, doivent alors être divisées par 2 lorsqu'on se sert de la courbe pour rectifier la température moyenne de l'intervalle d'une demi-minute.

*Remarque II.* — Dans ce qui précède, on n'a pas tenu compte de la petite quantité d'acide sulfurique qui résulte de l'oxydation du soufre de l'échantillon et qui se trouve dosé comme acide azotique ; l'erreur est en effet négligeable dans une expérience industrielle, surtout s'il s'agit d'un combustible peu sulfuré comme la plupart des houilles. Il n'en serait plus de même si la matière renfermait une quantité de soufre plus considérable. Il faudrait, dans ce cas, doser l'acide sulfurique dans le liquide après le titrage qui donne l'acidité totale et retrancher celle qui correspond à l'acide sulfurique.



## APPENDICE

*Détermination de la valeur en eau du système.* — Cette détermination se fait le plus commodément par voie expérimentale. Après avoir chargé l'appareil, comme on l'a vu, avec un poids connu de naphthaline pure comprimée en pastille et de l'oxygène à la pression qui doit être employée ordinairement, on l'installe dans le calorimètre contenant la quantité d'eau nécessaire, avec le thermomètre et l'agitateur, dans les conditions mêmes où se feront les expériences ultérieures. On mesure ensuite l'élévation de température produite par la combustion de la pastille. Connaissant la chaleur de combustion de la naphthaline, il est facile de calculer le poids en eau du système total en appliquant l'équation calorimétrique ordinaire :

$$Q = PC (t' - t)$$

où Q représente la quantité connue de chaleur dégagée par la combustion de la naphthaline et P le poids total en eau. En retranchant de ce poids total le poids de l'eau introduite dans le calorimètre, on aura le poids en eau de tout le système tel qu'il fonctionnera toujours et sans distinction de ses parties ; ce qui obligera naturellement à l'employer toujours dans les mêmes conditions.

Si l'on préfère ne pas employer la chaleur de combustion d'une substance organique, on peut également faire une double expérience. On brûle dans l'obus un poids connu, 1 gramme, par exemple, de naphthaline avec 2 300 grammes d'eau dans le calorimètre ; on recommence ensuite avec 0<sup>sr</sup>,800 environ du même composé et en ne mettant que 2,100 grammes d'eau dans le calorimètre. On a ainsi deux équations entre lesquelles on élimine la

chaleur de combustion de la naphthaline et l'on en déduit la valeur de l'équivalent en eau (1).

Ces expériences doivent être répétées plusieurs fois de manière à donner comme valeur définitive la moyenne de plusieurs opérations suffisamment concordantes.

*Détermination du pouvoir calorifique par des essais de vaporisation dans la chaudière d'un établissement industriel.* — Ces essais qui offrent l'avantage de pouvoir se faire avec une quantité de combustible aussi grande qu'on le désire, ont été fréquemment exécutés en Angleterre et en Allemagne surtout. S'ils ne fournissent pas pour la chaleur de combustion des valeurs absolument comparables à celles que donnent les expériences calorimétriques, elles présentent par contre l'intérêt d'indiquer d'une manière précise la manière dont le combustible se comportera dans un usage industriel et l'effet que l'on pourra en attendre sur la grille d'une chaudière à vapeur. Il suffira pour cela de l'employer dans des conditions identiques à celles de l'usage courant (grosseur des morceaux, degré de dessiccation, mode de chargement, tirage, etc.) et de faire abstraction dans l'estimation des résultats de toutes les causes de pertes qui sont inévitables dans un chauffage industriel, telles que chaleur emportée par le gaz, rayonnement des appareils, escarbilles dans les cendres, etc. On obtiendra ainsi non un pouvoir calorifique absolu, comme celui que fournit l'obus calorimétrique, mais un pouvoir relatif à l'usage spécial de la production de vapeur, lequel sera toujours nécessairement inférieur au pouvoir calorifique réel.

Ces essais n'étant pas des opérations de laboratoire, on ne trouvera ici qu'un aperçu sommaire sur la manière de les faire.

---

(1) Mahler (*loc. cit.*).

L'installation de l'expérience sera disposée suivant les ressources et l'aménagement de l'usine. Elle comprendra :

- 1° Une chaudière munie de tous ses accessoires ;
- 2° Des bassins, ordinairement au nombre de deux, destinés à la mesure de l'eau introduite dans la chaudière et placés à une hauteur suffisante pour que le liquide puisse entrer dans celle-ci sans le secours d'un injecteur quelconque. Ces deux bassins fonctionnent alternativement.

Pour éviter les complications, il est d'usage d'échauffer tout l'appareil au début de l'expérience avec une certaine quantité de combustible, jusqu'à ce que l'on ait atteint 100° et de terminer dans les mêmes conditions, en laissant dans la chaudière la même quantité d'eau et sur la grille la même quantité de combustible. Connaissant alors le poids de combustible brûlé, le poids et la température de l'eau introduite dans la chaudière et la température de la vapeur produite, on peut calculer l'*effet calorifique* que l'on exprimera soit en calories, d'après les règles ordinaires, soit en *unités de vapeur*. Les systèmes employés pour ces dernières sont au nombre de trois. On connaît :

*L'unité de Rankine* ; c'est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer l'unité de poids d'eau prise à 100° en vapeur à 100° (= 537 calories).

*L'unité de Brix* ; c'est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer l'unité de poids d'eau prise à 100° en vapeur à 112°5 ou 90° Réaumur (= 540<sup>cal</sup>,6).

*L'unité de Hartig*, qui prend de même l'eau à 100° et la vapeur à 150° (= 552<sup>cal</sup>,2).

Quelquefois aussi, on définit les unités en partant de l'eau à 0° ; il faut, dans ce cas, ajouter 100 calories aux nombres indiqués précédemment.

Résultats à indiquer après l'analyse d'un combustible :

- 1° Poids spécifique ;
- 2° Humidité ;
- 3° Composition et propriétés de la substance sèche totale, soit :

Cendres,	{ Oxygène, Rendement en coke, Matières volatiles, Pouvoir calorifique.
Carbone,	
Hydrogène,	
Azote,	
Soufre,	

- 4° Composition et propriétés rapportées par le calcul à la substance totale comprenant l'eau hygrométrique,

Même détail.

- 5° Composition et propriétés rapportées par le calcul à la substance organique supposée exempte de cendres ; soit :

Carbone,	{ Hydrogène disponible, Rendement en coke, Matières volatiles, Pouvoir calorifique.
Hydrogène,	
Azote,	
Oxygène.	

*Expression de la valeur des houilles destinées à la fabrication du gaz d'éclairage.* — Il peut être utile de connaître la signification de nombres que l'on trouve souvent sur des feuilles d'analyse (en Allemagne surtout) et qui sont destinés à indiquer la valeur relative des houilles destinées à la fabrication du gaz. Dans les essais relatifs à cette fabrication, on distille une certaine quantité de houille dans les conditions ordinaires et l'on détermine le nombre de litres de gaz fourni par 1 kilogramme du combustible.

Le gaz obtenu, on détermine son pouvoir éclairant à l'aide d'une flamme brûlant 100 litres à l'heure et l'on évalue ce pouvoir en bougies ou lampes normales.

Le produit du nombre de litres fourni par 1 kilogramme de houille et du nombre de bougies normales trouvées pour le bec de 100 litres à l'heure, exprime la valeur relative de la houille essayée.

Il est à peine besoin de remarquer que ces nombres ne seront comparables qu'à la condition d'employer partout la même unité d'éclairage et que la valeur absolue du produit dépend de cette unité. La distillation devra également se faire autant que possible dans les mêmes conditions. Une série de ces nombres méritera donc surtout confiance lorsqu'elle aura été établie par les mêmes expérimentateurs.

## B. ANALYSE DES COMBUSTIBLES GAZEUX INDUSTRIELS

Les gaz dont on a le plus fréquemment à s'occuper en pratique sont :

Les gaz de gazogènes ;

Les gaz de hauts fourneaux ;

Les gaz de combustion d'un four quelconque ;

Le gaz à l'eau et le gaz mixte fourni par les appareils qui marchent alternativement en gazogène avec de l'air et en gazogène avec de la vapeur d'eau (système Dowson, etc.).

Il ne saurait être question ici des procédés gazométriques complets et rigoureux, tels qu'on peut les pratiquer dans un laboratoire muni de tous les appareils nécessaires (1). Je me bornerai seulement à indiquer les appa-

---

(1) Voir pour cela Ogier : *Analyse des gaz*, Encyclopédie de Frémy ; et Cl. Winkler, *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase*.

reils les plus communément employés pour contrôler rapidement la marche des fours industriels avec une exactitude suffisante pour la pratique. Ces analyses sont d'ailleurs bien facilitées parce que ces gaz renferment toujours les mêmes éléments et parce qu'il n'est pas indispensable la plupart du temps de doser tous ceux-ci pour juger de leur qualité.

Les gaz simples que l'on rencontre dans ces mélanges sont : l'*acide carbonique*, l'*oxyde de carbone*, l'*oxygène* et l'*azote*, auxquels il faut joindre une quantité plus ou moins forte d'*hydrogène* suivant l'origine du gaz considéré et des carbures d'*hydrogène gazeux* pour les gaz de gazogènes alimentés avec de la houille, de la tourbe, etc.

Les principes qui doivent présider à la construction de tous les appareils destinés à ces opérations, sont de les rendre aisément transportables et d'un maniement facile et rapide; d'y adapter tous les organes nécessaires pour que l'appareil puisse se suffire à lui-même en évitant l'emploi des cuves, pipettes et autres ustensiles fragiles et encombrants employés ordinairement pour effectuer les mesures et les réactions indispensables. Dans tous ces appareils, les organes servant aux mesures de volumes gazeux sont désignés d'une façon générale sous le nom de *mesureurs*, ceux dans lesquels s'effectuent les absorptions ou les autres réactions, portent le nom de *tubes laboratoires*. Quelquefois les deux genres d'opérations peuvent être faites dans une partie unique de l'appareil.

#### I. — Prélèvement de l'échantillon destiné à l'analyse.

La disposition généralement adoptée pour puiser du gaz dans l'enceinte qui le renferme, consiste à plonger dans cet espace un tube dont l'extrémité extérieure est reliée avec un aspirateur.

On a imaginé de nombreuses dispositions plus ou moins

compliquées dans le but de rendre les opérations plus précises et d'obtenir des prises représentant autant que possible la composition moyenne du gaz à essayer. Suivant les cas, le tube sera en verre, en porcelaine ou en métal tel que le fer, le cuivre ou même le platine. La température de l'enceinte dans laquelle on devra plonger le tube guidera dans le choix de la matière à employer; mais il faudra ne pas oublier que des tubes métalliques peuvent dans beaucoup de cas exercer une action chimique sur les gaz, surtout lorsque ceux-ci sont très chauds, par exemple, absorber de l'oxygène, décomposer de la vapeur, etc., et par conséquent modifier la composition du gaz puisé.

Le plus souvent, les tubes employés sont simplement ouverts à l'extrémité. Ils offrent alors l'avantage de permettre le prélèvement du gaz dans un point déterminé de l'espace qui le renferme, mais ils se prêtent assez mal à l'obtention d'un échantillon de composition moyenne des gaz contenus dans une enceinte d'assez grande dimension. Pour remédier à cet inconvénient, on a eu l'idée (Gruner, Scheurer-Kestner, etc.) de boucher l'extrémité et de pratiquer une fente mince ou bien une série de petits trous suivant une génératrice du tube, de manière à puiser en même temps du gaz sur une certaine largeur de l'espace considéré. On n'est pas d'accord sur l'utilité de cette disposition. Ces fentes minces présentent en effet l'inconvénient de s'obstruer facilement par suite du dépôt des poussières tenues en suspension par les gaz et il est nécessaire de compliquer l'appareil par un dispositif spécial destiné au nettoyage de la fente pendant les opérations, si l'on ne veut pas être réduit à n'aspirer du gaz que par des points très limités restés ouverts, ce qui ne conduirait pas à un meilleur résultat que l'emploi d'un simple tube ouvert aux deux bouts. Cela explique la préférence que l'on donne presque partout aux tubes ordi-

naires, malgré les défauts que peut offrir leur emploi.

Pour obtenir les gaz avec la composition qu'ils possèdent réellement au point que l'on veut étudier, il est nécessaire de les refroidir immédiatement, si la température est élevée en ce point, de manière à empêcher leurs différents éléments de réagir ultérieurement les uns sur les autres. Ce n'est que par ce moyen que l'on pourra réussir à conserver le mélange dans l'état d'équilibre de dissociation. On entourera en conséquence le tube d'un réfrigérant avec circulation d'eau ; il est facile d'imaginer une disposition capable de s'adapter aux conditions dans lesquelles on se trouve.

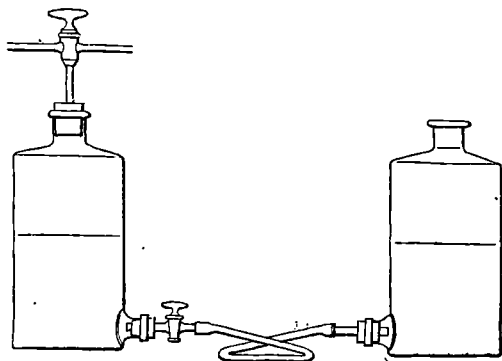


Fig. 30.

Parmi les nombreux modèles d'aspirateurs que l'on a construits, je ne citerai que l'appareil représenté figure 30, qui sert en même temps d'aspirateur et de gazomètre. Sa construction est des plus simples et chacun peut le monter et le réparer avec la plus grande facilité. Ces qualités suffisent à expliquer la fréquence de son emploi dans les établissements industriels.

Cet appareil se compose de deux flacons munis à leur partie inférieure d'une tubulure dans laquelle on fixe un bon bouchon traversé par un tube de verre de 8 à 10 cen-



timètres de longueur environ et de 8 à 10 millimètres de diamètre intérieur. Un tube de caoutchouc suffisamment long est lié à ces deux tubes et sert à faire communiquer les deux flacons entre eux. Le goulot supérieur de l'un des deux flacons est également fermé par un bouchon dans lequel on fixe l'un des tubes d'un robinet en verre à trois voies, de manière que l'extrémité de ce tube ne dépasse pas le bouchon dans l'intérieur du flacon; les deux tubes des deux autres voies sont placés en croix au-dessus du bouchon.

Pour faciliter le transport de l'appareil, on choisira ordinairement des flacons de 3 à 4 litres; mais s'il était nécessaire de prendre des échantillons plus considérables, il faudrait sacrifier la considération du poids et prendre des flacons de plus grande capacité.

On met habituellement dans les flacons une quantité d'eau légèrement acidulée suffisante pour remplir complètement l'un des flacons et l'autre jusqu'au-dessus de la tubulure inférieure. Ce liquide peut évidemment dissoudre une petite quantité de certains gaz contenus dans le mélange à analyser, par exemple de l'acide carbonique; mais comme les gaz puisés sont ordinairement les mêmes et que le liquide n'est pas renouvelé, celui-ci finit par se saturer après quelque temps d'usage et les premières analyses seront seules entachées d'une erreur appréciable.

Dans certains cas, on pourra aussi recouvrir l'eau du flacon-gazomètre d'une couche de pétrole bouillant à température très élevée et n'émettant par suite que des vapeurs négligeables. On évite ainsi le contact des gaz avec l'eau, mais ce moyen doit être proscrit si les gaz contiennent des carbures d'hydrogène.

Lorsque les gaz doivent être débarrassés de poussières qu'ils tiennent en suspension, on les filtre sur un tampon d'asbeste ou de coton de verre; si pour une raison quel-

conque il était nécessaire de les laver, on interposerait un barboteur ou un autre appareil de lavage entre le tube et le premier flacon de l'aspirateur.

La rapidité de l'aspiration doit également varier avec le but que l'on se propose. Si l'on veut étudier des gaz à un instant donné, on établira une forte différence de niveau entre les deux flacons et l'on ouvrira complètement le robinet de manière à aspirer une quantité suffisante de gaz dans le moins de temps possible. Si l'on désire au contraire connaître la composition moyenne pendant une période plus longue, il faudra s'arranger de manière à puiser le gaz lentement en remplissant le flacon pendant l'espace de temps convenu.

Avant de laisser pénétrer le gaz dans le flacon, on en laisse échapper pendant quelques instants à travers le tube horizontal du robinet pour expulser l'air contenu dans les tubes d'aspiration. L'aspirateur étant rempli, on le transporte au laboratoire où l'on procède le plus tôt possible à l'analyse du gaz.

## II. — Analyse du gaz.

*Appareils Orsat.* — Les appareils Orsat, plus ou moins modifiés, reposent tous sur un principe déjà appliqué industriellement avant leur apparition par MM. Schlœsing et Rolland pour le dosage de l'acide carbonique dans les gaz employés à la fabrication de la soude à l'ammoniaque (1). Vers 1874, Orsat eut l'heureuse idée de combiner un appareil capable de traiter successivement une même masse gazeuse par plusieurs réactifs placés dans des récipients différents, ce qui permet de doser l'un après l'autre un certain nombre de gaz contenus dans un mélange donné. La facilité avec laquelle on peut transporter

---

(1) *Ann. de chim. et phys.*, 4<sup>e</sup> série, 1868, t. XIV.

et manier cet appareil explique le succès qu'il eut immédiatement et les efforts que l'on fit partout pour faire disparaître quelques imperfections existant dans le modèle primitif, notamment pour supprimer l'emploi des poches en caoutchouc, chères et altérables, et pour diminuer la fragilité de l'ensemble.

Parmi les modèles existant aujourd'hui dans le commerce, celui que l'on rencontre le plus souvent en France est l'appareil Orsat-Salleron, installé pour absorber successivement 3 gaz (fig. 31).

Cet appareil comprend d'abord un *mesureur divisé* M, entouré d'un manchon cylindrique plein d'eau, afin d'éviter les variations de température. Le zéro de la division se trouve placé à un trait gravé sur le tube étroit soudé à la partie supérieure; le volume total est d'environ 115 centimètres cubes. Par un tube de caoutchouc L, fixé à la partie étroite du bas, le mesureur communique avec un flacon G à tubulure inférieure, que l'on peut élever et abaisser à volonté, et capable de contenir une quantité d'eau acidulée suffisante pour remplir tout le mesureur et le tube de caoutchouc en conservant du liquide jusqu'au-dessus de sa tubulure inférieure. Ce flacon servira pour aspirer et refouler les gaz dans les différentes parties de l'appareil et pour les mettre exactement à la pression atmosphérique en vue des mesures dans le tube gradué; dans ce dernier cas, on aura soin de placer le niveau de l'eau sur le même plan horizontal dans les deux vases.

Le mesureur peut être mis en communication avec trois appareils à absorption, au moyen d'une rampe capillaire formée par un tube en verre, ou pour plus de solidité par un tube en étain T, T, sur lequel sont soudées trois tubulures perpendiculaires à robinet. Chacune de ces tubulures est raccordée avec la partie supérieure d'un absorbeur au moyen d'un bon caoutchouc ou par un masticage si la rampe est en étain.

Les appareils absorbeurs se composent : d'un tube laboratoire (A B C) formé d'une partie supérieure capillaire, reliée à la rampe et portant un trait gravé au milieu de sa longueur environ ; d'un corps plus large renfermant un certain nombre de tubes de verre qui, en s'imprégnant de liquide, augmentent la surface de contact entre le gaz et le réactif ; malgré cette garniture, le corps doit encore pouvoir contenir tout le gaz du mesureur. Enfin, à la partie inférieure, se trouve un tube étroit plongeant jusqu'au fond d'un petit flacon de Woolf à 2 tubulures

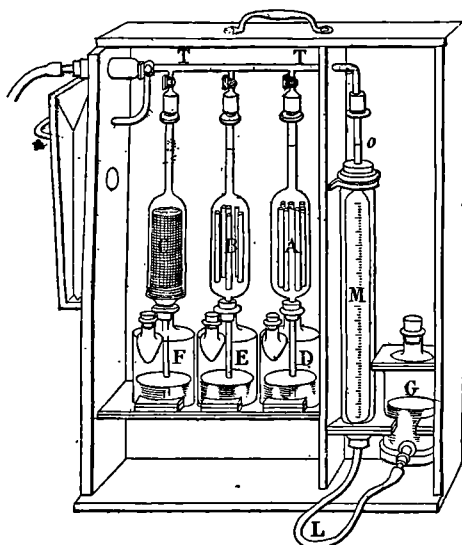


Fig. 31.

(F, E, D), qui sert de réservoir pour le réactif destiné au tube qui est au-dessus de lui.

L'extrémité de la rampe peut être raccordée avec le gazomètre ou avec la source qui doit fournir le gaz à analyser. Tous ces organes sont renfermés dans une boîte à poignée dont les deux grandes faces sont mobiles et qui sert à supporter et à transporter le tout.

Dans la majeure partie des cas, ces appareils sont employés à doser successivement dans les gaz : l'*acide carbonique*, l'*oxygène* et l'*oxyde de carbone*. Dans ce but, le premier flacon de Woolf, près du mesureur, est muni d'une solution assez concentrée de potasse caustique (1 p. KOH et 2 p. H<sup>2</sup>O); le second reçoit un mélange à volumes égaux de la même solution de potasse avec une solution saturée de pyrogallol, et le troisième contient une solution de chlorure cuivreux, Cu<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>, dans de l'acide chlorhydrique, ou bien une solution ammoniacale de ce composé. Cette dernière solution se prépare aisément en agitant un volume d'ammoniaque ordinaire additionné d'un volume de solution saturée à froid de sel ammoniacal, avec des copeaux de cuivre bien propres. Le tube laboratoire correspondant à cette solution cuivreuse, est fermé dans le bas de sa partie large par un bouchon en caoutchouc qui laisse passer le tube plongeant dans le flacon de Woolf. On peut y introduire de cette manière et y remplacer de temps en temps une toile de cuivre rouge au lieu des tubes de verre, de manière à éviter l'usure trop rapide du réactif cuivreux.

Lorsque l'appareil n'est pas en fonction, il faut boucher avec soin les tubulures latérales des trois flacons de Woolf pour soustraire à l'action de l'air les liquides qu'ils contiennent.

*Manière de se servir de cet appareil.* — 1° On commence par remplir les trois absorbeurs, jusqu'au trait marqué sur le tube supérieur, avec le liquide placé dans le flacon correspondant. Pour cela, il suffit de faire monter l'eau jusqu'au zéro du mesureur en élevant convenablement le flacon G, de fermer ensuite la communication de la rampe avec l'extérieur, puis d'ouvrir le robinet placé au-dessus de l'absorbeur que l'on veut remplir. En abaissant maintenant doucement le flacon G, l'air contenu

dans le tube laboratoire passe dans le mesureur et le liquide monte. Quand celui-ci aura atteint le trait placé sur le tube supérieur, on fermera le robinet qui est au-dessus et le tube restera rempli de réactif maintenu par la pression atmosphérique. Les trois absorbeurs sont remplis successivement de cette manière.

2° *Aspirer et mesurer le gaz.* — Après avoir rempli d'eau le mesureur jusqu'au zéro, on relie l'extrémité de la rampe avec le gazomètre contenant le gaz à analyser et, en abaissant le flacon G, on laisse pénétrer celui-ci de manière à remplir tout le mesureur. Comme ce gaz peut être mélangé avec de l'air qui se trouvait dans les tubes et dans la rampe, on l'expulse à travers la fourche soudée vers l'extrémité de la rampe, en remontant le flacon G et en plaçant convenablement les robinets. Cette purge des tubulures peut même être répétée une seconde fois si on le juge nécessaire; après seulement, on peut remplir définitivement le mesureur avec le gaz pur, en ayant soin d'en aspirer jusqu'en dessous du trait marqué 100.

On détache maintenant le gazomètre et en élevant avec précaution le flacon G, on s'arrange de manière que le liquide affleure exactement à la division 100, le niveau de l'eau étant sur le même plan dans le tube divisé et dans le flacon. L'excès de gaz d'abord aspiré est alors rejeté dans l'atmosphère par l'extrémité de la rampe restée ouverte pendant la dernière partie de l'opération; le tube étant capillaire, la diffusion n'est pas à craindre et le gaz est mesuré à la pression atmosphérique. Dès que la mesure est faite, on ferme le robinet placé à l'extrémité de la rampe.

3° Pour mettre le gaz en contact avec les réactifs, on ouvre le robinet placé au-dessus du premier absorbeur et on élève lentement le flacon G jusqu'à ce que l'eau soit arrivée au zéro du mesureur. Le gaz est ainsi chassé dans

l'absorbéur dont le liquide descend. En abaissant l'aspirateur G, on fait repasser le gaz dans le mesureur et l'on répète cette manœuvre deux ou trois fois pour bien assurer le contact entre le gaz et le réactif. Après quelques instants, on fait enfin repasser une dernière fois le gaz dans le mesureur et on lit le volume restant, en ayant soin de tenir l'aspirateur G à une hauteur telle que les niveaux du liquide soient sur un même plan dans le mesureur et dans le flacon.

La différence entre le volume primitif et le résidu mesuré donne le volume de gaz absorbé par le premier réactif.

On opère de la même façon avec les deux autres absorbéurs, en ouvrant chaque fois le robinet qui leur correspond et en maintenant les deux autres fermés.

Les mesures exécutées au moyen de cet appareil ne sont pas absolument précises, car on néglige totalement le gaz contenu dans les tubes formant la rampe et ses annexes. Malgré cela les résultats sont très suffisants pour la pratique. Les opérations, vu leur rapidité, peuvent être renouvelées fréquemment, d'autant plus que les réactifs placés dans les flacons de Woolf peuvent servir pour un assez grand nombre d'opérations.

Lorsque les appareils Orsat doivent servir à l'analyse de gaz contenant de petites quantités d'hydrogène et d'hydrocarbures, on y ajoute les pièces nécessaires à ces dosages. Le gaz en expérience est mélangé, après l'action des premiers réactifs, avec des quantités mesurées d'air et d'hydrogène dégagé dans l'appareil lui-même ; on a ainsi l'oxygène nécessaire pour brûler les gaz combustibles, plus une certaine quantité de gaz tonnant destiné à faciliter, ou même à provoquer cette combustion. Le tout est ensuite passé lentement et plusieurs fois à travers un tube de platine très étroit que l'on chauffe au rouge au moyen d'une lampe à alcool ou d'un bec de gaz.

Connaissant le volume du gaz à analyser et ceux de l'air et de l'hydrogène ajoutés; connaissant les diminutions de volume mesurées immédiatement après la combustion, puis après l'absorption

de l'acide carbonique formé pendant le passage dans le tube de platine chauffé, mesurant enfin l'oxygène resté en excès dans le résidu, on peut calculer l'hydrogène et le carbone du gaz essayé (1).

Les résultats ne sont qu'approchés et l'appareil ne doit pas être employé pour des gaz riches en composés hydrocarbonés.

Je crois inutile de décrire d'autres appareils du même genre, leur emploi étant toujours très simple et ressemblant plus ou moins à celui des appareils Orsat.

*Burette de Bunte.* — Cette burette est un perfectionnement heureux d'un instrument analogue dû à M. Raoult, dont l'usage était moins facile que celui de l'appareil tel qu'il a été construit par Bunte (fig. 32).

La burette de Bunte est formée par un tube gradué, de 110 centimètres cubes environ de capacité et portant à chacune de ses extrémités un robinet; le zéro de la graduation se trouve au

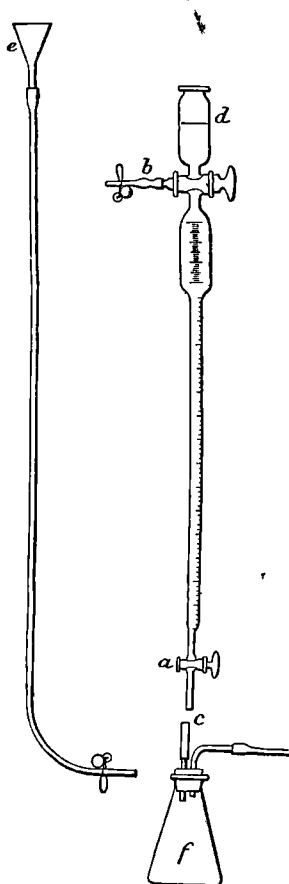


Fig. 32.

(1) Cette opération se faisant rarement, pour plus de détails voir Ogier, *Encyclopédie de Frémy, Analyse des gaz*, p. 213.



robinet supérieur. Le tube peut être uniformément cylindrique sur toute sa longueur et divisé en demi-centimètres cubes, ou bien être constitué par deux parties cylindriques de diamètres inégaux ; la portion la plus étroite, permettant une division en fractions plus petites que le 1/2 centimètre cube (ordinairement le 1/5 de centimètre cube) et donnant, par suite, des mesures plus précises, se place à la partie inférieure de manière à comprendre le point 100 et une trentaine de centimètres cubes au-dessus.

Le robinet *b* est à deux voies séparées, d'une construction spéciale (fig. 33). Il porte d'abord une voie ordinaire  $\alpha$ , destinée à mettre en communication les deux tubes  $\beta$  et  $\gamma$ , puis une deuxième voie percée dans un plan passant par l'axe de la clef et perpendiculaire à l'axe de la première voie  $\alpha$ . L'orifice intérieur de cette deuxième voie peut également déboucher dans les tubes  $\beta$  et  $\gamma$ . La

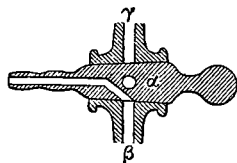


Fig. 33.

clef elle-même est étirée en tube du côté opposé à la poignée. Ce dispositif permet de faire communiquer avec l'extérieur soit l'espace  $\beta$ , soit l'espace  $\gamma$ , suivant la position du robinet. Dans la burette de Bunte, on munit la queue de ce robinet d'un bout de tube en caoutchouc avec une pince de Mohr, pour ouvrir ou fermer à volonté la deuxième voie. (Voir fig. 32.)

Au-dessus de ce robinet *b*, se trouve un entonnoir cylindrique *d*, portant un trait gravé vers sa partie supérieure ; sa contenance jusqu'à ce trait est de 25 centimètres cubes environ.

La burette est fixée dans la pince d'un support, de manière à pouvoir être agitée en tournant dans un plan vertical ; on peut encore l'entourer d'un manchon plein d'eau, pour maintenir uniforme la température du gaz.

Comme accessoires il faut : 1° un entonnoir ordinaire *e*,

de 250 centimètres cubes de capacité à peu près, dont l'extrémité est munie d'un tube de caoutchouc de longueur telle que le bout de ce caoutchouc étant fixé au tube *c* de la burette, l'entonnoir puisse être élevé au-dessus de l'extrémité supérieure de l'appareil ; le bas de ce caoutchouc peut être serré au moyen d'une forte pince de Mohr ; 2° une petite fiole conique d'Erlenmeyer *f*, de 25 à 30 centimètres cubes, que l'on choisit en verre assez fort. Dans le goulot de cette fiole on place un bon bouchon de caoutchouc à deux trous. Par l'un de ces trous, on fera passer l'extrémité *c* de la burette ; dans l'autre, on met un petit tube de verre coudé à angle droit et portant à l'extérieur un bout de tube de caoutchouc de 20 centimètres de longueur environ.

*Usage de la burette. 1° Introduction du gaz dans l'appareil.* — On peut procéder de deux manières pour y arriver. On met en communication avec le tube par lequel arrive le gaz, la queue du robinet *b*, en plaçant celui-ci de manière à faire déboucher la voie longitudinale dans le tube gradué de la burette, le robinet *a* étant également ouvert. On laisse alors le gaz passer dans l'appareil, soit en vertu de sa propre pression, soit en l'aspirant, jusqu'à ce que l'air soit complètement déplacé. On ferme à ce moment le robinet *a*, puis la voie de *b*, au moyen de la pince placée sur le petit tube de caoutchouc.

Si le gaz ne peut entrer de lui-même et si l'on ne possède aucun aspirateur, la burette elle-même peut en tenir lieu. Il suffit pour cela de la remplir d'abord avec de l'eau en mettant la pointe *c* en relation avec le tube de l'entonnoir *e* que l'on a eu soin de remplir préalablement. En ouvrant les robinets *b*, *a* et la pince du grand tube, l'eau pénètre dans la burette par le bas, déplace l'air et remplit complètement l'appareil. A ce moment, on ferme *a*, on détache le tube de caoutchouc de *c* et l'on relie la queue du

robinet *b* avec le tube devant amener le gaz ; il suffit maintenant d'ouvrir *a* pour faire écouler le liquide contenu dans la burette et y aspirer ainsi du gaz jusqu'en bas. Lorsqu'elle est remplie, on ferme *a* et *b* comme précédemment.

2° *Mesure du gaz.* — Pour arriver à mesurer 100 centimètres cubes du gaz sous une pression connue, on ajuste le caoutchouc de *e* au bout *c* de la burette, l'entonnoir *e* étant plein d'eau et élevé ; il faut avoir soin de s'assurer que le tube de caoutchouc est plein d'eau jusqu'à son extrémité et ne renferme pas la moindre bulle d'air. Ouvrant alors la pince du tube et le robinet *a*, on laisse le gaz se comprimer dans la burette jusqu'à ce que le liquide affleure exactement à la division 100 de la graduation. A ce moment précis, on ferme *a*. Après avoir rempli d'eau l'entonnoir *d* jusqu'au trait qu'il porte, on tourne doucement le robinet *b* de manière à faire communiquer l'intérieur de l'appareil avec l'entonnoir supérieur *d*, au moyen de la voie ordinaire du robinet. Comme le gaz intérieur a été mis sous une pression supérieure à celle qui existe à la base de *d*, une partie de ce gaz s'échappe à travers le robinet *b* et la couche d'eau qui le surmonte, jusqu'à ce que le contenu de la burette soit sous la pression atmosphérique augmentée de la petite colonne d'eau contenue dans l'entonnoir *d*, de la clef jusqu'au trait supérieur. Cette eau reste d'ailleurs suspendue en vertu de la capillarité si la voie du robinet *b* est bien faite, de façon qu'il ne puisse ni sortir du gaz, ni pénétrer d'eau dans la burette. Lorsque l'équilibre est atteint, on tourne *b* pour le placer, la voie longitudinale débouchant dans l'entonnoir *d*. Cette manière de mesurer le gaz ne nécessitera aucune correction si, dans toutes les lectures à faire dans la suite, on prend soin de placer toujours les différents résidus gazeux sous la même pression que le volume du début.

3° *Introduction des réactifs dans la burette et leur action.* — Il faut d'abord leur faire de la place dans le tube gradué. Pour cela, on adapte à la pointe *c* le petit flacon d'Erlenmeyer en serrant bien le bouchon dans son goulot. Avec la bouche ou à l'aide d'une pompe, on aspire l'air du flacon et, lorsque cet air est suffisamment raréfié, on ouvre avec précaution le robinet *a*, tout en continuant à aspirer. L'eau qui se trouve au-dessous du point 100 s'écoule graduellement et, quand il n'en reste plus qu'une faible quantité au-dessus du robinet *a*, on ferme celui-ci. Il est essentiel, dans cette opération, de produire une aspiration bien continue pour ne pas voir des bulles d'air rentrer dans l'appareil par la pointe *c*; il est d'ailleurs facile d'y arriver avec un peu d'habitude. Le réactif à introduire est placé dans un verre à pied ou dans une petite capsule en porcelaine dans laquelle on fait plonger la pointe *c* de la burette. Si maintenant on vient à ouvrir de nouveau le robinet *a*, le gaz étant raréfié, le réactif montera dans le tube *c* et viendra prendre la place d'une partie de l'eau qui est sortie. Lorsque le liquide ne monte plus, on referme le robinet *a*, puis on enlève le verre ou la capsule.

Pour faciliter l'action du réactif introduit, on place la burette horizontalement et on l'agite lentement, en fermant pendant ce temps l'orifice de l'entonnoir *d* avec la paume de la main, ou mieux avec un bouchon de caoutchouc.

Si l'instrument n'est pas entouré d'un manchon plein d'eau, il faut éviter de saisir la partie divisée avec les mains pour ne pas échauffer le gaz qu'elle contient. Afin de s'assurer que l'action du réactif est complète, il est bon de présenter encore une fois du réactif à la pointe inférieure et d'en laisser pénétrer une nouvelle quantité dans la burette, après quoi on agite de nouveau.

4° Pour mesurer le résidu, il faut commencer par mettre l'intérieur de l'instrument en communication avec l'entonnoir *d* en plaçant convenablement le robinet *b*. Il entre ainsi de l'eau jusqu'à ce que la pression première soit rétablie, si l'on a soin de maintenir toujours le niveau du liquide au trait marqué sur l'entonnoir *d*. On se trouve ainsi dans les mêmes conditions de pression que pour la première mesure et il ne reste plus qu'à lire la division à laquelle affleure le liquide dans la burette.

5° Après le premier réactif, on pourra en introduire un second, puis un troisième, etc., en opérant comme pour le premier; la série pourra, par exemple, être la même que celle dont il a été question pour l'appareil Orsat.

Quelquefois avant de lire le volume du gaz restant, ou pour employer un nouveau réactif destiné à absorber un autre gaz resté dans le résidu, il est nécessaire d'enlever le liquide qui se trouve dans l'instrument pour n'y laisser que de l'eau. Cela arrive, par exemple, lorsque le réactif employé peut diffuser des gaz dans ceux qui restent (hydrosulfite de sodium,  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$  ammoniacal, etc.), ou bien lorsque le nouveau réactif à utiliser est incompatible avec l'ancien. On commence alors par extraire de la burette autant de liquide que l'on peut, en aspirant comme il a été dit plus haut, puis on laisse pénétrer de l'eau pure par le haut. Cette eau lessive les parois le long desquelles elle ruisselle et lave le gaz lui-même. En recommençant plusieurs fois cette manœuvre, on arrive à ne plus avoir que de l'eau dans la burette.

La burette de Bunte est un appareil des plus commodes; elle donne des résultats très précis, supérieurs à ceux que l'on obtient avec les appareils Orsat. Théoriquement, elle permet l'emploi successif d'un nombre illimité de réactifs, même des plus incommodes à manier, tels que le brome et l'acide sulfurique fumant. En réa-

lité, de pareilles opérations deviendraient fort compliquées à cause des nombreux lavages qu'il faut alors faire subir à l'instrument et aux résidus gazeux ; et si ces lavages n'étaient pas faits avec de l'eau exactement bouillie, la diffusion dans le résidu des gaz dissous pourrait ne plus être négligeable, pas plus que la solubilité dans l'eau des gaz résiduels, tandis que l'on peut ne pas tenir compte de ces inconvénients lorsqu'il ne s'agit que d'un petit nombre d'opérations.

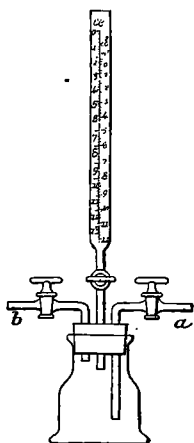


Fig. 34.

*Appareil de Thoerner pour le dosage de l'acide carbonique.* — Le principe de cette méthode est le suivant : le gaz à analyser est enfermé dans un espace clos jaugé ; on connaît donc son volume. Si l'on vient à mettre cet espace en communication avec un récipient placé au-dessus et contenant une lessive de potasse, la lessive en entrant absorbera l'acide carbonique et pénétrera jusqu'à ce que l'équilibre soit

établi, le volume du gaz absorbé étant remplacé par un égal volume de liquide entré. De la quantité de liquide employé on déduira le volume de gaz disparu dans le volume primitif.

Ce principe avait déjà été mis à profit par Rudorff pour doser l'humidité dans l'air et l'acide carbonique dans le gaz d'éclairage. Pour indiquer le moment où l'équilibre est atteint, l'appareil de Rudorff est muni d'un manomètre (1).

Thoerner a supprimé ce manomètre, ce qui nécessite un mode de graduation particulier pour son appareil. Celui-ci

(1) *Bericht. der deuts. chem. Gesells.*, 1880, p. 149.

se compose d'un flacon assez fort, dont la capacité jauge exactement 100 centimètres cubes à 17°, lorsque le flacon est muni du bouchon en verre rodé qui doit le fermer hermétiquement (fig. 34). Ce bouchon porte une burette à robinet pouvant contenir 15 à 16 centimètres cubes et graduée en dixièmes de centimètre cube. Au-dessous du robinet se trouve un bec suffisamment capillaire pour que le gaz ne puisse pas diviser le liquide qui s'y trouve. Dans le bouchon s'engagent encore deux tubes à robinet *a* et *b*, coudés à angle droit en dehors du flacon ; le premier *a* pénétrant jusque vers le fond du flacon, le second *b* partant de la partie supérieure. Enfin, le bouchon est aussi traversé par un petit thermomètre que l'on n'a pas représenté dans la figure afin de ne pas trop la compliquer.

La hauteur totale de l'appareil est de 37 centimètres environ, il est accompagné d'une pince en bois destinée à serrer le col du flacon et dont le manche sert à maintenir le tout pendant l'opération. On évite ainsi de toucher avec la main la capacité renfermant le gaz dont l'échauffement causerait des perturbations notables.

Pour l'usage de cet appareil, on prépare une lessive de potasse renfermant 20 grammes de potasse caustique pour 100 grammes d'eau distillée.

*Graduation de l'appareil de Thörner.* — Supposons que l'on remplisse le flacon d'air exempt d'acide carbonique et la burette jusqu'au zéro avec la lessive de potasse indiquée. Si l'on ouvre le robinet de la burette, les deux autres robinets *a* et *b* demeurant fermés, il entrera dans l'appareil une certaine quantité de lessive qui comprimera l'air. Cette quantité dépendra d'ailleurs de la hauteur de la colonne du liquide dans la burette et de son poids spécifique. De plus, en laissant ouvert le robinet de la burette, le gaz ne pourra sortir à travers celle-ci, à cause du faible diamètre de sa pointe capillaire.

Il entrera donc *toujours* dans le flacon une certaine quantité de lessive indépendante de l'acide carbonique qui peut se trouver dans le gaz et *en plus* du volume de liquide destiné à remplacer cet acide carbonique. Cette quantité devra donc être retranchée du volume total de lessive entrée ; elle donnera lieu à une correction variable avec la hauteur du liquide resté dans la burette ; la valeur de cette correction ira par conséquent en diminuant depuis le zéro de la graduation, jusqu'au bas et il faudra la déterminer pour chaque point de la hauteur.

*Exemple du tableau établi pour un de ces appareils, à 17° et 760 millimètres de pression :*

Vol. écoulés lus.	Correct. à retrancher.	Vol. écoulés lus.	Correct. à retrancher
3 <sup>es</sup>	— 2 <sup>es</sup> 9	10	— 1 <sup>es</sup> 5
4	— 2 7	11	— 1 3
5	— 2 5	12	— 1 1
6	— 2 3	13	— 0 9
7	— 2 1	14	— 0 8
8	— 1 9	15	— 0 7
9	— 1 7		

Cette table n'a de valeur évidemment que pour l'appareil avec lequel elle a été dressée et à la condition de faire toujours usage d'une lessive de potasse de même poids spécifique. De plus, ces corrections ne sont exactes qu'à la température et à la pression où elles ont été établies. Si l'on opère à une autre température, il faut ajouter de nouvelles corrections.

*Pour 1 à 8 p. 100 d'acide carbonique trouvé en volume :*

Températ. comprise entre :	—	Corrections :
5° et 8°	—	+ 0,3
8 — 10	—	+ 0,2
10 — 13	—	+ 0,1
13 — 17	—	0,0
17 — 20	—	— 0,1
20 — 25	—	— 0,2
25 — 30	—	— 0,3



Pour 8 à 15 p. 100 d'acide carbonique trouvé en volume :

5° et 9°	—	+ 0,2
9 — 13	—	+ 0,1
13 — 17	—	0,0
17 — 20	—	— 0,1
20 — 25	—	— 0,15
25 — 30	—	— 0,2

Si l'on opère à une pression différente de 760 millimètres, il faudra également corriger les résultats de la manière suivante :

Pour une différence avec 760 millimètres de  $\pm 30$  millimètres de mercure :

Vol. de CO <sup>2</sup> trouvé :		Corrections :
1 à 3 vol. p. 100	—	$\pm 0,2$
3 — 9 — — —	—	$\pm 0,1$
9 — 14 — — —	—	0,0

Pour des variations de pression moindres de 30 millimètres, les corrections seraient encore plus faibles.

*Nota.* — Les corrections relatives à la température et à la pression sont communes à tous les appareils.

*Fonctionnement de l'appareil.* — Après avoir rempli la burette de potasse jusqu'au zéro, on met le tube *a* en relation avec la source de gaz en ouvrant en même temps les deux robinets *a* et *b*. On fait passer le gaz dans l'appareil pendant deux ou trois minutes en se servant d'un aspirateur, si cela est nécessaire et, lorsque l'air est totalement déplacé, on ferme les robinets en s'arrangeant de façon que le gaz soit à la pression atmosphérique dans le flacon.

On laisse ensuite couler la lessive de potasse en agitant avec précaution le flacon d'un mouvement circulaire, afin d'éviter que la potasse ne vienne à toucher le bouchon. La lessive coule d'abord assez fort, puis plus faiblement et enfin goutte à goutte. Lorsque pendant

trois à quatre secondes aucune goutte n'est plus tombée, on ferme le robinet de la burette et on lit le nombre de centimètres cubes entrés dans le flacon; soit, par exemple 8 centimètres cubes. En cherchant dans la table construite pour l'appareil comme il a été expliqué ci-dessus (supposons que ce soit celle qui précède, pour fixer les idées), on trouve pour 8 centimètres cubes la correction  $1^{\text{cc}},9$ ; le volume de potasse qui remplace le gaz carbonique absorbé est donc de  $8^{\text{cc}} - 1^{\text{cc}},9 = 6^{\text{cc}},1$ . Il y avait donc  $6^{\text{cc}},1$  d'acide carbonique dans 100 centimètres cubes de gaz essayé.

Pour simplifier l'évaluation, on peut mettre sur la burette à potasse une *deuxième graduation*, dont la lecture donnera directement le résultat de la différence que nous venons de calculer, c'est-à-dire le pour-cent du gaz en acide carbonique. Ainsi, pour l'appareil dont j'ai donné la table on mettra :

A la hauteur de $3^{\text{cc}}$ , la différence ( $3^{\text{cc}} - 2^{\text{cc}},9$ ) =	$0^{\text{cc}},1$	p. 100 de $\text{CO}^2$ .
— 4	— ( $4 - 2\ 7$ ) =	1 3 — —
— 5	— ( $5 - 2\ 5$ ) =	2 5 — —
— 6	— ( $6 - 2\ 3$ ) =	3 7 — —

et ainsi de suite pour chaque centimètre cube, ou même, si l'on veut, pour chaque demi-centimètre cube.

Dans le cas où l'on désirerait éviter les corrections relatives à la température, on peut plonger le flacon dans un vase rempli d'eau maintenue à  $17^{\circ}$ .

Cet appareil de Thörner emploie un volume gazeux relativement faible; si cela est nécessaire, le volume du flacon peut être porté à 200 centimètres cubes, 300 centimètres cubes et même 500 centimètres cubes; on augmente alors proportionnellement la capacité de la burette.

## DEUXIÈME PARTIE

### ESSAI ET ANALYSE DES MINERAIS

---

#### I. — Échantillonnage.

Il se fera d'après les mêmes principes et par les mêmes procédés que celui des combustibles solides. (Voir pages 1 et 2.)

#### II. — Essai des minerais par voie sèche.

Ces essais ont principalement pour but de fournir des renseignements sur la qualité et la quantité de la fonte que l'on peut obtenir avec un minerai ou avec un mélange de minerais donnés. Ils permettent également d'étudier empiriquement les fondants à employer et les proportions qui seront les plus avantageuses pour le traitement au haut fourneau. Le but direct de l'opération est donc d'obtenir un culot de métal réduit et carburé, avec une scorie fondue nettement séparée du régule de fonte. L'examen du poids de ce régule métallique et de ses caractères, ainsi que celui des caractères de la scorie, permettent d'établir les propriétés générales du minerai.

Les gangues des minerais n'étant que très rarement constituées de manière à fondre seules à la température du fourneau, il faudra presque toujours ajouter à l'essai des réactifs étrangers auxquels on donne le nom de *fondants*, parce qu'ils sont destinés à produire une scorie liqui-

fiable. Pour le choix de ces réactifs, on sera guidé par le résultat que l'on se propose d'atteindre.

S'agit-il d'étudier, en même temps que les propriétés du minerai, la composition du lit de fusion à employer en grand, il faudra nécessairement faire usage des substances constituant les fondants que l'on aura à sa disposition pour l'exploitation industrielle; si au contraire on se propose seulement d'établir le rendement en fonte d'un minerai donné, on pourra alors se servir de substances non employées en grand, mais capables de faciliter l'opération même de l'essai.

En tout cas, on cherchera pour faire le mélange :

1° A connaître la proportion de matière fixe que renferme le minerai (par calcination) ;

2° A déterminer, soit par l'examen minéralogique, soit par quelques essais qualitatifs, quelle est la composition de la gangue.

Avec des minerais totalement inconnus, il faudra ordinairement faire une première opération dont les résultats serviront à rectifier la composition du mélange pour les essais définitifs.

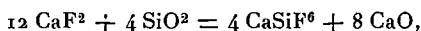
L'expérience a montré que le nombre des fondants à employer peut être très limité et que le dosage peut être fait dans la plupart des cas suivant des règles assez simples. Voici, par exemple, un tableau indiquant les proportions générales pour des essais où la craie et le spath-fluor servent de fondants (1) :

Pour 100 parties				
de fer magnétique, ajouter	10 p.	de craie,	25 p.	de spath-fluor.
de fer oligiste	—	5	—	25
d'hématite rouge	—	25	—	25
d'hématite brune	—	20	—	20 à 25
de minerais argileux	—	25 à 30	—	25 à 30

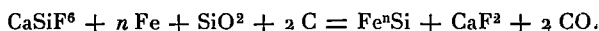
(1) *Diction. de Stohmann*, t. II, p. 508.

de sphéro-sidérites, ajouter 20 à 25 p, de craie, 25 p, de spath-fluor,  
 de scories d'affinage — 20 à 25 — 20 à 25 —  
 de fers spathiques — 10 à 15 arg. silic., 20 à 25 —

On a fait observer, au sujet des mélanges contenant du fluorure de calcium, que l'emploi de ce réactif conduit fréquemment à des résultats trop élevés, car il provoque le passage d'une certaine quantité de silicium dans le fer. Il se formerait d'abord un silico-fluorure de calcium, suivant la réaction :



et ce produit serait ensuite décomposé par le fer en présence de la silice et du charbon :



Ce fondant ne devra donc être employé qu'avec précaution (1).

D'autres mélanges peuvent être formés de la manière suivante :

Pour des fers oxydulés, des fers spathiques, des hématites rouges et brunes : 10 parties de minerai avec 2 à 2,5 parties de verre pilé et 2,5 à 3 parties de chaux.

Pour des minerais silicieux et des scories : 10 parties de minerai avec 1 partie de verre pilé et 4 parties de chaux.

Pour des minerais silicieux et argileux : 10 parties de minerai avec 0 à 2,5 parties de verre pilé et 2,5 à 3 parties de chaux (2).

Pour des minerais sulfureux, on peut faire usage d'un mélange fortement basique, afin de se rendre compte si le soufre passera dans la scorie.

Suivant les usages, on opère sur une quantité plus ou moins grande de minerai. Souvent on emploie 2 à

(1) *Post. édit. française*, p. 172.

(2) *Diction. de Stohmann*, t. II, p. 508 et 509.

3 grammes avec des creusets de 5 à 6 centimètres de hauteur, d'autres fois on prend de 10 à 20 grammes et des creusets de 15 centimètres.

*Creusets.* — Pour les essais sur 2 à 3 grammes, on emploie souvent des creusets de Hesse munis d'un pied, hauts de 105 millimètres environ et larges de 40 millimètres (fig. 35). Si l'on opère sur 10 à 20 grammes de minerai, on prend de bons creusets en terre de forme ordinaire et de 15 centimètres de hauteur à peu près.

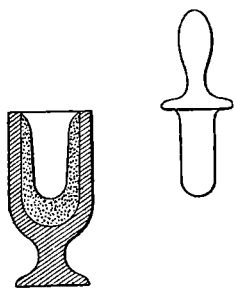


Fig. 35.

Ces creusets sont garnis intérieurement d'une couche de charbon nommée *brasque*, destinée à servir de matière réductrice et carburante, et à empêcher le contact de la paroi argilo-siliceuse avec le mélange que l'on traite. Cette brasque peut se préparer de plusieurs manières :

1° En délayant un peu d'argile dans de l'eau à laquelle on ajoute ensuite du charbon de bois en poudre de manière à obtenir une pâte presque sèche ;

2° En humectant la poudre de charbon avec une solution faible de gomme arabique ;

3° En gâchant du noir de fumée avec de l'huile jusqu'à consistance très épaisse. Ces deux derniers mélanges sont préférables au premier où l'argile peut être nuisible.

Pour brasquer un creuset, il faut commencer par le remplir avec la pâte qui a été préparée d'avance, en la tassant faiblement et également partout, puis on comprime avec un mandrin en bois tourné ayant le volume et la forme de la capacité que l'on désire obtenir et en ayant soin de faire continuellement tourner le mandrin autour de son axe pendant qu'on l'enfonce et qu'on le retire. La surface de la cavité est ainsi parfaitement lisse.

Si l'on n'avait pas de mandrin, on pourrait remplir le creuset de mélange charbonneux en tassant celui-ci fortement et également avec un pilon, après quoi on creuserait la cavité nécessaire avec la lame d'un couteau, en lissant enfin la surface aussi complètement que possible.

La brasque étant posée, on porte les creusets dans un endroit chaud pour les faire sécher complètement; si le mélange contient de l'huile, on les calcine en élevant doucement la température jusqu'au degré nécessaire pour décomposer la matière organique.

*Remplissage du creuset.* — Dans un mortier en fer bien propre, on mélange intimement le poids de minéral pulvérisé à traiter, avec les quantités de fondants nécessaires, calculés pour la partie fixe de l'essai. Le mélange est ensuite versé sur une main de cuivre suffisamment grande, d'où on le passe dans le creuset brasqué en veillant à ce qu'il tombe bien au centre et qu'il n'en reste pas contre les parois, au-dessus de la masse. Le mortier et la main seront soigneusement balayés avec un pinceau pour réunir les dernières parcelles du mélange dans le creuset.

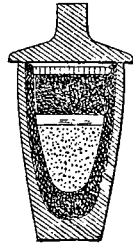


Fig. 36.

La matière bien tassée est recouverte de charbon de bois en poudre et bien sec jusqu'à remplir le creuset; quelquefois, pour faciliter la fusion, on place sur le mélange, avant le charbon, une petite couche de spath-fluor pulvérisé lorsque le mélange n'en renferme pas. Enfin, on couvre le tout avec une rondelle de charbon de bois et on ferme le creuset par un couvercle en terre luté à la terre glaise sur tout le pourtour, sauf sur une longueur de 1 centimètre environ, de manière à permettre aux gaz de s'échapper de l'intérieur sans sou-

lever le couvercle. La figure 36 montre la coupe du creuset complètement rempli.

*Chauffage des creusets.* — Les creusets sont ordinairement chauffés dans un four à vent capable de produire une température suffisamment élevée.

La figure ci-contre (fig. 37) donne les indications nécessaires pour la construction de ces fours tels qu'ils

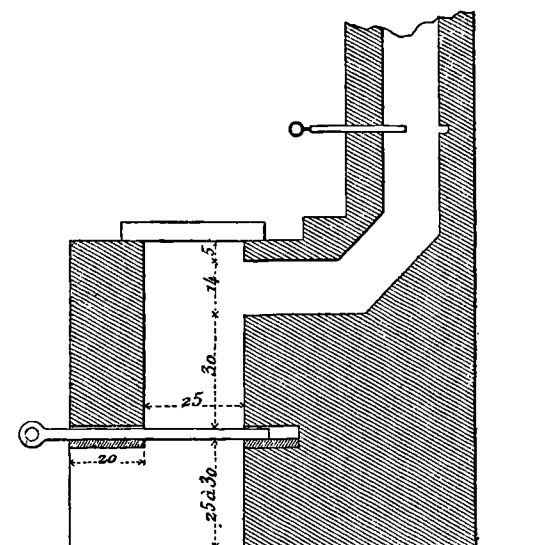


Fig. 37.

ont été établis par H. Sainte-Claire-Deville. La section intérieure de la cuve est circulaire ; la maçonnerie en contact avec le combustible doit être faite en bonnes briques réfractaires ; les barreaux de la grille seront confectionnés avec du fer carré de 30 millimètres d'épaisseur.

Quant à la cheminée, on lui donnera au moins une dizaine de mètres d'élévation de manière à obtenir un tirage énergique. Dans ces conditions, la marche de ces fours est très satisfaisante.



Le creuset doit être supporté sur la grille du fourneau par un fromage de terre de 3 centimètres environ de haut. Le four sera chargé ordinairement avec du coke ou du charbon de cornues cassé à la dimension de grosses noix et complètement séparé de la poussière. On peut aussi se servir d'un mélange à volumes égaux de coke et de charbon

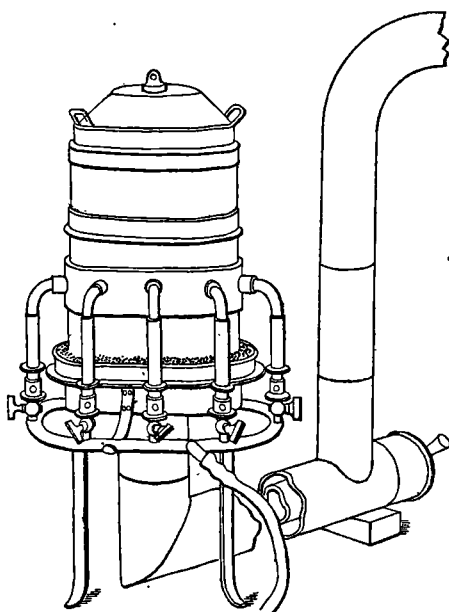


Fig. 38.

de bois de même dimension; ce mélange est plus facilement combustible que le coke seul, il est indiqué pour les fours dont le tirage n'est pas parfait. Le charbon de bois seul n'est pas avantageux, il brûle beaucoup trop vite, ce qui nécessite l'introduction presque continuelle de charges nouvelles. On aura soin d'ailleurs de se procurer du coke tenant le moins possible de cendres, pour éviter la formation de scories qui pourraient attaquer l'exté-

rieur du creuset. Le four étant rempli de combustible, avec précaution pour ne pas déranger le creuset, on met le feu par le haut et on le laisse se propager lentement jusqu'en bas, de manière à échauffer le creuset progressivement. La marche du four doit être réglée de telle sorte que la température soit modérée au début de l'opération et les additions de combustible devront être assez fréquentes pour que le creuset ne soit jamais découvert.

Après une heure et demie de chauffage environ, dont la moitié à la température maximum, on laisse le four se vider presque totalement et on ferme les ouvertures pour laisser refroidir.

Dans un laboratoire possédant des conduites de gaz, ces essais se feront très bien dans un *four intensif marchant à l'air chaud*, tel que les fournit la maison P. Lequeux, à Paris (fig. 38). Ces fourneaux permettent d'atteindre facilement la température nécessaire à ces essais ; il est aisé d'y produire un échauffement progressif du creuset, et, le gaz une fois réglé, on n'a plus à s'occuper de l'appareil. Ils offrent en outre un grand avantage pour la conservation des creusets ; ceux-ci, n'ayant aucune charge à supporter à haute température et n'étant jamais en contact avec des matières fondues capables de les ronger, se trouvent toujours intacts après l'opération et l'on sait qu'il n'en est pas toujours ainsi dans les fours chauffés au coke où les mécomptes sont fréquents lorsqu'il est nécessaire d'atteindre une température très élevée, comme c'est le cas pour les essais qui nous occupent ici.

Après refroidissement, on enlève le couvercle du creuset pour en extraire la masse fondue. Le globule principal de fonte se trouve à la partie inférieure et se détache presque toujours avec facilité ; la scorie porte souvent un certain nombre de grains métalliques plus ou moins gros incrustés dans sa surface latérale ; quel-

quelquefois même, surtout lorsque la liquéfaction de la scorie n'a pas été suffisante, il peut y avoir du métal à l'intérieur.

Après avoir enlevé le bouton principal, on casse la scorie dans un mortier couvert, d'abord en deux ou trois morceaux pour examiner l'aspect de sa cassure; puis, ceci fait, on la pulvérise complètement dans le même mortier et, à l'aide d'un barreau aimanté, on extrait de la poudre toutes les particules métalliques pour les réunir au bouton principal. Il est alors possible de déterminer le poids total de la fonte produite.

APPRÉCIATION DES RÉSULTATS. — 1° *Métal*. — Dans un essai bien réussi avec des minerais purs, le régule est gris, mais sans présenter de lamelles de graphite à l'extérieur; s'il y en a, on peut admettre que la température a été trop élevée. Un culot formé de fonte blanche peut provenir d'une carburation incomplète par suite de traitement à température trop basse, ou être produit par la présence dans le métal de matières étrangères telles que Mn — Si — P — As, etc.

2° *Scorie*. — L'aspect de la scorie permet de juger surtout si les fondants ont été employés en quantités convenables. Lorsque l'opération a été bien conduite, la scorie a été bien liquéfiée, sa cassure est conchoïdale, son aspect est celui d'un émail; sa couleur peut être grise, légèrement jaune, quelquefois violette s'il y a du manganèse, mais elle ne doit jamais être verte, ce qui indiquerait un déplacement incomplet du fer. Une scorie à cassure terreuse, rugueuse et brune renferme trop de bases, un grand excès de chaux peut même la faire tomber en poudre. Trop de silice fournit une scorie vitreuse dont les fragments ont des arêtes tranchantes et dont les bords peuvent être translucides et même transparents. C'est dans cette catégorie surtout que l'on trouve des scories vertes encore ferrugineuses. Dans le cas où la scorie

vitreuse est grise, l'opération peut être considérée comme réussie au point de vue du rendement en métal.

Il est d'ailleurs toujours possible de contrôler les conclusions que l'on a tirées de l'aspect des produits formés par l'analyse de ceux-ci.

APPRÉCIATION DE LA FACILITÉ AVEC LAQUELLE UN MINÉRAI SE RÉDUIT. — Outre l'étude

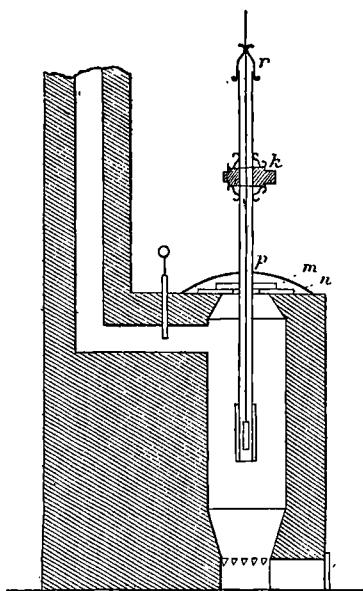


Fig. 39.

de la quantité de fonte qu'un minerai peut donner et de la nature des fondants à employer, on peut encore se proposer de déterminer avec quelle facilité il sera réductible au haut fourneau. Il existe un procédé imaginé par Wiborg dans ce but (1). Le principe de l'opération consiste à faire agir sur le minerai de l'oxyde de carbone dans des conditions aussi analogues que possible à celles du haut fourneau, puis à déterminer la quantité de fer réduit après un temps déterminé. Pour

se rapprocher des conditions réelles, il faudra donc que la température des gaz soit notablement supérieure à celle du minerai sur lequel ils doivent agir.

Pour ces essais, on construira un four à cuve-cylindrique (fig. 39) ayant 130 centimètres de hauteur et 30 centimètres de diamètre intérieur. La partie inférieure est

(1) *Teknisk Tidsskr.*, 1887, p. 89.

munie d'une grille et le haut communique avec une bonne cheminée portant un registre.

Il faut avoir ensuite un tube en fer forgé de 180 centimètres de longueur et de 45 millimètres de diamètre intérieur. La partie inférieure de ce tube sera brasquée en dedans et en dehors avec un mélange d'argile et de graphite. Une bague de suspension  $m$  est fixée de telle manière que l'extrémité inférieure du tube se trouve à 50 centimètres de la grille lorsque cette bague s'appuie sur un cercle de fer  $n$  fixé sur l'ouverture du fourneau. La fermeture de celui-ci est en outre réalisée par une calotte en tôle  $p$ , à travers laquelle passe le tube. Celui-ci porte aussi, vers le milieu de la portion qui reste en dehors du fourneau, un robinet à large voie  $k$  (25 millimètres environ), et peut recevoir à son extrémité supérieure un ajustage mobile  $r$  dont l'ouverture n'est que de 12 millimètres.

On prépare également un petit panier cylindrique en toile métallique de fer à 16 mailles par centimètre carré. Il aura 9 centimètres de longueur et 15 millimètres de diamètre. Ces dimensions lui permettront de passer facilement dans la voie du robinet porté par le tube de fer.

Quant au minerai destiné à l'expérience, on le prendra en grains de dimensions telles qu'ils passent à travers un tamis à 4 mailles par centimètre carré, et restent sur un tamis à 16 mailles par centimètre carré, en rejetant toute la matière en poudre. De cette manière, le treillis du petit panier précédemment décrit ne laissera rien échapper.

Dans une opération préliminaire, on commence par déterminer la température qui existe dans le tube, le four étant chargé avec du charbon de bois et en pleine combustion. A cet effet, on y suspend des alliages dont la température de fusion est connue et l'on note les hauteurs auxquelles ces alliages fondent; on trouvera par exemple 800° au bas du tube et 300° près de l'anneau de

suspension, avec un certain nombre de points intermédiaires. (La pince thermo-électrique de M. Le Chatelier pourrait aussi rendre ici de bons services, c'est un appareil d'une commodité remarquable.)

Pendant la marche du fourneau, l'oxyde de carbone passe à travers le tube et le tirage doit être réglé de telle façon que le gaz brûlant à l'extrémité de l'ajutage supérieur de 12 millimètres d'ouverture y produise une flamme de 15 centimètres environ.

*Pour faire un essai*, on charge le petit panier avec 30 à 40 grammes du minerai en grains de la grosseur indiquée, on allume le fourneau et, lorsque les températures sont bien établies dans le tube, on introduit dans celui-ci le panier chargé de minerai en le suspendant à un fil de fer. La matière reste d'abord *une heure* à la profondeur correspondant à 400°, puis *une autre heure* à 850°, pour imiter ce qui se passe dans le haut-fourneau. (Naturellement, on pourrait adopter d'autres conditions.)— Lorsque l'opération est terminée, on retire le panier au-dessus du robinet que l'on ferme, puis on bouche le haut du tube après avoir enlevé l'ajutage mobile *r*. On retire enfin le tube du fourneau. Le fer réduit peut ainsi se refroidir à l'abri du contact de l'air.

Après refroidissement, le résidu est pesé.

Pour déterminer maintenant la quantité de fer qui a été réduite pendant l'opération, on peut traiter une quote-part de ce qui est contenu dans le panier par un acide et mesurer le volume d'hydrogène dégagé dans cette réaction. On se servira à cet effet d'un des appareils connus sous le nom d'*hydromètres*, par exemple de celui de Naumann (1).

Cet appareil (fig. 40) se compose d'abord d'une burette graduée A, d'un centimètre de diamètre et d'une capacité de 80 à 100 centimètres cubes environ; le zéro de la gra-

---

(1) Frés. *Ziets. f. anal. Chem.*; 1887, p. 532.

duction se trouve à la partie supérieure, contre le robinet *a*, qui est lui-même surmonté d'un petit entonnoir *c*. L'extrémité inférieure est fermée par un autre robinet *b* à voie de 5 millimètres, au-dessous duquel se trouve un bout de tube du calibre de la burette elle-même. En dessous de la partie graduée, mais avant le robinet inférieur, on a soudé une branche plus étroite inclinée à 45° vers le bas; elle est destinée à relier la burette à un deuxième tube C de même volume qu'elle, et devant servir de tube de niveau. Un petit ballon B, d'une capacité de 60 à 100 centimètres cubes, peut être fixé au moyen d'un caoutchouc à l'extrémité inférieure de la burette graduée.

Pour faire une expérience, placer dans le ballon B la matière à essayer pesée et remplir le ballon presque complètement avec de l'eau, le relier ensuite à la burette graduée au moyen de son caoutchouc. Ajouter de l'eau à travers la burette en ouvrant les deux robinets *a* et *b* jusqu'à ce que le ballon soit rempli et de manière que la burette en contienne jusqu'au-dessus du robinet *b*, en ayant soin de faire sortir toutes les bulles d'air, puis fermer le robinet *b*.

Introduire ensuite de l'acide sulfurique étendu au 1/10 par le tube de niveau et le faire pénétrer dans la burette graduée. Celle-ci se remplit progressivement par le bas, l'acide chassant devant lui l'air qui sort par le robinet supérieur maintenu ouvert; il suffit pour cela d'élever

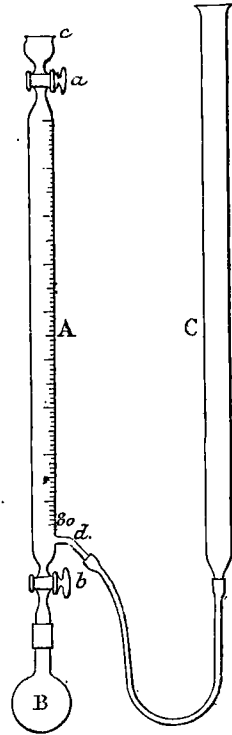


Fig. 40.

convenablement le tube de niveau. Lorsque le liquide a dépassé un peu le robinet supérieur *a*, fermer celui-ci. Le tube de niveau, placé à la hauteur de l'autre, ne devra renfermer à ce moment qu'une petite quantité d'acide dans sa partie inférieure.

Si l'on vient maintenant à ouvrir le robinet à large voie *b* qui est à la partie basse de la burette graduée, l'eau acidulée descendra dans le ballon en vertu de son poids spécifique plus élevé, tandis que l'eau pure plus légère qui s'y trouve montera dans la burette. Le fer métallique contenu dans la matière placée dans le ballon sera ainsi attaqué et l'hydrogène dégagé se réunira au sommet du tube gradué. Si cela est nécessaire, on peut chauffer légèrement le ballon vers la fin de l'opération. Quand il ne se dégage plus de gaz, on laisse refroidir s'il y a lieu; on amène le niveau du liquide sur le même plan dans les deux tubes pour lire le volume d'hydrogène dégagé, puis on ramène ce volume à ce qu'il serait à 0° et 60 millimètres et sec; 1 centimètre cube d'hydrogène correspond alors à 0<sup>gr</sup>,0025 de fer métallique.

Il n'y a plus qu'à rapporter les résultats au poids total de matière trouvé après la réduction dans l'appareil de Wiborg et ensuite au poids du minerai primitif.

*Exemple des résultats* obtenus avec 4 minerais dans lesquels le fer total avait été dosé par les méthodes ordinaires et qui ont été chauffés pendant une heure à 400° et une heure à 800°.

*Hématites rouges.*

N° 1. Fer réduit. . .	43,7 p. 100	du fer total.
N° 2. — . . .	57,4 —	—

*Fers oxydulés.*

N° 1. Fer réduit. . .	0
N° 2. — . . .	11,5 p. 100 du fer total,



On peut donc, par ce moyen, comparer les différents minerais entre eux dans des conditions déterminées et se rendre compte, jusqu'à un certain point, de la quantité de combustible qui sera nécessaire pour les traiter.

Dans cette appréciation de la réductibilité d'un minerai, on fait abstraction de l'action que le carbone libre et divisé exerce sur les oxydes du fer dans le haut fourneau.

### III. — Analyse des minerais.

Avant de procéder aux différents dosages qui peuvent être nécessaires pour l'emploi d'un minerai, il est toujours bon de le soumettre à une analyse qualitative complète. La connaissance exacte des éléments entrant dans la composition d'une substance complexe facilite presque toujours son analyse quantitative soit en permettant de choisir judicieusement les méthodes à employer, soit en donnant l'explication de particularités qui peuvent se présenter au cours des opérations. Le travail nécessité par une analyse qualitative étant d'ailleurs relativement rapide et facile, il y aura tout intérêt à ne pas le négliger.

#### DES DIFFÉRENTS DOSAGES<sup>1</sup>

**Humidité.** — Pour doser l'humidité, on opérera sur un échantillon simplement concassé en petits morceaux. Il est important de ne pas faire usage de la poudre porphyrisée destinée aux autres dosages, car, pendant la porphyrisation, l'humidité peut varier d'une manière très appréciable; ordinairement, elle diminue.

On place 100 grammes environ de minerai dans une capsule plate ou bien dans une petite boîte en tôle et l'on chauffe au bain d'air pendant deux heures. La perte de poids est comptée comme humidité.

*Nota.* — Tous les autres dosages seront rapportés à la matière ainsi séchée.

*Eau combinée.* — Pour avoir un dosage rigoureux de l'eau combinée, il est nécessaire de la peser directement en l'absorbant dans un appareil taré.

Le minerai en poudre, séché à 100°, est pesé dans une nacelle en platine ou en porcelaine que l'on introduit dans un tube placé sur une grille à gaz et dont l'extrémité est reliée à un tube taré garni de ponce sulfurique. (Voir page 18.) On porte progressivement le tube au rouge en y faisant passer dès le début de l'opération un courant d'air sec. Lorsqu'il ne se dégage plus d'eau, on arrête l'opération et l'on mesure l'augmentation de poids du tube absorbant.

Naturellement pour que ce dosage soit exact, il faut s'assurer d'abord que le minerai ne renferme pas de matières organiques dont la combustion fournirait une certaine quantité d'eau venant s'ajouter à celle qui existe réellement. Ce cas est d'ailleurs fréquent avec les minerais hydratés, aussi ce dosage se pratique-t-il rarement. La plupart du temps, on se contente de déterminer ce que l'on nomme la *perte au feu*, ou encore *les matières volatiles*.

Pour cela, une certaine quantité de minerai en poudre, séché à 100°, est calcinée dans un creuset ou une capsule en platine, à la température du rouge vif, jusqu'à ce que le poids reste constant. L'opération se fait soit au moufle, soit au chalumeau. Le résidu est pesé après refroidissement dans un siccateur.

Les causes de la variation de poids constatées après ce traitement sont multiples; la différence de poids produite peut être due :

Au départ de l'acide carbonique, si le minerai en renferme;

Au départ de l'eau combinée;

A la combustion des matières organiques, s'il y en a;

A la combustion du soufre des sulfures et au remplacement de ce soufre par une certaine quantité d'oxygène;

Au départ du fluor, s'il y en a, avec un peu de silicium, sous forme de  $\text{SiF}^4$ ;

Aux modifications survenues sous l'action de la chaleur dans le degré d'oxydation des oxydes métalliques tels que  $\text{FeO}$  qui se transforme en  $\text{Fe}^3\text{O}^4$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{MnO}^2$  qui donnent  $\text{Mn}^2\text{O}^3$ , etc.

Parmi ces actions, les unes conduisent à une diminution de poids, les autres sont au contraire une cause d'augmentation; le résultat constaté est donc une *somme algébrique* et il y a lieu de rechercher, pour chaque minéral en particulier, quel parti on peut tirer des données fournies par ce genre d'opération. La composition qualitative donnera des indications à ce sujet.

Pour les motifs rapportés ci-dessus, il pourrait arriver qu'en ajoutant la perte au feu à la somme des autres éléments du minéral, comme on a souvent l'habitude de le faire, on ne réussisse pas à fermer le résultat d'une manière satisfaisante aux environs de 100. Il ne faudra pas s'étonner de cette particularité, si l'on a pris soin de vérifier les autres dosages.

**Acide carbonique.** — 1° Cet acide est dosé quelquefois dans la même opération que l'eau combinée, en plaçant à la suite du tube à ponce sulfurique des appareils tarés destinés à retenir l'acide carbonique, comme dans les analyses organiques. Les minerais doivent être exempts de matières organiques; lorsqu'ils renferment du soufre, il faut placer du chromate de plomb dans la partie antérieure du tube. (Voir page 17.) Si la matière contenait du carbonate de baryum, les résultats pourraient être notablement trop faibles.

2° Le plus souvent, le dosage de l'acide carbonique est effectué par déplacement au moyen d'un acide. Son poids peut alors être déterminé le plus exactement en recueillant le gaz dans des tubes tarés dont on reprend le poids

après l'expérience, mais cette manière d'opérer est peu usitée dans les laboratoires industriels, parce qu'elle est assez longue et nécessite l'emploi d'un appareil relativement compliqué. Je renverrai donc aux descriptions qui se trouvent dans tous les ouvrages d'analyse générale.

Presque toujours, le poids de l'acide carbonique est mesuré par différence, au moyen de la perte de poids d'un appareil taré. On peut faire usage à cet effet des appareils de Geissler ou d'autres analogues, ils ont tous l'inconvénient d'être assez fragiles ; je me bornerai à en décrire un que l'on peut facilement construire soi-même

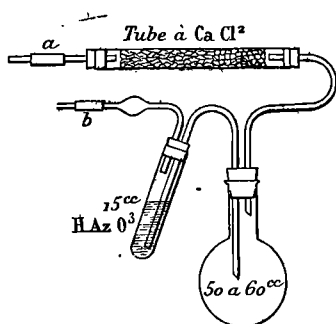


Fig. 41.

et qui donne des résultats suffisamment précis pour la pratique. La figure ci-jointe (fig. 41) indique suffisamment sa disposition, en choisissant des verres d'épaisseur et de calibres convenables, on peut arriver à ne lui donner qu'un poids de 50 à 60 grammes. Le tube à chlorure de calcium aura 12 millimètres environ de diamètre intérieur ; il faudra avoir soin de le remplir avec des morceaux assez petits pour ne pas laisser entre eux de passages volumineux par lesquels le gaz pourrait s'échapper sans se dessécher.

**Opération.** — Dans le ballon on introduit 1 gramme du minerai en poudre fine, on ajuste le bouchon, puis on adapte le tube latéral renfermant 10 à 15 centimètres cubes d'acide azotique pur, de densité 1,34, étendu de son volume d'eau. Après avoir bouché les deux extrémités *a* et *b*, on porte l'appareil sur la balance pour en faire la tare. Cela étant fait, on débouche *a* et *b*, on adapte en *a* un

petit tube en caoutchouc de 20 à 25 centimètres de longueur et l'on aspire doucement de manière à faire pénétrer une petite quantité d'acide dans le ballon, ce que l'on renouvelle chaque fois que l'action de l'acide paraît épuisée.

Si le minéral est calcaire, l'attaque est immédiate et très vive, il faut avoir la précaution de n'introduire qu'une faible quantité d'acide à la fois afin d'éviter une trop forte effervescence. Pour les fers spathiques, au contraire, l'attaque est extrêmement lente; elle peut, dans ce cas, exiger jusqu'à deux ou trois jours pour être complète et ne se terminer que si l'on chauffe doucement le ballon de temps en temps.

Le gaz carbonique se dégage et se dessèche en passant sur le chlorure de calcium. Quand la réaction paraît achevée à froid, on chauffe toujours un peu jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus aucun dégagement gazeux; puis, après refroidissement, pour balayer l'acide carbonique restant, on aspire lentement de l'air sec par *a* à travers le ballon, en mettant *b* en communication avec un tube à chlorure de calcium ou à ponce sulfurique. En repesant ensuite l'appareil, la perte de poids donnera l'acide carbonique contenu dans 1 gramme de minéral.

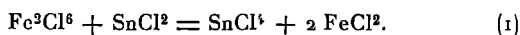
*Remarque.* — Dans beaucoup de cas, la perte au feu et le dosage de l'acide carbonique exécutés sur le minéral privé de son humidité permettent de calculer par différence, avec une approximation suffisante, la quantité d'eau combinée contenue dans la matière.

#### DOSAGE DU FER TOTAL

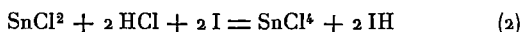
A. — *Le fer se trouvant dans la liqueur à l'état de sel au maximum.*

MÉTHODE PAR LE PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. *Principe de la méthode.* — Elle repose sur la réduction du sel de peroxyde

de fer en sel de protoxyde par le protochlorure d'étain.



Si l'on connaît le pouvoir réducteur d'une solution de protochlorure d'étain, il suffit de mesurer le volume de cette solution nécessaire pour ramener au minimum le fer contenu dans un liquide sous forme de sel au maximum ; la connaissance de ce volume permet de calculer la richesse de la liqueur en fer. Malgré la décoloration de la solution ferrique, il est impossible d'apprécier avec une exactitude suffisante le moment où l'on a ajouté la quantité de protochlorure rigoureusement nécessaire pour opérer la transformation indiquée par (1). On tourne la difficulté en ajoutant un petit excès de chlorure stanneux, la réduction du sel ferrique est alors nécessairement complète, puis on détermine cet excès au moyen d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium en présence d'empois d'amidon. En effet, si l'on ajoute de l'iode dissous à une solution acide de chlorure stanneux, l'iode disparaît d'après la réaction :



l'empois d'amidon mis dans la liqueur ne produira donc de coloration que lorsqu'il y aura de l'iode en excès, c'est-à-dire quand tout le chlorure stanneux sera transformé en chlorure stannique.

Pour effectuer un dosage il faut avoir :

1° Une dissolution limpide de protochlorure d'étain, que l'on prépare en attaquant dans un ballon de l'étain fin grenailé par de l'acide chlorhydrique pur ( $d = 1,12$ ) employé en quantité insuffisante pour dissoudre tout le métal. Après avoir chauffé le mélange jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on décante le liquide et on le dilue au moyen d'un liquide formé de une partie

d'acide chlorhydrique concentré avec deux parties d'eau, de manière qu'un volume de liquide stanneux réduise environ deux volumes de la solution type n° 2, destinée au titrage.

2° Une solution de perchlorure de fer de force connue, pour titrer le chlorure stanneux. Pour l'obtenir, on dissout 10<sup>gr</sup>,04 de fil de clavecin fin et parfaitement propre, correspondant à 10 grammes de fer pur, au moyen d'acide chlorhydrique, dans un ballon à long col et que l'on a soin d'incliner. La solution est ensuite oxydée par l'addition d'un peu de chlorate de potassium. On chasse complètement le chlore par une douce ébullition prolongée et, après avoir transvasé le liquide refroidi dans un ballon jaugé, on l'étend d'eau pour en faire un litre, en ayant soin d'employer une partie de cette eau pour rincer le premier vase. Dans la liqueur mélangée, il faudra toujours chercher avec un peu de prussiate rouge si l'oxydation du sel ferreux a été complète.

3° Une solution d'iode dans l'iodure de potassium, préparée en dissolvant 20 grammes d'iodure, puis 10 grammes d'iode dans une certaine quantité d'eau que l'on étend ensuite à 1 litre. Il est inutile de connaître exactement la force de cette liqueur ; 1 centimètre cube correspondra environ à 0<sup>cc</sup>,2 de chlorure stanneux.

4° De l'empois d'amidon frais. On le prépare en délayant une partie d'amidon finement pulvérisé ou de fécule dans 100 parties d'eau froide et en chauffant ensuite à l'ébullition ; il faut avoir soin d'agiter constamment. Après refroidissement, on décante le liquide clair.

FIXATION DU TITRE DE LA SOLUTION DE PROTOCHLORURE D'ÉTAIN : *α. Opération préliminaire.* — Pour déterminer comment les solutions d'iode et de chlorure stanneux se correspondent,

On mesure 2 centimètres cubes de protochlorure

d'étain, on y ajoute, dans un gobelet, un peu d'empois d'amidon, 5 centimètres cubes d'eau, puis, à l'aide d'une burette graduée, de la solution d'iode jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur bleue permanente. On note la quantité d'iode employée, soit  $a$  centimètres cubes; donc 1 centimètre cube d'iode correspond à  $\frac{2}{a} = n$  centimètres cubes de  $\text{SnCl}^2$ .

$\beta$ . *Titration*. — On mesure 50 centimètres cubes de la solution type de perchlorure de fer ( $= 0^{\text{r}},5 \text{ Fe}$ ), que l'on introduit dans un ballon de 250 centimètres cubes environ. Après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe le ballon sur une plaque de tôle ou sur une toile d'amiante jusqu'à ce que le liquide arrive à l'ébullition. Au moyen d'une burette graduée, on verse alors du protochlorure d'étain, d'abord en assez grande quantité, puis en quantité plus faible, en maintenant le liquide à une douce ébullition. La solution ferrique, teintée d'abord en jaune brun, se décolore progressivement, tandis que la réduction s'accomplit et, lorsque la couleur est devenue pâle, on ne verse plus le chlorure stanneux que goutte à goutte, en laissant à la réaction le temps de s'opérer. Quand le liquide est complètement décoloré, on cesse les additions de chlorure et l'on note le volume employé, soit  $N$  centimètres cubes.

Le ballon étant refroidi, on ajoute de l'empois d'amidon, puis de la solution d'iode jusqu'à coloration bleue, soit  $p$  centimètres cubes d'iode. Ces  $p$  centimètres cubes correspondent, d'après l'opération préliminaire, à  $np$  centimètres cubes de chlorure stanneux; donc le volume réel de ce réactif employé pour réduire le chlorure ferrique, est  $(N - np)$  centimètres cubes.

Par conséquent  $(N - np)$  centimètres cubes de chlorure stanneux correspondent à 5 décigrammes de fer métallique.



et 1 centimètre cube de chlorure stanneux correspond à  $\frac{0,5}{N - np}$ .

*Analyse d'un minerai.* — Pour avoir la faculté de faire plusieurs titrages, on pèse 5 grammes du minerai en poudre très fine et on le calcine au rouge faible dans une capsule de platine, en remuant de temps en temps avec un gros fil de même métal, afin de décomposer toutes les matières organiques que la substance pourrait contenir. Le minerai calciné est ensuite introduit dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique aussi concentré que l'exige la substance en essai et chauffé jusqu'à ce que l'attaque soit complète. Si l'analyse qualitative a fait voir que la matière renferme du protoxyde de fer, si l'on est averti de la présence de cet oxyde par l'espèce du minerai (fers oxydulés, fers carbonatés, etc.), ou bien, s'il a pu s'en former pendant la calcination, il faut peroxyder le tout par un courant de chlore, par de l'eau bromée, ou par l'addition d'un peu de chlorate de potassium, puis faire bouillir pendant un temps suffisant pour chasser l'excès d'oxydant. Afin d'atteindre ce dernier résultat avec plus de certitude, on peut encore, comme le recommande Frésenius, transvaser après l'ébullition le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, ajouter l'eau qui a servi à rincer le ballon, évaporer au bain-marie presque à siccité, puis reprendre par de l'eau le résidu préalablement humecté avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Le liquide résultant directement de l'attaque ou, suivant le cas, celui qui a été oxydé, est étendu avec de l'eau et filtré dans un ballon jaugé à 500 centimètres cubes. On lave le résidu avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et, quand l'eau de lavage ne renferme plus de fer, on complète le volume et l'on mélange le tout. Dans le cas où la couleur du résidu laisserait supposer qu'il renferme encore du fer, il faudrait le désagrégéer par

fusion avec des carbonates alcalins et joindre la solution de la masse fondue au premier liquide.

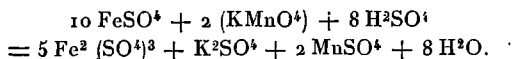
On prélève 100 centimètres cubes de cette liqueur pour les introduire dans un ballon de 250 centimètres cubes environ et les traiter rigoureusement comme les 50 centimètres cubes de la liqueur type pendant le titrage. Connaissant exactement le poids de minerai supposé sec contenu dans les 100 centimètres cubes employés, le titre de la liqueur d'étain et le volume de cette liqueur employé pour réduire les 100 centimètres cubes de la solution ferrique, il ne reste plus qu'à calculer la richesse du minerai.

Cette méthode est exacte, rapide et particulièrement commode lorsqu'on a un grand nombre d'essais à titrer ensemble. Son inconvénient réside en ce que le titre du chlorure stanneux s'altère avec la plus grande facilité; il est nécessaire de le retitrer très fréquemment (plusieurs fois par jour), si l'on veut avoir des résultats exacts. Ce titrage ne prend d'ailleurs pas beaucoup de temps. Pour éviter l'oxydation trop rapide et, par suite, la perte de la liqueur d'étain, on peut imaginer différentes dispositions destinées à le soustraire au contact de l'air (1).

B. — *Le fer se trouvant dans la liqueur à l'état de sel au maximum.*

PROCÉDÉ MARGUERITE, PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

*Principe de la méthode.* — Une solution de permanganate de potassium est réduite instantanément et à la température ordinaire par une solution acide d'un sel ferreux, celui-ci se transformant en sel ferrique :



(1) Frés. *Anal. quant.*, p. 244 et 921.

La couleur violette intense du caméléon disparaît à mesure qu'on l'introduit dans le liquide ferreux qui demeure incolore s'il est suffisamment acide et dilué, jusqu'au moment où, tout le sel ferreux étant peroxydé, le permanganate n'est plus détruit. Grâce au pouvoir colorant considérable de ce composé, une seule goutte en excès de sa solution suffit pour teinter le liquide d'une manière appréciable et pour indiquer, par suite, que la réaction est terminée.

Connaissant le pouvoir oxydant d'une solution de permanganate de potassium, il suffira de mesurer le volume employé à peroxyder un liquide contenant un sel ferreux pour en déduire la quantité de celui-ci et conséquemment la quantité de fer.

*Remarque.* — La réaction du caméléon sur le peroxyde de fer n'est parfaitement régulière que dans un liquide où l'acide libre est de l'acide sulfurique. Avec de l'acide chlorhydrique il peut y avoir des perturbations, parce que dans certaines conditions cet acide réagit également sur le caméléon suivant l'équation :



Il faut alors prendre des précautions spéciales pour obtenir des résultats exacts.

*La solution de permanganate* s'obtient en dissolvant dans de l'eau distillée 5 grammes du sel cristallisé pesé approximativement, par litre de liqueur à préparer. La dissolution s'effectuant avec assez de lenteur, on placera le liquide avec le sel dans un grand ballon que l'on agitera fréquemment. Comme après la dissolution du sel il reste souvent un léger dépôt (oxydes de manganèse, etc.), il sera prudent de décantier avec précaution le liquide foncé après l'avoir laissé reposer pendant un certain temps ; le fond sera rejeté.

Pour conserver le réactif, on le placera dans un flacon bouché à l'émeri en recouvrant le goulot avec un gobelet renversé. A l'abri de la lumière du soleil et des poussières de l'atmosphère, le liquide reste inaltéré pendant très longtemps et, par suite, conserve son titre. Pour les usages, on évitera toujours avec soin tout contact avec des matières organiques (papier, caoutchouc, etc.), et l'on fera les mesures à l'aide de burettes de Gay-Lussac ou de burettes à robinet.

#### FIXATION DU TITRE EXACT DE LA LIQUEUR DE PERMANGANATE (1)

a). *Avec le fer métallique.* — On prend pour cette opération du fil de fer doux, mince, nettoyé soigneusement avec du papier à l'émeri et essuyé ensuite avec du papier buvard pour enlever les poussières qui restent toujours adhérentes à la surface. Afin de simplifier les calculs, on pèse 1<sup>er</sup>,004 de ce fil, ce qui représente exactement 1 gramme de fer pur, en admettant que le métal contient 0,4 p. 100 de matières étrangères.

Ce fil est placé dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes contenant 100 centimètres cubes d'acide sulfurique pur étendu (1 p. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> + 5 p. H<sup>2</sup>O); on ajoute 1 gramme de bicarbonate de sodium solide pour chasser l'air du ballon par l'acide carbonique qui se dégage et aussitôt on ferme le ballon avec un bon bouchon en caoutchouc muni d'un tube à dégagement. Ce tube peut être fermé par une pince et son extrémité plonge dans une petite quantité d'eau contenue dans un deuxième ballon, ainsi que l'indique la figure ci-contre (fig. 42).

Le ballon *a* est d'abord chauffé doucement, puis à une

---

(1) On ne peut mieux faire que de suivre pour cela les indications données par Frésenius. (*Anal. quantit.*) On en trouvera ici les principales dispositions.

légère ébullition jusqu'à ce que le fer soit dissous; la pince *b* étant ouverte, l'hydrogène s'échappe à travers l'eau du ballon *c*. Pendant que la dissolution s'opère, on chauffe environ 300 centimètres cubes d'eau distillée à l'ébullition dans un troisième ballon pour en chasser l'air dissous et on la laisse refroidir en ayant soin de ne pas l'agiter et de couvrir le vase.

Quand le fer est dissous, on éteint la lampe et l'on ferme la pince *b*. Lorsque le ballon *a* est un peu refroidi,

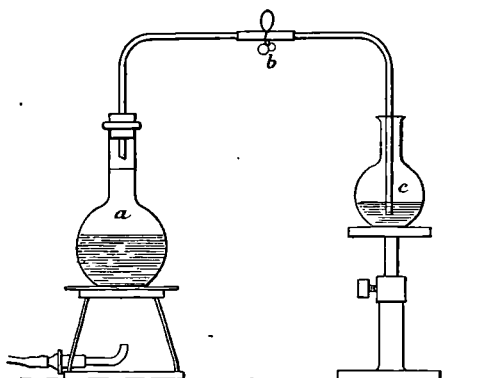


Fig. 42.

la vapeur d'eau qui s'y trouvait étant partiellement condensée, on ouvre la pince *b* et on laisse arriver l'eau du vase *c* en la remplaçant, au fur et à mesure qu'elle monte, par l'eau distillée bouillie du troisième ballon. Lorsque le ballon *a* est rempli presque jusqu'au trait, on remplace son bouchon percé par un bouchon plein et on laisse refroidir le liquide à la température du laboratoire (ce qui demande un certain temps). On remplit alors exactement jusqu'au trait, on agite le ballon bouché pour bien mélanger le liquide et on laisse reposer pour que le carbone non dissous se dépose. En prenant toutes ces précautions, on a une liqueur qui renferme exactement

1 gramme de fer dans 250 centimètres cubes, à l'état de sulfate ferreux et avec un excès d'acide, ce qui favorise sa conservation.

Pour éviter les transvasements et, par suite, le contact prolongé de l'air, on prélève directement dans le ballon, avec une pipette, 50 centimètres cubes du liquide (= 0,2 de fer); on les verse dans un gobelet de 400 centimètres cubes de capacité, on étend à 200 centimètres cubes avec de l'eau bouillie et l'on place le gobelet sur une feuille de papier blanc ou sur une assiette en porcelaine. A l'aide d'une burette convenable, on fait maintenant couler le caméléon goutte à goutte dans la solution de fer en remuant constamment avec une baguette de verre. Le permanganate étant réduit instantanément, il se décolore immédiatement au début; lorsque la couleur commence à ne plus disparaître que lentement, on fait tomber les gouttes avec précaution, jusqu'à ce que l'addition de la dernière donne au liquide une teinte rose faible, non équivoque et persistante, au moins pendant quelque temps, malgré l'agitation. On note ensuite le volume de réactif employé au  $\frac{1}{10}$  de centimètre cube près.

Si un deuxième essai, répété exactement de la même manière, donne pour le volume de caméléon employé un nombre différent du premier de plus de 0<sup>es</sup>, 1, on refait une troisième expérience et l'on prend la moyenne des nombres qui s'accordent le mieux. On trouvera ainsi que N centimètres cubes de caméléon correspondent à 2 décigrammes de fer métallique, d'où 1 centimètre cube de caméléon =  $\frac{0,2}{N}$ .

*Remarque.* — Le liquide au sein duquel se fait le titrage doit renfermer une quantité suffisante d'acide sulfurique libre, faute de quoi il prend une teinte brune ou se trouble par suite de la précipitation d'un mélange d'oxydes de fer et de manganèse. Si cela se produit, l'essai est à

recommencer, ce qui est facile si l'on a préparé 250 centimètres cubes de liqueur type.

β). *Avec le sulfate double de fer et d'ammoniaque.* — Ce sulfate double  $[\text{FeSO}_4(\text{AzH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}]$  est d'une conservation plus facile que le sulfate ferreux simple ; il n'est pas efflorescent et ne s'oxyde que très lentement au contact de l'air. Lorsque le sel est pur et sec, il renferme exactement 7,0014 de son poids de fer ; en pratique, on admet presque toujours que la quantité de fer est juste égale à 1/7 du poids.

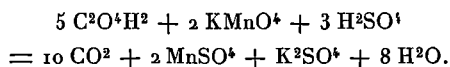
Pour se servir de ce composé, il faut choisir soigneusement des cristaux exempts de toute trace jaune de composé ferrique, les concasser dans un mortier et essuyer la poudre grossière obtenue dans du papier à filtrer. Il vaut encore mieux, pour se rapprocher des prescriptions données par F. Mohr, qui a indiqué l'emploi de ce sel, en dissoudre une certaine quantité dans de l'eau chaude, aciduler le liquide avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur et filtrer, si c'est nécessaire, sur un filtre rapide. On remue le liquide placé dans une capsule en porcelaine avec une baguette de verre jusqu'à refroidissement, puis on laisse reposer pendant quelques heures. On recueille la poudre cristalline sur un entonnoir et l'on enlève l'eau mère par succion, après quoi on lave avec un peu d'alcool étendu de la moitié de son poids d'eau. On sèche enfin sur du papier à filtrer, jusqu'à ce que la poudre glisse comme du sable sec sur un verre de montre, sans y adhérer et l'on conserve le produit dans un flacon bien bouché.

Pour obtenir une liqueur type équivalente à celle dont il est question en α) on pèse exactement 7 grammes de sel en poudre et on les dissout dans un ballon de 500 centimètres cubes à l'aide de 300 centimètres cubes d'eau bouillie à laquelle on ajoute environ 80 à 100 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu. Lorsque la

solution est complète, on remplit jusqu'au trait et l'on mélange.

Pour le titrage, on prélève 100 centimètres cubes de ce liquide (= 0,2 de fer), on les étend à 200 centimètres cubes et l'on achève comme plus haut.

γ). *Avec l'acide oxalique.* — C'est Hempel qui a proposé de se servir de cette substance pour titrer le permanganate de potassium. — Si dans une solution d'acide oxalique chauffée vers 70° et additionnée d'acide sulfurique on verse du caméléon, l'acide permanganique oxyde l'acide oxalique suivant la réaction :



L'acide oxalique cristallisant avec 2 molécules d'eau, on voit que :

	5 (C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , 2 H <sup>2</sup> O)	correspondent à	10 Fe
	630	—	à 560 —
et	1	—	à 0,88888 de Fer.

On prend de l'acide oxalique bien pur pulvérisé et séché pendant vingt-quatre heures au moins sur de l'acide sulfurique à 52° B. Avec les précautions habituelles, on pèse exactement 1 gramme à 1<sup>st</sup>,2 de cet acide et on les dissout de manière à faire 250 centimètres cubes. Si P est le poids d'acide oxalique employé, le volume total de cette liqueur correspond par conséquent à  $P \times 0,88888$  de fer.

On en prélève 50 centimètres cubes ( $= \frac{P \times 0,88888}{5}$  de fer), on les met dans un vase à précipiter avec 100 centimètres cubes environ d'eau distillée et 6 à 8 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, puis on chauffe vers 70°. Dans le vase placé sur une feuille de papier blanc ou sur une assiette, on fait couler ensuite du caméléon goutte à goutte. La couleur rouge ne disparaît pas très vite au



commencement, mais lorsque la réaction s'est établie, la décoloration se fait presque instantanément. Quand les gouttes disparaissent plus lentement, on fait couler avec plus de précaution et l'on arrête dès que le liquide reste coloré en rose par la dernière goutte tombée, ce qui est très facile à saisir. Après avoir recommencé 2 ou 3 fois cette opération, on prend la moyenne des résultats s'ils sont suffisamment concordants.

Si N centimètres cubes de caméléon correspondent à 50 centimètres cubes de liqueur oxalique, soit à

$$\frac{P \times 0,88888}{5} \text{ de fer,}$$

1 centimètre cube de caméléon correspond à  $\frac{P \times 0,88888}{5 N}$  de fer métallique.

Quelquefois, au lieu d'acide oxalique, on se sert d'*oxalate d'ammoniaque* cristallisé. Une partie de ce sel vaut 0,78828 de fer métallique (1).

Frésenius préfère le premier moyen de titrage, par le fer métallique, comme étant le plus direct et offrant le plus de garanties; si l'on prend bien toutes les précautions nécessaires, le titrage par l'aide oxalique est aussi très bon et il offre l'avantage d'être plus simple. La méthode par le sulfate double de fer et d'ammoniaque est la moins rigoureuse des trois.

*Analyse d'un minerai.* — On prépare autant que possible une solution sulfurique du minerai. Suivant le cas, on peut s'y prendre de plusieurs manières; mais comme l'attaque est souvent longue, il vaut mieux n'opérer que

(1) On admettait jusqu'ici que l'acide oxalique s'altère en solution. D'après E. Riegler (*Zeits. für anal. chem.* 1896, p. 522), on peut le conserver dissous en ajoutant à la dissolution de l'acide sulfurique en quantité suffisante. Il pèse 9 gr. 9654 d'acide oxalique pur cristallisé, le dissout dans environ 500 cc. d'eau, ajoute 50 cc. d'acide sulfurique, puis, après refroidissement, complète à 1 litre.

1 cc. de cette liqueur = 0 gr. 005 de  $\text{KMnO}_4$ ; on en prend 20 cc. pour fixer le titre d'une solution de caméléon.

sur 0<sup>gr</sup>,5 environ à la fois. On dissoudra plusieurs essais séparément pour effectuer le titrage sur chacun d'eux en entier.

a). On peut attaquer le minerai très finement divisé et placé dans une capsule de platine par de l'acide sulfurique concentré étendu de son poids d'eau. Le mélange est chauffé sur un bain de sable presque jusqu'à l'ébullition et remué fréquemment avec un gros fil de platine. Quand l'attaque paraît complète, on ajoute de l'eau avec précaution et l'on filtre. Le résidu épuisé doit être blanc, sinon il faut le désagréger.

b). On fond la poudre fine avec une quantité suffisante de bisulfate de potassium exempt de fer dans un grand creuset de platine et en chauffant avec ménagement au début. La masse fondue est reprise par l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique. On filtre et on lave le résidu.

c). On fond le minerai avec 4 à 5 fois son poids d'un mélange équimoléculaire de carbonates de potassium et de sodium purs. Après la fusion, on reprend par de l'acide sulfurique étendu, dans un ballon ou dans une capsule recouverte d'un verre de montre.

d). La matière à analyser, placée dans une nacelle de porcelaine, est introduite dans un tube de verre placé sur une grille à gaz et traitée par un courant d'hydrogène pur à une température suffisamment élevée pour que le fer réduit ne soit pas pyrophorique. Quand la réduction est terminée, on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, puis on glisse la nacelle dans un ballon contenant de l'acide sulfurique étendu et l'on dissout le fer avec les précautions indiquées pour la préparation de la liqueur type destinée au titrage du caméléon. (Voir page 108.)

e). Si le minerai n'est attaquant que par l'acide chlorhydrique, on fait digérer le produit de cette attaque avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique soit chassé, puis on étend d'eau et l'on filtre.

Sauf dans le cas du fer réduit par l'hydrogène, la dissolution renferme toujours plus ou moins de fer peroxydé, suivant la nature du minéral. Cet oxyde doit être réduit en protoxyde avant le titrage.

Cette réduction se fait le plus souvent en mettant la solution suffisamment acide dans un petit ballon avec un peu de zinc exempt de fer. Pour éviter l'accès de l'air, le ballon est traversé par un courant d'acide carbonique, ainsi que l'indique la figure 43. — Lorsque le zinc est bien pur, il ne s'attaque ordinairement pas, il est nécessaire de l'enrouler dans un fil de platine fin ou de le mettre en contact dans le liquide avec une petite lame ou une tige de platine. Le chauffage favorise également l'attaque du zinc et diminue le temps nécessaire à la réduction.

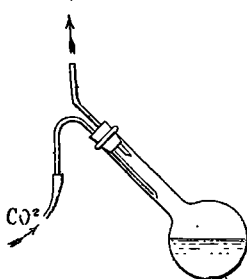


Fig. 43.

Lorsqu'on a une série nombreuse d'échantillons à titrer, l'emploi du courant d'acide carbonique n'est pas très commode. Il est plus simple d'introduire chaque essai dans un petit ballon à fond plat avec le zinc et le

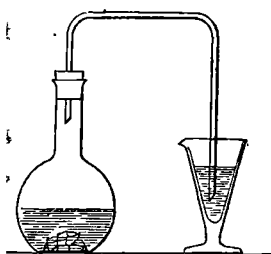


Fig. 44.

fil de platine nécessaires, de munir le ballon d'une fermeture hydraulique (voir fig. 44) et de laisser la réduction s'opérer à la température ordinaire. De temps en temps on agite doucement les ballons en ayant soin de ne pas sortir l'extrémité du tube de l'eau. La réduction dure ainsi quelques heures, mais il est possible d'en faire commodément un grand nombre à la fois.

Avant de procéder au titrage, on prélève dans les

ballons une gouttelette du liquide avec une fine baguette de verre et on la dépose sur une assiette de porcelaine dans une goutte de solution de sulfocyanate de potassium. Si la réduction est complète, il ne se produit pas de couleur rouge, ou seulement une teinte rose à peine perceptible presque impossible à éviter. Au cas où la coloration serait foncée, il faudrait remettre un peu de zinc, s'il n'y en avait plus, et continuer la réduction.

Le liquide réduit est maintenant décanté dans un gobelet en prenant grand soin d'éviter la chute de la moindre parcelle de zinc, le ballon est rincé avec de l'eau bouillie et le titrage est effectué comme on l'a vu plus haut (p. 110). Connaissant le titre du caméléon et le volume employé, il ne reste plus qu'à calculer la quantité de fer contenue dans le poids de minerai dissous.

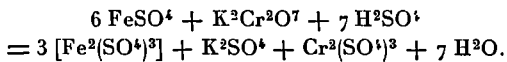
Si pour une raison quelconque le titrage doit être effectué dans une liqueur chlorhydrique, à l'aide de caméléon dont le titre a été fixé par du fer dissous en liqueur sulfurique, voici comment, d'après Frésenius, il faudra procéder : on fait  $\frac{1}{4}$  de litre avec la liqueur à essayer renfermant le fer au minimum ; on ajoute 50 centimètres cubes de cette solution à environ 1 litre d'eau fortement acidifiée avec de l'acide sulfurique et l'on titre avec le caméléon. Quand la teinte rose est obtenue, on remet 50 centimètres cubes de la solution de fer dans le même liquide et l'on titre une seconde fois ; on ajoute encore 50 centimètres cubes de la liqueur à essayer une troisième et une quatrième fois et l'on ne prend que les nombres donnés par les deux dernières opérations qui sont constants, tandis que ceux de la première et souvent aussi de la deuxième en diffèrent. — On calcule ensuite le résultat pour la totalité de l'essai.

Dans les laboratoires industriels on fait fréquemment usage de solutions chlorhydriques à cause de la facilité avec laquelle on peut les préparer ; la plupart du temps

l'essai est titré tout entier après réduction ; mais, comme on vient de le voir, cette manière de procéder n'est pas à l'abri de toute critique. Il ne serait guère plus long de dissoudre un poids de minerai assez fort pour pouvoir faire plusieurs titrages successifs, suivant les prescriptions de Frésenius.

*Procédé de Penny.* — Par le bichromate de potassium.

Le bichromate oxyde le protoxyde de fer en solution acide suivant l'équation :



On fait usage d'une solution contenant 1/20 de molécule de bichromate, soit 14<sup>gr</sup>,760, ce qui correspond à 16<sup>gr</sup>,8 de fer métallique. 1 centimètre cube de cette liqueur vaudra par conséquent 0<sup>gr</sup>,0168 de fer. La solution titrée peut être préparée directement. Pour cela on prend du bichromate de potassium bien pur que l'on dessèche complètement en le chauffant dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il commence à fondre, on le verse à ce moment sur des fragments de porcelaine bien propres et l'on met à refroidir sous un siccateur. Après refroidissement, on pèse le poids nécessaire de la substance qui ne doit présenter aucune partie verte et on la dissout de manière à faire 1 litre. Il faudra s'assurer que le sel se dissout sans aucun résidu, ce qui ne serait pas s'il avait été trop chauffé pendant la dessiccation.

La solution étant faite, on peut la vérifier avec une liqueur de fer préparée comme celle qui sert à titrer le caméléon.

Cette liqueur peut servir sans inconvénient à titrer des solutions chlorhydriques et conserve son titre pendant très longtemps ; malheureusement il est impossible de reconnaître la fin de la réaction directement dans le liquide coloré en vert par le chlorure chromique qui s'y

forme; il faut essayer en dehors du vase si la liqueur renferme encore du sel ferreux en en portant des gouttes sur une assiette en porcelaine au contact de gouttes de ferricyanure de potassium récemment dissous que l'on y a déposées préalablement.

*Analyse d'un minéral.* — La dissolution sera faite par l'un des procédés connus, par exemple, comme pour le dosage au chlorure stanneux; il sera bon d'avoir 250 centimètres cubes de liquide dont on réduira par le zinc plusieurs fractions de 50 centimètres cubes (voir page 115) de manière à pouvoir répéter le titrage plusieurs fois.

La liqueur réduite, versée dans un gobelet assez grand, est étendue de 80 à 100 centimètres cubes d'eau bouillie et additionnée d'acide sulfurique étendu, on y fait ensuite couler goutte à goutte la solution de bichromate placée dans une burette graduée. Le liquide verdit de plus en plus à mesure que la réduction du bichromate se produit, on l'agite continuellement avec une mince baguette de verre et, de temps en temps, on en prélève une goutte avec la baguette pour la déposer sur une des gouttes de prussiate rouge placées sur l'assiette en porcelaine. Au commencement, le liquide étant riche en sel ferreux, le contact des deux gouttes produit une coloration bleue intense; quand cette teinte devient faible, on verse avec plus de précaution et l'on essaye après chaque, deux gouttes et même après chaque goutte. S'il ne se produit plus de coloration bleue, l'oxydation du sel ferreux est terminée; la fin de l'opération peut être saisie à une goutte près. Il ne reste plus qu'à lire le volume de bichromate employé.

Dans un premier essai dont la richesse en fer est totalement inconnue, on est généralement amené à distraire un assez grand nombre de gouttes pour toucher le prussiate rouge; on ne considérera ce premier essai que comme

approximatif et l'on fera un nouveau titrage sur 50 centimètres cubes dans lesquels on verse goutte à goutte et en agitant, presque toute la quantité de bichromate employé dans la première expérience et l'on ne porte de gouttes sur l'assiette qu'au moment où l'on approche du volume lu la première fois. On arrive ainsi à ne faire qu'un petit nombre de touchaux et à fixer exactement la quantité de bichromate nécessaire pour oxyder le protoxyde de fer des 50 centimètres cubes employés.

Quand le volume de réactif nécessaire est définitivement fixé, on calcule la quantité de fer d'après le titre de la liqueur.

*C. — Dosage du protoxyde et du peroxyde de fer dans une substance.*

Ordinairement, le dosage du *fer total* suffit. Il est cependant des cas où l'on peut avoir à déterminer dans une substance la quantité de fer qui s'y trouve à l'état de protoxyde et celle qui y est à l'état de peroxyde; par exemple, pour contrôler le grillage de minerais tels que le fer spathique, le fer oxydulé, les blackband, etc. Dans ce cas, on peut procéder de la manière suivante :

Dans le ballon *a* de l'appareil figuré à la page 109, on introduit 1 gramme de minerai en poudre avec un peu de bicarbonate de sodium, puis 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on bouche immédiatement le tube à dégagement plongeant dans l'eau du ballon *b*. On chauffe doucement *a* jusqu'à ce que l'attaque du minerai soit complète, puis on laisse rentrer de l'eau avec les précautions indiquées (page 109). En conduisant l'attaque de cette manière, le degré d'oxydation du fer ne change pas pendant l'opération (sauf dans le cas où la matière contient des oxydes supérieurs du manganèse).

Dans une quote-part de ce liquide on dose le pro-

toxyde de fer avec du bichromate de potassium et, dans une autre, on dose le peroxyde au moyen du chlorure stanneux. On connaît ainsi le fer total, s'il n'a pas encore été dosé, en même temps que le degré d'oxydation.

Si le fer total est déjà connu, on titre soit le protoxyde de fer, soit le peroxyde, suivant le réactif que l'on a à sa disposition et l'autre oxyde se trouve alors par différence.

#### DOSAGE DE LA BARYTE

*α. La baryte est à l'état de carbonate, ou combinée au manganèse (min. de Romanèche).* — On attaque le minerai par l'acide chlorhydrique, puis on reprend par une certaine quantité d'eau. Dans cette solution on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis on filtre dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes dont le volume est complété par les eaux de lavage et enfin avec un peu d'eau distillée.

On prélève une fraction de cette solution et, après l'avoir acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte par un léger excès d'acide sulfurique très dilué. La plupart du temps, le liquide est suffisamment étendu pour que la chaux ne se précipite pas; dans le cas contraire, il faudrait le diluer davantage.

*β. La baryte est à l'état de sulfate.* — C'est le cas le plus fréquent. Dans un creuset de platine, on chauffe le minerai en poudre fine avec 4 à 5 fois son poids du mélange équimoléculaire de carbonates de potassium et de sodium jusqu'à fusion tranquille, on reprend par l'eau bouillante et l'on filtre. La baryte se trouve sur le filtre à l'état de carbonate avec d'autres oxydes ou carbonates et l'acide sulfurique passe dans la liqueur à l'état de sulfate alcalin



Le résidu resté sur le filtre est dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution est traitée, comme celle du minéral en ( $\alpha$ ), successivement par l'ammoniaque et l'acide sulfurique.

Quelquefois, pour contrôler le résultat, on dose l'acide sulfurique dans la liqueur séparée du résidu laissé par l'eau bouillante. Il est évident que l'on ne peut accorder de confiance à cette vérification que si l'on est assuré que la matière fondue ne renfermait pas de soufre en dehors du sulfate de baryum ou si l'on a pu éliminer d'avance celui qu'elle pouvait contenir.

#### DOSAGE DES ALCALIS

Ce dosage est rarement utile. Les alcalis n'existent presque jamais dans les minerais en *quantité notable*; on ne les trouve que dans le résidu inattaquable par l'acide chlorhydrique où ils peuvent entrer dans la composition des débris minéraux de la gangue (feldspaths, etc.) qui peuvent en contenir des proportions assez fortes.

L'analyse de ce résidu, dont on aura soin de déterminer la quantité dans le minéral, se fera le mieux en l'attaquant par l'acide fluorhydrique pur, suivant le procédé habituellement employé pour les silicates. La méthode de Mitscherlich surtout permet de dissoudre rapidement ces substances.

Dans une capsule ou un grand creuset de platine, on met 40 centimètres cubes d'eau, 7 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 25 p. 100 et 3<sup>cc</sup>,5 d'acide fluorhydrique concentré, puis on ajoute environ 1 gramme de la matière à attaquer en poudre fine. En portant le mélange à une température voisine de celle de l'ébullition et en remuant avec un gros fil de platine la disso-

lution s'effectue ordinairement en quelques minutes ; si l'on n'arrive pas à la rendre complète, la portion résiduelle sera soumise une seconde fois au même traitement. Après cela, on ajoute 4 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide fluorhydrique. (Toutes ces opérations doivent être faites à l'air libre ou bien sous une hotte munie d'un excellent tirage.)

Le résidu est ensuite repris par l'eau, on ajoute du chlorure de baryum avec précaution tant qu'il se forme un précipité, puis, sans filtrer, du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. On laisse reposer à froid, on filtre, on évapore le liquide à siccité et l'on calcine le résidu *au rouge faible* pour chasser les sels ammoniacaux. Les chlorures sont de nouveau dissous dans l'eau ; si le mélange renferme de la magnésie, on la précipite avec un peu d'eau de baryte, on filtre et dans le liquide on ajoute encore de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque pour précipiter la baryte ; lorsqu'il n'y a pas de magnésie, on se borne à l'addition de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque pour achever la précipitation de la baryte. Le liquide filtré est enfin évaporé, d'abord dans une capsule, puis amené à sec dans un creuset de platine taré que l'on couvre après l'évaporation pour calciner doucement le résidu au rouge sombre, afin d'éviter la volatilisation des chlorures alcalins dont on prendra ensuite le poids après refroidissement. Soit P ce poids.

Pour évaluer les poids des chlorures de potassium et de sodium, lorsqu'ils se trouvent mélangés, on peut doser le potassium par le chlorure de platine. Il suffit aussi de dissoudre le résidu pesé dans l'eau et d'y doser le chlore à l'aide d'une liqueur titrée d'argent, en se servant comme indicateur du chromate de potassium.

Soient  $x$  le poids du chlorure de potassium et  $y$  celui du chlorure de sodium. On sait déjà que :

$$x + y = P. \quad (1)$$

Supposons que dans ce mélange on trouve un poids  $P'$  de chlore. Il est facile de voir que  $\text{KCl}$  contenant  $\text{Cl}$ , le poids  $x$  contient  $\frac{\text{Cl}}{\text{KCl}} x$ ; et de même le poids  $y$  de chlorure de sodium contient  $\frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}} y$  de chlore. On peut donc écrire :

$$\frac{\text{Cl}}{\text{KCl}} x + \frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}} y = P'. \quad (2)$$

En remplaçant dans (1) et (2) les symboles par leur valeur numérique, on en tire :

$$x = \frac{0,60683 P - P'}{0,13096} \quad \text{et} \quad y = \frac{P' - 0,47587 P}{0,13096}.$$

La pesée des chlorures étant délicate à cause de la facilité avec laquelle ils se volatilisent, on peut aussi peser les alcalis sous forme de sulfates. Dans ce cas, un calcul analogue au précédent permet d'évaluer le potassium et le sodium après que l'on aura dosé l'acide sulfurique du mélange pesé.

#### DOSAGE DU SOUFRE

Le soufre peut exister dans les minerais à l'état soluble dans les acides (sulfures métalliques, sulfate de calcium, etc.), soit à l'état insoluble dans ces réactifs. ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ .) La méthode de dosage sera choisie en conséquence de ce que l'analyse qualitative aura indiqué à ce sujet.

*a. Méthode de Eggertz*, donnant le soufre total.

On commence par dissoudre 10 grammes de chlorate

de potassium dans 200 centimètres cubes d'eau et l'on introduit cette solution dans un ballon contenant 5 grammes du minerai à analyser en poudre fine. Le liquide est amené à l'ébullition, puis additionné de 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,12 que l'on verse par petites fractions dans le ballon dont le col est maintenu incliné à 45° environ ; après la dernière addition d'acide, l'ébullition est continuée encore pendant une heure. On verse ensuite le contenu du ballon dans une capsule de porcelaine pour l'évaporer à sec au bain-marie, après quoi le résidu est humecté avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, puis repris, après quelques minutes, par 30 centimètres cubes d'eau. Afin que la dissolution s'effectue mieux, on fait encore digérer le tout au bain-marie en remuant avec une baguette de verre pour écraser les grumeaux, s'il y en a ; on ajoute encore 20 centimètres cubes d'eau, puis on décante sur un filtre.

Le résidu est de nouveau additionné de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et de 15 centimètres cubes d'eau et digéré au bain-marie pendant deux heures environ en remuant de temps en temps ; on décante de nouveau sur le filtre et on lave jusqu'à ce que le liquide filtré ne renferme plus de fer ; à la fin seulement, le résidu lui-même est passé sur le filtre.

Les liqueurs filtrées, comprenant les eaux de lavage, sont portées à l'ébullition dans une capsule en porcelaine, puis additionnées de quelques centimètres cubes de chlorure de baryum. Après refroidissement, on ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque afin d'éviter la solubilité du sulfate de baryum dans un liquide trop riche en acide chlorhydrique libre, on agite le tout et on laisse reposer vingt-quatre heures. La liqueur doit naturellement rester acide.

Le résidu obtenu après l'attaque au chlorate de potas-

sium avec l'acide chlorhydrique peut renfermer du sulfate de plomb, du sulfate de baryum et du sulfate de strontium, le sulfate de calcium ayant été dissous dans le liquide acide, si l'opération a été bien conduite comme il a été dit précédemment. On sèche le filtre à  $100^{\circ}$ , on en détache la matière aussi complètement que possible en la faisant tomber dans un creuset de platine (de porcelaine s'il y a une quantité notable de plomb), puis on ajoute dans le creuset les cendres du filtre incinéré séparément. Si l'on a eu soin de tarer le creuset d'avance, il est facile de trouver le poids du résidu sec de manière à l'additionner de 4 à 5 fois son poids du mélange de carbonates de potassium et de sodium. Le tout est mélangé intimement dans le creuset même à l'aide d'un gros fil de platine, puis fondu sur le chalumeau à gaz.

La matière fondue est ensuite reprise par l'eau et filtrée pour séparer le résidu insoluble. S'il y a du plomb, il en passe ordinairement dans la liqueur alcaline; on le précipite en faisant passer un courant d'acide carbonique dans ce liquide et en filtrant de nouveau. Dans la solution ainsi obtenue, on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, puis on évapore à siccité au bain-marie et l'on chauffe le résidu à  $110^{\circ}$  pendant quelques heures pour rendre la silice insoluble. Le résidu humecté avec un peu d'acide chlorhydrique est repris par l'eau, puis on filtre pour séparer la silice. Dans ce liquide filtré réuni à l'eau qui a servi à laver la silice, on précipite l'acide sulfurique à l'ébullition avec un peu de chlorure de baryum et on laisse reposer.

Les deux liqueurs dans lesquelles on a précipité du sulfate de baryum, sont ensuite décantées sur le même petit filtre, les deux précipités sont lavés et passés sur le filtre pour être séchés et pesés ensemble avec les précautions connues. Le poids du sulfate de baryum  $\times 0,13734$  donne le poids du soufre.

β. *Méthode Rollet* (Creusot), donnant aussi le soufre total.

On trouvera les détails relatifs à cette méthode dans l'analyse des produits métalliques. (Voir page 244.)

γ. *Attaque par l'acide azotique fumant* (Seraing), donnant le soufre soluble dans les acides.

Dans une capsule en porcelaine recouverte d'un grand verre de montre, on traite de 1 à 5 grammes de minerai par 80 centimètres cubes d'acide azotique fumant et l'on évapore lentement à sec en y ajoutant de temps en temps de petites quantités d'acide chlorhydrique. Le résidu trouvé après l'évaporation est repris d'abord par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, puis par de l'eau chaude, après quoi l'on filtre.

La partie insoluble est lavée avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide ne donne plus la réaction de l'acide sulfurique, et les liquides mélangés sont précipités par un petit excès de chlorure de baryum. On chauffe ensuite quelque temps à l'ébullition, puis on abandonne à une température de 60 à 80°. Le précipité est recueilli, lavé, séché et pesé comme à l'ordinaire.

*Remarques.* — Il est assez difficile de trouver dans le commerce de l'acide azotique fumant exempt d'acide sulfurique ; il faut toujours essayer celui que l'on doit employer en en diluant 80 centimètres cubes avec 250 à 300 centimètres cubes d'eau et en ajoutant du chlorure de baryum en excès. S'il se précipite du sulfate de baryum, on le pèse et l'on retranche son poids de la quantité de sulfate total trouvé dans une opération où l'on aura fait usage du même volume d'acide azotique.

Dans ces analyses, où le sulfate de baryum est précipité en présence de sels métalliques, il arrive fréquemment que le précipité entraîne plus ou moins des matières étran-

gères, malgré l'acidité de la liqueur au sein de laquelle se fait l'opération. On commencera par calciner et peser le sulfate, après quoi l'on s'assurera de sa pureté. Si le précipité calciné est coloré ou s'il n'est pas pulvérulent mais aggloméré, il faut le purifier puis le repeser une seconde fois. Pour cela, on le fait digérer au bain-marie, dans le creuset même, avec un peu d'acide chlorhydrique modérément étendu, puis on décante ce liquide sur un petit filtre et on lave le sulfate avec de l'eau bouillante en le maintenant toujours dans le creuset. La liqueur acide et les eaux de lavage sont évaporées presque à siccité au bain-marie, dans une capsule, pour retrouver la petite quantité de sulfate qui avait été dissoute pendant la digestion avec le liquide acide ; après l'évaporation, on rajoute un peu d'eau et l'on recueille le peu de sulfate sur le petit filtre. Celui-ci est séché, incinéré, le sulfate est remis dans le creuset avec la portion principale que l'on a soin de sécher dans le creuset vers 95°. On recalcine ensuite le tout et l'on repèse (Frésenius).

Quand après une première calcination le sulfate de baryum est simplement gris, il suffit souvent de l'humecter avec une ou deux gouttes d'acide azotique, d'évaporer, puis de calciner de nouveau pour l'obtenir parfaitement blanc.

Ces précautions sont très importantes ; faute de les observer, on est fréquemment amené à commettre des erreurs très importantes en trop sur les dosages de soufre.

δ. *Dosage du soufre des protosulfures.* — Dans un intérêt théorique ou pour une autre raison, on peut se proposer de distinguer le soufre combiné avec les métaux d'avec celui des sulfates (par exemple dans les scories de puddlage, etc.).

On attaque la matière pulvérisée par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et l'on recueille l'hydrogène sulfuré qui se dégage dans une solution d'azotate d'argent. La quantité du sulfure d'argent formé peut être évaluée de plusieurs manières. (Voir pages 243 et suiv.)

#### DOSAGE DU PHOSPHORE

Suivant la teneur probable, estimée d'après la nature du minerai, on opère sur 1 à 3 grammes de la substance en poudre fine.

L'attaque se fait par de l'eau régale (formée de volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'acide azotique de densité 1, 2), dont on prend 12 centimètres cubes pour chaque gramme de minerai. Après une digestion prolongée à chaud, on évapore à sec au bain-marie. Le résidu est humecté avec 5 à 6 centimètres cubes d'acide azotique par gramme de minerai et chauffé pour décomposer l'acide chlorhydrique ; il est souvent nécessaire de recommencer deux fois cette opération pour se débarrasser suffisamment du chlore. On reprend ensuite par quelques centimètres cubes d'eau, on filtre et on lave le résidu en ayant soin de n'employer que le moins d'eau possible, de manière à n'avoir que 20 centimètres cubes de liquide environ par gramme de substance attaquée. La solution azotique est enfin précipitée par le réactif molybdique. Pour déterminer ensuite le poids du phosphore, voir les précautions et la suite à l'analyse des combustibles, pages 31 et suivantes.

Il faudra toujours s'assurer que le résidu inattaquable par les acides ne renferme plus d'acide phosphorique, on y arrivera en le fondant avec des carbonates alcalins. Au cas où l'on en trouverait, on l'ajouterait au reste après



l'avoir précipité avec le molybdate d'ammoniaque dans la liqueur débarrassée de silice.

Le précipité jaune peut également renfermer de l'acide arsénique. Finkener a indiqué un procédé pour le rechercher (1). On dissout le précipité dans un excès d'ammoniaque et l'on sature complètement cette solution avec de l'hydrogène sulfuré pur, exempt d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène arsénié, préparé autant que possible par décomposition du sulfure de sodium et non du sulfure de fer commercial. Après avoir ajouté du sulfure ammoniacal tenant du soufre en dissolution, on chauffe, on précipite par de l'acide chlorhydrique les sulfures de molybdène et d'arsenic, puis on filtre. Le liquide filtré est évaporé, rendu azotique et précipité à nouveau par la solution molybdique.

#### DOSAGE DE L'ARSENIC

Le minéral en poudre est attaqué par de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique. On évapore ensuite à sec pour chasser l'excès d'acide employé et rendre la silice insoluble, de manière à faciliter les filtrations ultérieures. Après avoir humecté le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré et laissé reposer pendant quelques minutes, on ajoute un peu d'eau et l'on filtre. Dans le liquide filtré chauffé vers 70°, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on recueille le précipité formé sur un filtre.

Ce précipité est lavé sur le filtre avec de l'ammoniaque additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque pour dissoudre le sulfure d'arsenic. Le liquide qui s'écoule de l'entonnoir est ensuite acidifié avec de

---

(1) *Ber. der deuts. chem. Gesell.* 1878, p. 16.

l'acide chlorhydrique et oxydé par l'eau bromée. On le fait bouillir jusqu'à expulsion totale du brome, on le neutralise par l'ammoniaque, on ajoute 15 centimètres tubes d'une solution acétique d'acétate de sodium (100 grammes acide acétique cristallisable et 100 grammes acétate de sodium cristallisé par litre) puis enfin on verse de l'azotate d'urane. (Solution de la page 137.)

Le mélange est mis à bouillir; puis, lorsque le précipité est déposé, le liquide est décanté sur un filtre et le dépôt est lavé quatre ou cinq fois par décantation avec de l'eau bouillante aiguisée d'acide acétique; après seulement, on fait passer le précipité sur le filtre. Après dessiccation, le précipité d'arséniate d'urane est placé dans un creuset en porcelaine et chauffé d'abord très doucement puis au rouge. Si après calcination il est un peu verdâtre, on l'humecte avec de l'acide azotique et on le calcine de nouveau.

Le pyro-arséniate d'Urane  $2 \text{Ur}^2\text{O}^3, \text{As}^2\text{O}^5$  obtenu après calcination, renferme 40,80 p. 100 d'anhydride arsénique  $\text{As}^2 \text{O}^5$  et 26,61 p. 100 d'arsenic.

DOSAGE DE L'ARSENIC ET DU PHOSPHORE  
DANS LE MÊME ESSAI

*Procédé J. et H. Pattinson* (1). — On dissout 3 grammes de minerai dans l'acide chlorhydrique et, si le minerai renferme de l'oxyde ferreux, on oxyde la solution afin de ne pas perdre d'arsenic par volatilisation; on évapore à sec pour insolubiliser la silice et on reprend par l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'en ajouter le moins possible. On dissout ensuite dans l'eau chaude de manière que le volume de la liqueur soit au plus de 30 à

---

(1) *Journ. of the soc. of the chem. industry*, 1893, p. 119 et *Monit. scient. de Quesneville*, 1894, p. 198.

35 centimètres cubes et, après refroidissement, on ajoute lentement une solution d'hyposulfite de sodium à 50 p. 100. En commençant, on peut verser l'hyposulfite relativement vite, mais vers la fin on doit procéder goutte à goutte, jusqu'à ce que la dernière ne produise plus au sein du liquide la coloration violette caractéristique de l'hyposulfite ferrique. Quand on verse l'hyposulfite trop rapidement au commencement, le liquide garde une couleur bleuâtre, même quand tout le fer est passé au minimum; cela n'a d'ailleurs aucune importance, cette coloration finit par disparaître après un repos de quelques minutes. Si au contraire on a procédé à la réduction graduellement, le liquide reste incolore ou ne garde que la couleur verte des sels ferreux.

Quand la réduction est complète, on étend, s'il est nécessaire, à 50 ou 60 centimètres cubes et l'on fait bouillir pour chasser tout, ou au moins le plus possible de l'acide sulfureux dissous dans le liquide; cela ne demande que quelques minutes si l'on a eu soin de ne pas mettre trop d'acide chlorhydrique au commencement ni trop d'hyposulfite de sodium. Quand la solution se concentre trop, il se sépare souvent du soufre, ce qui n'a d'autre inconvénient que de rendre plus lente la filtration subséquente du liquide. On laisse refroidir et on ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (ou 10 centimètres cubes s'il y a beaucoup d'arsenic dans le minerai). Le volume de la solution doit alors être de 60 à 80 centimètres cubes, en tout cas ne pas dépasser 100 centimètres cubes.

Dans ce liquide, on peut *précipiter l'arsenic* par un courant d'hydrogène sulfuré *pur* prolongé pendant un quart d'heure environ, mais il est plus commode d'opérer de la manière suivante :

Sur l'extrémité d'une spatule, on prend un peu de sulfure de zinc en poudre (environ 0<sup>sr</sup>,1) et on le projette

dans le liquide froid et acidifié. S'il y a de l'arsenic, il se forme immédiatement du sulfure d'arsenic qui se rassemble rapidement au fond du verre, en agitant doucement le liquide. On souffle fortement sur le verre pour renouveler l'atmosphère dans l'intérieur et si après cela on ne sent pas distinctement l'odeur de l'hydrogène sulfuré, on rajoute un peu de sulfure de zinc. Quand tout l'acide sulfureux a bien été chassé par l'ébullition, il ne se sépare pas de soufre et on peut alors reconnaître les traces les plus faibles d'arsenic au précipité jaune qui se forme (même  $0^{\text{er}},001$ ). Au contraire, si l'acide sulfureux n'a pas été bien chassé, le soufre qui se produit vient masquer la précipitation de l'arsenic. (Cette expulsion de l'acide sulfureux n'est pas absolument indispensable, cependant il est préférable de la faire, surtout lorsqu'il y en a beaucoup; le temps que l'on passe à l'effectuer est amplement retrouvé lors de la filtration qui est alors beaucoup plus facile. Toutefois, pour doser l'arsenic, il est bon de ne pas prolonger l'ébullition au delà de trois à quatre minutes, autrement on aurait à craindre des pertes dues à la volatilisation de  $\text{AsCl}^3$ . Avec un peu d'habitude, on arrive à ajouter exactement la quantité d'hyposulfite nécessaire pour la réduction; l'expulsion de l'acide sulfureux se fait alors très complètement en deux minutes au maximum.)

Si la liqueur renfermait du cuivre, le précipité de sulfure d'arsenic paraîtrait brun, le sulfure de cuivre se précipitant en même temps; quant au plomb, il ne se précipite pas, la solution étant trop acide.

Le sulfure d'arsenic mélangé avec la silice est maintenant filtré sur un papier à texture lâche. On lave le précipité sur le filtre, deux ou trois fois avec de l'eau chaude acidulée de 5 p. 100 d'acide chlorhydrique dans le but de tenir le sulfure de plomb en solution; puis finalement on lave trois fois avec de l'eau chaude. La liqueur filtrée avec les eaux de lavage est mise de côté pour le dosage du phosphore.

Le précipité de sulfure lavé est dissous dans le sulfure d'ammonium. Quand le minerai contient beaucoup de silice, au lieu de le dissoudre sur le filtre, il est préférable de faire passer le précipité dans un verre à l'aide d'un jet de pissette remplie avec de l'eau ammoniacale, puis d'ajouter du sulfure d'ammonium. Lorsque la silice est déposée, on décante le liquide clair, on reprend une deuxième fois la silice par les mêmes réactifs et finalement on filtre de manière à bien laver avec de l'eau ammoniacale. Les solutions ammoniacales sont évaporées à sec, au bain-marie et le résidu est repris par quelques gouttes d'acide nitrique fumant et une goutte de brome. On évapore encore une fois jusqu'à consistance huileuse, on reprend à l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque et on filtre pour séparer un peu de silice. L'arsenic est alors précipité par la mixture magnésienne; l'arséniate ammoniaco-magnésien est réuni sur un filtre, séché à 100° et pesé. Il faut en outre faire une correction en ajoutant au poids trouvé 0<sup>sr</sup>,001 pour chaque 16 centimètres cubes de liquide dans lequel l'arséniate a été précipité, pour compenser les pertes causées par la solubilité du sel.

· *Pour doser le phosphore*, on prend la liqueur séparée du sulfure d'arsenic et de la silice et on la porte à l'ébullition pour chasser tout l'hydrogène sulfuré. La solution étendue à 200 ou 250 centimètres cubes avec de l'eau froide est additionnée de chlorure ferrique en quantité suffisante, non seulement pour précipiter l'acide phosphorique, mais encore pour qu'il y ait plus tard un léger excès d'hydrate ferrique. Dans la liqueur chauffée à 65-70° et placée dans un vase recouvert d'un verre de montre, on détermine alors la précipitation du phosphate ferrique en ajoutant du carbonate de sodium avec précaution pour éviter les pertes. Si l'on a employé un excès de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, il faut environ 3 grammes de carbonate pour saturer l'acide et précipiter le phosphate fer-

rique ; il faut avoir soin de ne pas ajouter plus de carbonate qu'il n'en faut, un excès est nuisible. Il faut s'assurer également que le réactif ne contient pas de phosphates. Enfin l'on filtre.

Le précipité, après avoir été lavé à l'eau tiède, est ensuite dissous dans l'acide nitrique dilué, en ayant soin de recouvrir l'entonnoir avec un verre de montre à cause du gaz dégagé par le petit excès de carbonate de calcium. Il ne reste plus qu'à précipiter l'acide phosphorique dans la solution azotique par le molybdate d'ammoniaque pour achever comme on l'a vu précédemment.

DOSAGE DE LA SILICE, DE L'ALUMINE, DE LA CHAUX  
DE LA MAGNÉSIE

*a. Minerais non manganésés.* — Dans une capsule en porcelaine, on attaque un gramme de poudre fine par de l'acide chlorhydrique avec quelques gouttes d'acide azotique, pour oxyder le protoxyde de fer s'il y en a. Le tout est ensuite évaporé doucement à sec, le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique, puis par de l'eau et filtré. On sépare ainsi la silice mise en liberté (avec le résidu inattaquable par les acides s'il y en a), on sèche, calcine après avoir incinéré le filtre et l'on pèse. Si ce résidu est blanc pur, on peut le considérer comme formé de silice et exempt de fer ; mais s'il est coloré, il peut renfermer des substances ferrugineuses telles que : argiles, etc. ; dans ce cas pour avoir des résultats complètement exacts, il faudra le désagréger au creuset de platine avec des carbonates alcalins, dissoudre la masse fondue dans l'acide chlorhydrique étendu, rendre insoluble et séparer la silice que l'on ajoutera à la première portion, et joindre le liquide filtré à celui que l'on a obtenu dans l'attaque par l'acide chlorhydrique.

Dans la liqueur séparée de la silice, on verse un excès d'ammoniaque qui précipite  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{P}^2\text{O}^5$ . — Pour déterminer l'*alumine* rapidement et d'une manière suffisamment approchée, souvent on calcine le mélange précédent et on le pèse. Si d'une part on a déjà dosé dans le minerai le fer total et d'autre part l'acide phosphorique, on obtient le poids de l'alumine en retranchant  $(\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{P}^2\text{O}^5)$  du poids total du mélange. Cette manière de faire n'est pas absolument rigoureuse, car une petite quantité de perchlorure de fer peut se volatiliser pendant les évaporations;  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  dans le mélange pesé sera donc en quantité plus faible qu'on ne le suppose et, par suite, le calcul donnera trop peu d'alumine.

Pour effectuer un dosage exact, on éliminera d'abord l'acide phosphorique contenu dans le mélange précipité par l'ammoniaque, par exemple en faisant bouillir longtemps avec une solution de carbonate de sodium, puis on séparera l'alumine du peroxyde de fer en traitant les deux oxydes séchés et placés dans une nacelle de platine par un courant de gaz chlorhydrique sec, au rouge (procédé Deville). On peut aussi les fondre avec du bisulfate de potassium et titrer le fer après réduction par le zinc, au moyen du caméléon minéral.

Dans la liqueur séparée du précipité formé par l'ammoniaque, on ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque pour *précipiter la chaux* et on laisse reposer pendant quelques heures sans chauffer. Le liquide clair est ensuite décanté sur un filtre, puis le précipité est lavé par décantation. Pour les analyses très rigoureuses de minerais renfermant de la magnésie, comme le précipité d'oxalate de calcium renferme toujours un peu d'oxalate de magnésium, il convient de redissoudre le précipité à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de le reprécipiter avec un peu d'ammoniaque après avoir étendu d'eau. Lorsque l'oxalate s'est de nouveau déposé, on décante encore le

liquide clair sur le même filtre, on lave deux ou trois fois par décantation, puis on fait passer le précipité sur le filtre.

Le plus commode est de peser ensuite la chaux à l'état de chaux vive en plaçant le précipité séché et les cendres du filtre dans un creuset de platine que l'on chauffe d'abord sur la lampe à gaz, puis à la plus haute température possible. On arrive facilement au résultat en chauffant le creuset dans le petit appareil représenté par la figure 45, pendant une dizaine de minutes. Pour plus de sécurité, le creuset sera chauffé à nouveau pendant quelques minutes après avoir été pesé une première fois; il ne devra plus changer de poids, si l'opération a été terminée dans la première calcination. En cas de diminution, il faudrait recommencer jusqu'à poids constant.

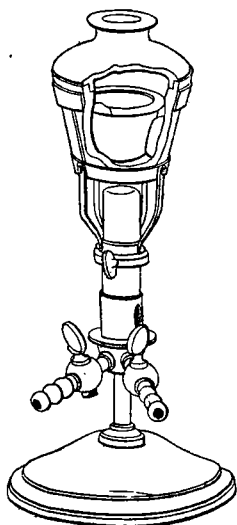


Fig. 45.

Au lieu de calciner l'oxalate pour peser la chaux, on peut aussi doser l'acide oxalique du sel au moyen du permanganate de potassium. L'oxalate de calcium bien lavé et encore humide est mis en suspension dans de l'eau additionnée d'acide sulfurique et chauffée vers  $70^{\circ}$ , puis on verse une solution titrée de caméléon jusqu'à coloration rose permanente. Le papier du filtre ne gêne même pas si la liqueur est suffisamment étendue et si l'on a soin de s'arrêter dès que le liquide reste rose, 9 parties d'acide oxalique  $C^2O^4H^2$  correspondent à 5,6 parties de chaux  $CaO$ .

Les liquides séparés de l'oxalate de calcium sont concentrés au bain-marie, s'il y a lieu, puis additionnés de phosphate de sodium et d'ammoniaque pour *précipiter la*



*magnésie*. Le phosphate ammoniaco-magnésien est recueilli et lavé avec les précautions nécessaires. (Voir page 31.) Pour les analyses rigoureuses, il est également bon de redissoudre le précipité dans un peu d'acide chlorhydrique après avoir décanté le liquide clair, puis de reprécipiter par l'ammoniaque.

Quelquefois, dans le but de terminer l'analyse plus rapidement, on n'observe pas toutes les prescriptions indiquées par Frésenius pour cette précipitation. Le liquide placé dans un verre à pied est agité énergiquement avec une baguette de verre et cette agitation est renouvelée à plusieurs reprises, après quoi on laisse reposer pendant deux heures au moins avant de filtrer.

Si l'on a une série de dosages à faire, la pesée successive de tous les précipités prend beaucoup de temps ; il est plus expéditif de doser volumétriquement l'acide phosphorique combiné à la magnésie que l'on détermine ainsi avec une exactitude très satisfaisante. Il faut préparer pour cela les liqueurs suivantes :

a). Une liqueur  $\frac{N}{20}$  d'acide phosphorique, obtenue en dissolvant 20<sup>gr</sup>,900 de sel de phosphore bien pur  $\{PO^4 Na (AzH^4) H + 4 H^2O\}$  de manière à faire 1 litre (= 7<sup>gr</sup>,1 P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>). C'est la liqueur type, base du titrage.

b). Une liqueur d'urane, préparée en dissolvant 53 grammes d'azotate d'urane dans 1 litre d'eau et laissant déposer pendant quelques jours les sels basiques insolubles. Le titre de cette liqueur n'est qu'approximatif.

c). Une solution acétique d'acétate de sodium contenant dans 1 litre 100 grammes d'acide acétique cristallisable et 100 grammes d'acétate de sodium cristallisé.

*Fixation du titre exact de la liqueur d'Urane.* — A l'aide d'une pipette, on mesure exactement 20 centimètres cubes de la liqueur phosphorique que l'on fait couler

dans un gobelet en verre. Après avoir ajouté 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 30 centimètres cubes d'eau, on neutralise le liquide par la soude caustique ou par le carbonate de sodium aussi exactement que possible, tout en gardant cependant une légère réaction acide, de façon à se placer ainsi dans les conditions des essais ordinaires. On ajoute ensuite 10 centimètres cubes de la solution *c*, on porte le liquide à l'ébullition et, après avoir retiré le vase du feu, on y verse de la liqueur d'urane à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide essayée à la touche donne une coloration brune avec du ferro-cyanure de potassium en poudre étalé sur une assiette en porcelaine. D'habitude, dans le premier essai, on dépasse le point d'arrêt; on ajoute alors 2 centimètres cubes de la liqueur phosphorique et on recommence l'essai en allant avec précaution goutte à goutte. Il vaut encore mieux recommencer avec 20 nouveaux centimètres cubes de la liqueur phosphorique et ne toucher le ferro-cyanure que lorsqu'on approche de la fin. — Après cet essai, la liqueur d'urane est diluée de manière qu'elle corresponde volume à volume à la liqueur phosphorique. Dans ces conditions, 1 centimètre cube de la liqueur d'urane = 0,0071  $P^2O^5$  = 0,004 MgO; on peut se servir de cette liqueur pour doser la magnésie ou l'acide phosphorique, à volonté, dans les précipités de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour ces dosages, le phosphate ammoniaco-magnésien est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu; après quoi, l'on opère rigoureusement comme ci-dessus pour faire le titrage. Du nombre de centimètres cubes de liqueur d'urane employés on déduit la quantité de magnésie (ou d'acide phosphorique, suivant le cas).

β. *Minerais manganésés*. (Oxydes de manganèse, scories manganésifères, etc.) — Ces minerais renferment

les mêmes éléments que les précédents et, en plus, du manganèse, souvent de la baryte.

On opérera comme en (α) pour attaquer le minerai, rendre insoluble et séparer la silice.

La liqueur filtrée pas trop concentrée, froide et contenant le fer à l'état de peroxyde, est neutralisée avec du carbonate de sodium jusqu'au moment où elle paraît trouble, mais cependant sans qu'il se forme un véritable précipité permanent. Si l'on dépassait ce point en ajoutant du carbonate de sodium, il faudrait redissoudre le précipité à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et recommencer la neutralisation. On ajoute ensuite par gramme de minerai dissous 0<sup>cc</sup>,75 d'acide acétique concentré et 0<sup>gr</sup>,75 d'acétate de sodium, puis on chauffe à l'ébullition dans une capsule en porcelaine. Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> se déposent complètement.

Après avoir laissé reposer pendant quelque temps, on décante le liquide incolore sur un filtre pas trop petit, on redissout le précipité dans un peu d'acide chlorhydrique et l'on recommence la précipitation avec les précautions indiquées précédemment. On lave maintenant le précipité avec de l'eau bouillante chargée d'un peu d'acétate de sodium, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'ammoniaque. Enfin, on recueille le précipité sur un filtre pour le sécher et le peser. Ce précipité sert à déterminer Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> par différence ou directement. (Voir en α.)

Souvent on se contente d'effectuer une seule fois la précipitation de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, etc. Il est cependant nécessaire de la faire deux fois, si l'on veut avoir de bons résultats, car le précipité formé la première fois contient toujours des quantités non négligeables de manganèse.

Les liqueurs, filtrées, réunies, renferment le manganèse et les terres alcalines.

a). Le manganèse peut être précipité à l'état de sul-

fure  $MnS$ , au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque après neutralisation. Le précipité déposé est lavé d'abord par décantation, puis sur un filtre, avec de l'eau additionnée de sulfhydrate et, au commencement, de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sulfure peut être pesé directement en le plaçant dans un creuset de porcelaine avec les cendres du filtre et un peu de soufre pur et en le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène pur. On recouvre pour cela le creuset, pendant la calcination, d'un couvercle percé d'un trou à travers lequel passe le tube amenant l'hydrogène. Le sulfure est ainsi obtenu noir et anhydre ; une partie renferme 0,6322 de manganèse métallique. (Méthode de H. Rose.)

b). On peut aussi redissoudre le sulfure lavé dans l'acide chlorhydrique, mettre la solution dans une capsule de porcelaine, puis précipiter par du carbonate de sodium ajouté goutte à goutte et faire bouillir pendant quelques minutes. Le carbonate de manganèse est lavé d'abord par décantation, puis sur le filtre, séché et calciné fortement. L'oxyde salin  $Mn^3O^4$  est enfin pesé.

Il est bon de remarquer que les eaux séparées du carbonate manganoux renferment fréquemment encore un peu de manganèse ; il est prudent de les évaporer à sec, de reprendre par l'eau bouillante et, s'il y a dans le liquide des flocons bruns, de les joindre au restant du précipité. De plus, le carbonate manganoux entraînant facilement des sels alcalins, il est nécessaire de laver l'oxyde salin calciné avec de l'eau bouillante que l'on décante sur un petit filtre pour retenir les parcelles entraînées. Ce filtre est ensuite incinéré, les cendres sont remises avec le reste et l'oxyde est pesé après une nouvelle calcination.

c). La précipitation du manganèse à l'état de sulfure, surtout pour transformer celui-ci en oxyde salin, n'est plus guère usitée. Il est plus simple de précipiter directement le métal sous forme d'oxyde. Pour cela, on ajoute

au liquide qui renferme le manganèse, quelques gouttes de brome ou de l'eau bromée et, si cela est nécessaire, de l'ammoniaque. On chauffe ensuite doucement d'abord, puis à l'ébullition, de manière à chasser tout le brome. Il se forme ainsi un précipité brun de bioxyde de manganèse hydraté. Ce précipité est lavé avec de l'eau contenant 1 p. 100 d'acide chlorhydrique, recueilli sur un filtre, séché et fortement calciné, ce qui le transforme en oxyde salin que l'on pèse.

1 gramme  $Mn^{2+}$  correspond à 0,9301 de  $MnO$  et à 0,7208 de manganèse métallique.

d). On peut aussi doser le manganèse dans les minerais par la méthode volumétrique de Volhardt (Seraing), ou par la méthode colorimétrique d'Osmond (Creusot). Ces méthodes seront exposées en détail à propos de l'analyse des métaux. (Voir p. 256 et 269.)

La *chaux*, séparée de la baryte s'il y a lieu, et la *magnésie* se dosent comme en ( $\alpha$ ) dans le liquide séparé du manganèse.

Pour la *baryte* elle-même, il vaut mieux faire un essai spécial (p. 120).

e). Voir aussi les procédés volumétriques, p. 256 et 266.

#### DOSAGE DU ZINC

$\alpha$ . *Minerais non manganésés*. — Dans la solution du minerai, on précipite le fer et l'alumine au moyen de l'acétate de sodium, comme cela est indiqué (p. 139). Dans le liquide filtré additionné d'un peu d'acide acétique, on fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré qui sépare complètement le zinc à l'état de sulfure. Ce précipité est recueilli, lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, séché, puis calciné avec un peu de soufre, suivant la méthode de H. Rose, comme pour le sulfure

de manganèse (p. 140). 1 gramme de sulfure de zinc contient 0,6703 de zinc métallique.

Dans le liquide séparé du sulfure de zinc et privé d'hydrogène sulfuré, on peut ensuite précipiter le manganèse, s'il y en a, par le brome et l'ammoniaque (voir p. 141) et doser encore la chaux et la magnésie comme d'habitude.

β. *Minerais renfermant du plomb, du cuivre et du manganèse*. (1). — Dans une capsule de porcelaine suffisamment grande, on délaie 5 grammes de minerai dans un peu d'eau, puis on attaque avec de l'acide chlorhydrique additionné de 20 à 25 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (100 centimètres cubes d'acide sulfurique,  $d = 1,84$ , et 200 centimètres cubes d'eau). La capsule doit être couverte.

La solution est ensuite évaporée jusqu'à ce que l'acide sulfurique produise des fumées. Après refroidissement, on reprend par de l'eau et l'on sépare le résidu qui contient le plomb à l'état de sulfate. — La liqueur filtrée est étendue à 300 ou 400 centimètres cubes, puis saturée avec de l'hydrogène sulfuré. On filtre ensuite pour séparer le sulfure de cuivre, s'il y en a, et l'on ajoute 25 centimètres cubes d'une solution de formiate d'ammoniaque (2) et 15 centimètres cubes d'acide formique.

Si la quantité d'acide sulfurique ne dépasse pas celle qui a été indiquée plus haut, le sulfure de zinc se précipite en beaux flocons presque blancs ; si cette quantité d'acide est plus considérable, il faut neutraliser partiellement avant d'ajouter le formiate. — Dans le cas où le minerai renferme beaucoup de zinc, il est prudent de

---

(1) *Stahl. und Eisen*, 1896, p. 676. *Kinder. Laborat. d. rhein. Stahlw.*

(2) Cette solution est obtenue en neutralisant de l'acide formique ( $d = 1,15$ ) avec de l'ammoniaque ( $d = 0,96$ ) de manière que le liquide présente encore une réaction franchement acide.

faire encore passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide chauffé.

Lorsque le sulfure de zinc est bien blanc, on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et faiblement acidulée avec de l'acide formique, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu, et après avoir chassé l'excès de cet acide, on précipite par le carbonate de sodium pour peser le zinc à l'état d'oxyde. Le sulfure peut aussi être pesé directement. (Voir plus haut.) Si le sulfure de zinc obtenu dans la première précipitation est de couleur foncée, sa solution chlorhydrique est neutralisée avec de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, chauffée, acidulée ensuite avec 15 centimètres cubes d'acide formique et précipitée de nouveau par l'hydrogène sulfuré.

#### DOSAGE DU PLOMB ET DU CUIVRE

Malgré la présence d'une grande quantité de perchlore de fer, le mieux est encore de précipiter ces deux métaux dans la solution chlorhydrique du minerai par un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité est ensuite attaqué dans une capsule de porcelaine par de l'acide azotique chaud de concentration assez faible pour qu'il ne se forme pas encore de sulfate de plomb; on filtre pour séparer le soufre resté insoluble.

Au liquide filtré, on ajoute de l'acide sulfurique en excès suffisant et l'on évapore pour chasser l'acide azotique jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser. Après refroidissement, on reprend par un peu d'eau, on recueille le sulfate de plomb sur un petit filtre qu'on lave d'abord avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, puis avec de l'alcool, jusqu'à ce que celui-ci ne passe plus acide. Après dessiccation, le précipité est calciné dans un creuset en porcelaine et pesé. S'il y avait un peu de

sulfate réduit pendant l'incinération par la matière organique du filtre, on ajouterait dans le creuset une goutte d'acide azotique, puis, après avoir chauffé doucement pendant quelques instants, une goutte d'acide sulfurique; après cela on élève progressivement la température pour chasser les liquides et calciner le sulfate.

Dans la liqueur séparée du sulfate de plomb, on peut précipiter le *cuivre* par la potasse pour le peser sous forme d'oxyde noir. Quand il y a très peu de cuivre, ce qui est le cas le plus fréquent, on fera usage d'un procédé de dosage colorimétrique (voir p. 281).

ANALYSE DES MINÉRAIS DE FER ORDINAIRES  
PAR VOIE MIXTE

Dans une nacelle de platine, on traite 1 gramme de minerai en poudre par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, au rouge. Si le minerai est phosphoreux, il faut maintenir la température au rouge très sombre et, s'il renferme de la magnésie, on doit prolonger le courant gazeux pendant deux heures et demie au moins. Pour certaines matières peu riches en alumine et phosphoreuses, comme les scories de puddlage, par exemple, il convient d'ajouter une quantité connue d'alumine pure, sans toutefois dépasser 25 p. 100, afin de fixer l'acide phosphorique et surtout pour empêcher la fusion du résidu.

Pendant ce traitement, les *oxydes de fer* et de *manganèse* avec la *magnésie* se volatilisent sous forme de chlorures et dans la nacelle restent : la *silice*, l'*alumine* et l'*acide phosphorique*, les *chlorures de calcium* et de *baryum*, même si le minerai renfermait primitivement ce dernier métal sous forme de sulfate.

Le contenu de la nacelle est fondu avec quatre fois son poids de carbonate de sodium pur, la masse fondue est



reprise par l'eau et l'acide chlorhydrique en évitant les projections dues au dégagement d'acide carbonique, puis on évapore à sec pour rendre la silice insoluble. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et l'eau afin de séparer la silice que l'on pèse.

Dans la liqueur filtrée, on précipite  $Al^2O^3 + P^2O^5$  par l'ammoniaque. Ce mélange est recueilli, séché, calciné et pesé ; on redissout ensuite le phosphate d'alumine dans l'acide azotique, ce qui se fait avec la plus grande facilité et l'on dose l'acide phosphorique par le molybdate. Par différence, on calcule l'alumine.

La chaux est précipitée comme d'habitude par l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale séparée de l'alumine et de l'acide phosphorique. S'il y a lieu, on effectue la séparation de la chaux et de la baryte.

Pour doser la magnésie, on peut recueillir dans l'eau les chlorures volatilisés dans la première partie de l'opération, ajouter de l'acide citrique, rendre la liqueur ammoniacale, puis précipiter la magnésie par le phosphate de sodium. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est traité à la manière ordinaire (voir p. 31).

Pour le fer et le manganèse on fait un essai spécial.

Le procédé donne de bons résultats.

#### ANALYSE DES MINÉRAIS FLUORIFÈRES

*Dosage du fluor.* — Les principales méthodes employées pour doser le fluor consistent à séparer cet élément sous forme de fluorure de silicium,  $SiF^4$ .

α). *Procédé de M. A. Carnot.* — Reposant sur la pesée de fluosilicate de potassium. Voici la description de la méthode telle qu'elle est indiquée par l'auteur (1) :

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, 1893, p. 71 et suiv.

Pour effectuer un dosage, on prend la quantité de matière convenable pour obtenir un précipité de fluosilicate visible et cependant pas trop volumineux (200 milligrammes pour la fluorine et la cryolithe, 2 grammes pour les minéraux renfermant 2 à 3 centièmes de fluor et 5 à 6 grammes pour ceux où la proportion ne dépasse guère 2 millièmes).

L'appareil nécessaire (fig. 46) se compose d'un petit ballon de 150 centimètres cubes environ de capacité A, dans lequel se fait l'attaque du composé fluoré. Ce ballon est placé sur une plaque de fer chauffée par un bec de gaz placé sous le centre. Pour maintenir le contenu de ce

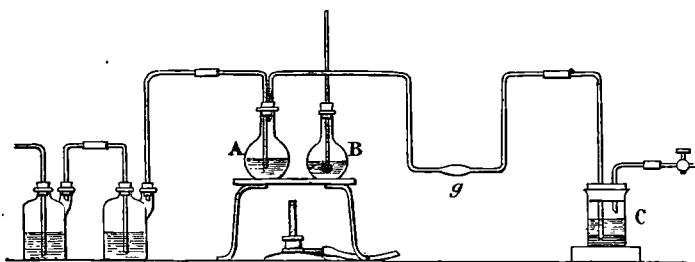


Fig. 46.

ballon à température convenable (160° environ), on place sur la même plaque et à la même distance du centre, un second ballon B de même dimension que le premier et contenant 50 centimètres cubes d'acide sulfurique. Ce ballon est muni d'un bouchon traversé par un thermomètre plongeant dans l'acide et indiquant la température que l'on admet sensiblement égale dans les deux ballons.

Le ballon A est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous ; l'un de ces trous est traversé par un tube destiné à amener de l'air sec, il est relié pour cela avec deux flacons barbotteurs garnis avec de l'acide sulfurique concentré (le deuxième flacon peut être remplacé par un

tube en U, rempli de ponce sulfurique). Le deuxième trou porte le tube à dégagement, plusieurs fois coudé et muni d'une ampoule vide *g* destinée à retenir les vapeurs ou les gouttelettes d'acide sulfurique qui pourraient être entraînées par le courant gazeux. Il importe que toutes les parties de l'appareil soient parfaitement sèches pour qu'il ne puisse y avoir aucune décomposition du fluorure de silicium gazeux. Le ballon où se fera l'opération et les tubes doivent pour cela être laissés à l'étuve jusqu'à ce qu'ils soient parfaitement secs. Les bouchons de caoutchouc seront également séchés avec soin ainsi que les bouts de tubes qui relient les tubes de verre entre eux ; ces tubes de caoutchouc seront aussi courts que possible et de préférence non vulcanisés.

L'extrémité du tube à dégagement plonge dans le flacon C où se fait la précipitation. Ce flacon est à fond plat et à bords droits (fig. 47), on le ferme bien exactement par un bouchon de caoutchouc muni de deux ouvertures : l'une reçoit le tube d'arrivée des gaz et l'autre un tube coudé que l'on met en communication avec un aspirateur quelconque permettant de régler à volonté le courant gazeux. Le flacon C a 80 centimètres cubes de capacité environ. On y verse d'abord 10 centimètres cubes de mercure bien pur et sec, puis 20 centimètres cubes d'une solution à 20 p. 100 de fluorure de potassium neutre (1).

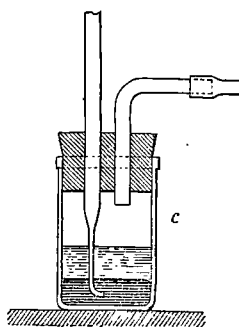


Fig. 47.

(1) Pour avoir une solution bien neutre, on dissout 20 grammes de fluorure avec 80 grammes d'eau distillée dans une capsule de platine, on y ajoute quelques gouttes d'une solution de potasse pure jusqu'à neutralité parfaite au tournesol, puis quelques gouttes d'alcool concentré jusqu'à apparition d'un léger trouble. On laisse reposer le mélange et l'on filtre ensuite.

Pour s'assurer que le réactif ne renferme pas déjà des traces de fluo-

Le mercure a pour but d'empêcher le contact de l'extrémité du tube d'arrivée des gaz avec la solution aqueuse, afin d'éviter l'obstruction accidentelle de ce tube par suite de la formation de silice ou de fluosilicate résultant de la décomposition du fluorure de silicium. Le tube plonge de 3 à 4 millimètres au-dessous de la surface du mercure, il a été étiré, recourbé et légèrement évasé à son extrémité, afin de produire dans le mercure des bulles de petite dimension ; l'orifice doit être autant que possible au milieu de la section du flacon. La solution de fluorure est versée par le deuxième trou du bouchon lorsque le premier tube est en place, son orifice étant recouvert par le mercure.

Pour éviter toute attaque du flacon, on peut le recouvrir à l'intérieur d'un vernis à la gomme laque ainsi que l'extrémité du tube à dégagement. La gomme appliquée d'abord en solution devra être ramollie ensuite par la chaleur pour devenir transparente. Il faudra éviter de mettre ces enduits en contact avec de l'alcool.

L'appareil et les réactifs étant prêts, la matière à analyser est mélangée intimement par trituration dans un mortier en agate avec 2 à 3 grammes d'un mélange formé de cinq parties de quartz finement pulvérisé et d'une partie de silice précipitée, calcinée et bien pure. Le tout est introduit dans le ballon A, puis on ajoute 40 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré, bouilli préalablement pour le débarrasser des vapeurs nitreuses, de l'acide chlorhydrique et de l'acide fluorhydrique qu'il

---

silicate, on prend 10 centimètres cubes de la solution aqueuse, on y ajoute 40 centimètres cubes d'eau distillée et ensuite 50 centimètres cubes d'alcool à 92 centièmes ; il ne doit pas se faire de précipité, même après plusieurs heures de repos. — S'il y a un dépôt, on peut purifier la solution en la traitant de la même façon et filtrant après, puis évaporant l'alcool et une partie de l'eau jusqu'à réduction au volume primitif. On peut aussi recevoir sur un filtre taré le précipité formé, le peser après dessiccation et en tenir compte dans les opérations à faire avec le même réactif.

pourrait contenir ; on ferme aussitôt le ballon en faisant en sorte que le tube, figuré à gauche, plonge un peu dans l'acide sulfurique et on établit l'aspiration à travers tout l'appareil.

Lorsque le courant d'air sec est réglé à une bulle au plus par seconde dans le flacon C, on commence à chauffer lentement et progressivement la plaque de tôle jusqu'à ce que le thermomètre placé dans B atteigne une température d'environ 160°, que l'on s'attache à maintenir invariable pendant le reste de l'opération. De temps en temps, on imprime au ballon A un mouvement de giration pour détacher les bulles de fluorure de silicium qui se produisent contre les parois.

Lorsque la réaction est terminée, on ne voit plus aucune bulle se coller aux parois du ballon A ; on laisse l'opération se continuer encore pendant une demi-heure en activant un peu le courant d'air, puis on éteint le brûleur et on recueille le précipité d'aspect gélatineux produit dans le vase C. Sans attendre que le dépôt se rassemble, on fait passer la solution aqueuse dans un verre conique, on lave soigneusement les parois intérieures du flacon et la surface du mercure avec une petite quantité d'eau distillée, on remet un peu d'eau et l'on remue avec une baguette pour réunir tous les petits globules de mercure à la masse principale, puis on décante dans le même vase. On lave encore la surface du mercure deux ou trois fois, avec un peu d'eau distillée seulement si le vase C est verni à la gomme laque, avec de l'eau, puis avec de l'alcool si le vase n'est pas verni.

Le volume total ne doit pas atteindre 100 centimètres cubes si l'opération a été bien conduite ; on y ajoute un égal volume d'alcool à 90 centièmes et on laisse reposer deux ou trois heures.

Le précipité étant alors bien réuni au fond du verre, la liqueur est facile à décanter ; on la remplace par quel-

ques centimètres cubes d'alcool étendu de son volume d'eau et l'on fait passer le précipité sur un filtre taré sec, en ayant bien soin de laisser de côté les fines gouttelettes de mercure qui auraient pu passer à la décantation précédente. On lave avec de l'eau alcoolisée en se servant de la trompe, jusqu'à ce que le liquide du lavage ne donne plus aucun trouble avec du chlorure de calcium. Il suffit en général de 30 à 35 centimètres cubes d'eau alcoolisée pour ce lavage. Le précipité est alors séché à 100° et pesé sur le filtre jusqu'à ce que le poids soit devenu constant.

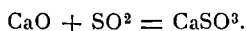
Pour avoir le fluor, on multiplie le poids du fluosilicate de potassium par 0,34511. Le dosage est précis grâce à l'insolubilité du fluosilicate dans l'eau alcoolisée ; il est d'ailleurs avantageux pour les faibles quantités de fluor, puisque le poids de celui-ci est à peu près triplé dans le produit pesé.

*Remarques.* — Lorsque la matière analysée peut dégager de l'acide chlorhydrique, cet acide pourrait réagir sur le fluorure de potassium en mettant en liberté de l'acide fluorhydrique qui attaquerait le verre et le mercure. Pour arrêter l'acide chlorhydrique, on fait passer les gaz dans un tube en U rempli de ponce imprégnée de sulfate de cuivre entièrement déshydraté, suivant les indications de Frésenius. Pour cela, des morceaux de ponce lavés, gros comme des petits pois, sont placés dans une capsule de porcelaine et arrosés avec une solution concentrée et bouillante de sulfate de cuivre, puis desséchés à feu nu en remuant constamment. Dès que la coloration bleue du sulfate de cuivre a disparu, on place la capsule dans une étuve chauffée entre 220 et 240°, où on le laisse environ douze heures pour obtenir une déshydratation parfaite. On fait alors passer rapidement la matière dans un flacon bien desséché que l'on ferme hermétiquement.

L'iode, si l'essai en dégageait, donnerait, avec le mer-

cure, du protoiodure vert qui se mêlerait au fluosilicate ; on s'en débarrasse en plaçant, en avant du tube que doit parcourir le courant gazeux, une petite colonne de tournure de cuivre.

Si la substance fluorée contient des matières organiques qui, avec l'acide sulfurique concentré et chaud, donneraient de l'acide sulfureux, on arrête celui-ci à l'aide d'un tube en U rempli de fragments de chaux rendue parfaitement anhydre par calcination très énergique de calcaire ou de chaux vive :



L'acide chlorhydrique, s'il y en avait en même temps, devra être fixé auparavant, comme il a été dit, pour éviter la production d'eau par son action sur la chaux.

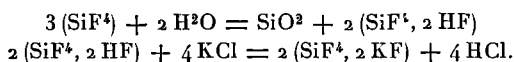
β). Au lieu de cette méthode *en poids*, on peut faire usage, pour doser le fluor, de la *méthode volumétrique de L. Penfield*, qui est rapide et suffisamment précise (1). Les précautions générales à observer (dessiccation de l'appareil, etc.) sont d'ailleurs les mêmes que dans le procédé précédent.

Le minerai finement pulvérisé est placé dans un ballon et mélangé, suivant sa richesse en silice, avec une plus ou moins grande quantité de quartz destiné à diviser la masse et à fournir de la silice. On additionne ensuite le tout de 30 à 40 centimètres cubes d'acide sulfurique froid, préalablement purifié par une courte ébullition. On agite, puis on chauffe en faisant passer un courant d'air sec. Le mélange d'air et de fluorure de silicium passe dans un tube en U vide et refroidi qui condense l'acide sulfurique entraîné, puis dans deux flacons contenant une solution bien neutre de chlorure de potassium addi-

---

(1) *Chem. News.*, t. XXXIX, p. 179, et *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 456.

tionnée de son volume d'alcool. L'action du fluorure de silicium est la suivante :



La presque totalité de l'acide hydrofluosilicique se forme dans le premier flacon, le second n'en contient que des traces. La durée de l'opération est d'environ deux heures et la quantité d'air nécessaire de 5 à 6 litres. L'acide chlorhydrique formé est titré alcalimétriquement en présence du fluosilicate insoluble et de l'alcool ajouté pour que la liqueur alcaline ne réagisse pas sur le fluosilicate. Une molécule d'acide correspond à 3 atomes de fluor.

Dans le cas où le gaz dégagé pourrait renfermer de l'acide chlorhydrique, de l'iode ou de l'acide sulfureux, on opère suivant les indications du procédé Carnot.

γ). On emploie quelquefois aussi la précipitation du fluor sous forme de *fluorure de calcium* (1).

Deux grammes du minerai pulvérisé sont fondus avec 8 à 10 grammes de carbonate de sodium jusqu'à fluidité complète. On reprend par l'eau et l'on filtre pour séparer les oxydes de fer et de manganèse. La liqueur filtrée est additionnée de quelques grammes de carbonate d'ammoniaque et abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un endroit chaud. La silice se précipite ainsi et se rassemble ; on filtre pour la séparer.

La liqueur filtrée est ensuite additionnée, d'abord d'acide azotique, goutte à goutte, jusqu'à neutralisation incomplète, puis d'un très léger excès d'acide acétique pour l'acidifier ; ce dernier doit être le seul acide libre. On ajoute maintenant une solution d'azotate ou de chlorure de calcium qui précipite le fluor sous forme de

---

(1) *Précis d'anal. quant.*, par Gerhardt et Chancel. Paris, Masson, 1859, H. Rose.



$\text{Ca F}^2$ , mélangé avec une certaine quantité de carbonate et de phosphate de calcium, si le minéral renfermait de l'acide phosphorique. On filtre et, sans laver à fond, on calcine légèrement le précipité pour empêcher  $\text{Ca F}^2$  de passer ultérieurement à travers les filtres ; on reprend par de l'eau additionnée de 5 p. 100 d'acide acétique qui déplace  $\text{CO}^2$  et l'on évapore à sec à  $100^\circ$ .

Le résidu est repris par l'eau avec 1 p. 100 d'acide acétique pour dissoudre l'acétate de calcium formé ; puis le fluorure est filtré, séché, calciné et pesé. Après la pesée, on vérifie si la matière renferme ou non de l'acide phosphorique. Si l'on en trouve, il faut le doser et retrancher du poids trouvé précédemment le poids de phosphate de calcium correspondant à l'acide phosphorique.

Ce procédé est long et pénible.

#### DOSAGE DE LA SILICE DANS LES MINERAIS FLUORÉS

Si l'on attaque par l'acide chlorhydrique un minéral contenant à la fois de la silice et du fluor et si l'on évapore ensuite à sec, la totalité du fluor se volatilise pendant l'opération avec une partie du silicium, sous forme de fluorure de silicium  $\text{SiF}^4$ . Même si, avant d'attaquer le minéral par l'acide, on prend soin de le fondre d'abord avec du carbonate de sodium, la perte en fluor pendant l'évaporation est encore très notable, quoiqu'elle ne soit plus totale dans ce cas.

L'opération faite en vue du dosage du fluor par le procédé de M. Carnot peut servir en même temps au dosage partiel du silicium, puisqu'une partie de ce corps est volatilisée à l'état de  $\text{SiF}^4$  et fixée ensuite dans le fluosilicate pesé. 100 parties de fluosilicate = 12,714 parties de Si et = 28,154 parties de  $\text{SiO}^2$ .

L'autre partie de la silice se trouve dans le résidu de

l'attaque par l'acide sulfurique, on l'y dosera comme d'habitude et on retranchera du poids trouvé celui du mélange de silice et de quartz ajouté à la matière fluorée ; ce mélange devra être pur et pesé très exactement dans ce cas. Pour que le dosage de la silice soit exact, il faut être sûr que les parois du ballon n'ont rien fourni pour le fluorure de silicium. On arrive à rendre l'attaque du ballon sensiblement nulle en triturant la matière au mortier d'agate avec un excès suffisant de quartz et de silice pure (1 partie de quartz et 0,5 partie de silice, par exemple).

On peut également, après avoir dosé le fluor par un procédé quelconque, calculer la quantité de silice qui est nécessaire pour former le fluorure  $\text{SiF}_4$ , puis attaquer une autre portion du minerai par l'acide sulfurique (ou l'acide chlorhydrique, suivant le cas) dans une capsule de platine et doser la silice qui reste dans le produit de l'attaque. La somme des deux fournira la silice totale.

Le dosage des *autres éléments* se fait comme d'habitude.

#### ANALYSE DES MINÉRAIS CONTENANT DE L'ACIDE TITANIQUE

Outre les minerais constitués principalement par du fer titané (ilménite, isérine, etc.), il existe un grand nombre de minerais de fer contenant une proportion plus ou moins sensible d'acide titanique.

Le procédé de dosage le plus connu pour l'acide titanique se trouve décrit dans *Posti* (1).

Les minerais peuvent être attaqués par l'acide chlorhydrique ou désagrégés avec les carbonates de sodium et de potassium. Après l'attaque et la peroxydation du fer, si cela est nécessaire, on rend la silice insoluble en évaporant à sec la liqueur acide, puis on filtre. Presque

---

(1) Trad. Gautier, 1884, p. 198. — Voir aussi Frésenius, *Anal. quant.*, 1885, p. 209.

toujours une petite quantité d'acide titanique se trouve en mélange avec la silice. On pèse d'abord ce mélange après l'avoir calciné, puis on le traite dans un creuset de platine profond par du fluorure d'ammonium pour volatiliser la silice. L'acide titanique reste sous forme d'une substance blanche ou brunâtre que l'on pèse après une nouvelle calcination. Par différence, on a le poids de la *silice*.

Dans le liquide séparé de la silice, on effectue ensuite la précipitation du peroxyde de fer et de l'alumine par l'acétate de sodium. (Voir page 139.) Le précipité formé renferme tout le reste de l'acide titanique. On dessèche ce précipité et, après l'avoir enlevé du filtre, on l'introduit avec les cendres de celui-ci et par petites portions dans 15 fois son poids de bisulfate de potassium que l'on a préalablement fait fondre à une douce chaleur, dans un grand creuset de platine. On élève peu à peu la température en évitant avec soin le débordement de la masse, puis on maintient le creuset au rouge sombre jusqu'à ce que le dégagement d'acide sulfurique ait presque complètement cessé et que la masse ait pris une consistance demi-fluide. Après le refroidissement, on traite la matière fondue par une quantité d'eau froide au moins égale à 50 fois le poids de bisulfate employé en agitant fréquemment. Si la désagrégation a été complète, tout doit se dissoudre au bout de un à trois jours en donnant un liquide parfaitement limpide, ne tenant en suspension que des traces de silice venant des cendres du filtre.

Dans la solution claire on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour réduire le peroxyde de fer ; il est inutile de séparer le soufre, à moins que des sulfures métalliques ne se soient précipités en même temps. Le liquide placé dans un grand ballon est ensuite bouilli pendant une heure au moins, en y faisant passer un courant ininterrompu d'acide carbonique pour éviter

l'oxydation du protoxyde de fer et la précipitation consécutive d'un sel de fer basique ; il faut aussi remplacer de temps en temps l'eau qui s'évapore. Tout l'acide titanique est ainsi précipité sous forme d'hydrate ; on filtre, on fait bouillir de nouveau pour s'assurer que la précipitation a été totale. Le précipité est lavé à l'eau pure, desséché et calciné en ajoutant un peu de carbonate d'ammonium pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique, puis enfin pesé.

L'acide titanique est blanc, s'il a été modérément calciné et brunâtre s'il l'a été fortement. Il ne reste plus qu'à faire la somme des deux portions d'acide titanique pesées.

Dans le liquide filtré, on peut doser le fer et l'alumine.

*Remarques.* — On a fait observer que l'acide titanique contenu dans les minerais peut introduire plusieurs causes d'erreur dans les dosages exécutés suivant les procédés connus.

*a.* Dans le dosage du fer au caméléon, l'acide titanique conduit à des résultats trop forts, parce qu'il se réduit en  $Ti^2O^3$  lorsque l'on réduit le peroxyde de fer, et  $Ti^2O^3$  est ensuite oxydé en  $TiO^3$  par le permanganate,

*b.* Dans le dosage du phosphore, l'acide titanique occasionne une perte. En effet, lorsque l'on évapore la solution acide pour rendre la silice insoluble, il reste avec celle-ci une combinaison d'acide titanique et d'acide phosphorique insoluble dans les acides concentrés et même difficilement attaquant par le bisulfate en fusion. Dans le dosage de l'acide titanique lui-même, ce composé peut en augmenter le poids.

*c.* Il est très difficile de réaliser les conditions d'acidité et de dilution qui sont nécessaires pour que l'acide titanique se précipite totalement par l'ébullition ; en outre, l'acide titanique obtenu est rarement exempt de fer par une seule précipitation.

Pour obvier à tous ces inconvénients, on a proposé pour l'analyse des minerais titanifères le procédé suivant :

Le minerai est d'abord réduit en le chauffant dans un courant d'hydrogène pur et sec ; on dissout ensuite le fer dans l'acide chlorhydrique très étendu (10 cc.  $\text{HCl}$ ,  $d=1,12$  amenés à 200 centimètres cubes). L'acide titanique reste ainsi complètement dans le résidu, ce qui ne serait pas obtenu par l'emploi de l'acide sulfurique.

Le résidu insoluble lavé et séché est fondu avec du *carbonate de sodium*, puis la masse fondue est épuisée complètement à l'eau bouillante. La silice, l'acide phosphorique et la plus grande partie de l'alumine entrent en dissolution, tandis que le *titanate acide de sodium*, l'oxyde de fer, etc., demeurent insolubles. (Si l'on fondait avec du carbonate de potassium, une partie de l'acide titanique pourrait se dissoudre.)

On traite par l'acide chlorhydrique fumant le nouveau résidu insoluble dans l'eau ; le peroxyde de fer se dissout et le titanate acide est décomposé ; après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient une solution qui peut être diluée sans se troubler, ce qui ne serait pas possible avec une liqueur ne renfermant que de l'acide chlorhydrique. On additionne ensuite cette solution d'acide tartrique exempt d'alumine (environ 3 fois le poids des oxydes existant dans la liqueur), puis on ajoute de l'ammoniaque et du sulhydrate d'ammoniaque, ce qui donne un précipité de sulfure de fer et des autres métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution alcaline. Si la quantité de peroxyde de fer était notable dans le résidu de la masse fondue, il serait nécessaire de redissoudre les sulfures ainsi obtenus et de recommencer encore une fois la précipitation par l'ammoniaque et le sulhydrate d'ammoniaque en présence de l'acide tartrique. Les sulfures sont ensuite dissous et leur solution est ajoutée à celle qui a été obtenue au début en traitant

par l'acide chlorhydrique étendu la matière réduite par l'hydrogène. Dans le mélange de ces liquides, on dose le fer par la méthode ordinaire au caméléon (à cause de l'acide chlorhydrique, le procédé de Penny vaudrait mieux.)

La liqueur séparée des sulfures, qui ne renferme plus que de l'acide titanique et de l'alumine, est maintenant acidulée; après séparation du soufre, on l'évapore à siccité, puis on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniacaux et détruire l'acide tartrique. Le résidu est traité par un peu d'acide sulfurique et d'eau, ce qui donne une solution trouble impossible à filtrer dans laquelle une addition d'ammoniaque produit un précipité floconneux facile à recueillir. On fond ensuite ce précipité avec du carbonate de sodium et l'on traite la masse fondue comme il a été dit plus haut, par l'eau, puis par de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. La solution est neutralisée presque complètement avec de l'ammoniaque, additionnée d'un peu d'acétate de sodium de manière à saturer tous les acides forts et enfin d'acide acétique cristallisable en quantité suffisante pour qu'il y ait 10 p. 100 environ d'acide acétique hydraté en volume. En faisant bouillir, il se précipite de l'acide titanique hydraté floconneux qui se dépose rapidement et qui se laisse facilement laver et filtrer. Il ne reste plus qu'à le peser avec les précautions ordinaires. (Voir à la fin du procédé précédent.)

Pour doser le *phosphore* dans ces minerais, on les fond avec du carbonate de *sodium* et l'on épuise le produit de la fusion par l'eau. Comme on l'a vu précédemment, l'acide titanique reste insoluble sous forme de sel sodique acide, tandis que le phosphate sodique se dissout. Dans cette solution, on peut alors doser l'acide phosphorique par les procédés ordinaires.

*Remarque.* — Un excellent réactif pour déceler la présence de l'acide titanique est l'*eau oxygénée*. Dans les solu-

tions acides contenant de l'acide titanique, elle produit une belle teinte jaune orangé. Quelques gouttes produisent encore une coloration appréciable lorsque la solution renferme 0,0001 d'acide titanique par centimètre cube, peut-être même peut-on en trouver 0,00002 par centimètre cube (1).

#### DOSAGE DU CHROME DANS LES FERS CHROMÉS

Le minerai à analyser doit d'abord être pulvérisé avec le plus grand soin de manière à se trouver réduit en poudre impalpable. On passera sur un tamis de soie très fin la matière soumise au broyage dans un mortier d'agate, en ayant la précaution de reprendre toujours les parties qui restent sur le tamis.

*α. Dosage volumétrique du chrome* (2). — Dans un creuset de porcelaine de grandeur convenable, on mélange intimement 0<sup>gr</sup>,5 du minéral en poudre fine avec 3 grammes de chaux sodée pure et pulvérisée. Le creuset découvert est ensuite chauffé pendant une heure à la température du rouge clair dans un moufle à coupeller. Après ce temps, tout l'oxyde de chrome se trouve transformé en acide chromique par l'oxygène de l'air.

On détache du creuset la masse frittée, pour la broyer et l'épuiser complètement à l'ébullition avec de l'eau et un excès d'acide sulfurique. Dans le but de réduire l'acide chromique, on introduit ensuite dans le liquide une quantité exactement connue de sulfate ferreux ou de sulfate double de fer et d'ammoniaque, de manière qu'il reste un excès de  $\text{FeSO}^4$  après que tout l'acide chromique est décomposé.

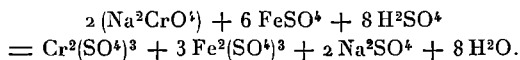
La réduction terminée, il suffit de doser avec du per-

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, p. 1076, d'après la *Technisk Tidskrift*.

(2) *Berg ung hüttenm. Jahrbuch* 1888.

manganate de potassium l'excès de sel ferreux restant, dans la liqueur suffisamment étendue pour que la couleur verte ne soit pas gênante. Par différence on connaîtra la quantité de sulfate oxydé par l'acide chromique. La réaction étant la suivante :



on voit que 2 Cr = 105 correspondent à 6. Fe = 336, d'où 1 gramme de fer peroxydé équivaut à 0<sup>sr</sup>,3125 de chrome.

L'attaque du minerai peut également se faire suivant le procédé de J. Blodget-Britton (1) en faisant un mélange intime de 0<sup>sr</sup>,5 de la poudre fine avec 3 grammes de chaux sodée pure et 1 gramme de chlorate de potassium. On chauffe pendant au moins une heure et demie au rouge clair, dans un creuset de platine couvert. Après refroidissement, la masse qui n'a pas été fondue, est détachée complètement du creuset, on la pulvérise et on la reprend par 18 centimètres cubes d'eau chaude que l'on fait encore bouillir pendant deux à trois minutes. Le liquide étant refroidi, on l'additionne de 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ordinaire qui dissout tout après quelques minutes, si l'on a soin de remuer le mélange avec une baguette de verre ; il ne reste insoluble que de la silice, s'il y en a, sous forme d'un dépôt floconneux et gélatineux.

L'oxydation du chrome ayant été réalisée par le chlorate de potassium, le liquide contient le métal à l'état de chromate. Comme dans le procédé précédent, on réduit ce composé par le sulfate ferreux ; mais pour déterminer l'excès de ce sel resté dans la liqueur, il est bon d'employer ici le procédé de Penny (voir p. 117), au lieu de faire le titrage par le caméléon, puisque le liquide renferme une quantité assez notable d'acide chlorhydrique.

---

(1) *Zeitsch. für anal. Chem.*, 1870, p. 487.



β. *Dosage du chrome par pesée.* — *Méthode de E. Valler et H.-T. Vulte* (1).

Pour attaquer le fer chromé, on prépare d'abord le *flux de Dittmar*, en fondant ensemble deux parties de verre de borax et trois parties d'un mélange équimoléculaire de carbonates de potassium et de sodium ; ce flux fondu est versé sur une plaque de fer, réduit en poudre grossière après solidification et conservé dans un flacon bien bouché, car il est un peu hygrométrique.

Pour l'analyse, on emploie de 0<sup>gr</sup>,5 à 1 gramme du minerai en poudre très fine.

Dans une capsule en platine à fond arrondi, de 50 millimètres de diamètre et de 12 millimètres de profondeur, ou tout simplement dans le couvercle creux d'un grand creuset de platine, on fait fondre une quantité du flux précédent représentant cinq à six fois le poids de la substance à désagréger ; on laisse refroidir, puis on verse le minerai en poudre sur la surface figée, en le répartissant très également partout. Le tout est ensuite réchauffé à fusion et remué de temps en temps avec un fil de platine. Après quarante minutes environ, l'opération est achevée ; on enlève la lampe et l'on remue toujours avec le fil de platine. Quand une petite boule de matière fondue s'attache à l'extrémité de celui-ci, on l'examine avec soin ; l'attaque est terminée quand on n'y remarque plus de points noirs.

La masse fondue est reprise par l'eau et la solution est filtrée et évaporée ; le résidu doit être totalement soluble dans l'acide chlorhydrique. Pendant l'évaporation de la liqueur filtrée, on ajoute de l'azotate d'ammoniaque par petites portions, aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque, dans le but de rendre insolubles le manganèse et l'alumine, on filtre, puis on évapore et lorsque tout est

---

(1) *Stahl. und Eisen*, 1893, p. 170.

arrivé à sec, on humecte le résidu avec de l'acide azotique et l'on évapore de nouveau à sec pour rendre la silice insoluble. Le mélange est ensuite repris par l'eau avec un peu d'acide azotique et filtré.

Dans la solution qui ne renferme ainsi que des chromates et des azotates alcalins, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux ou du sulfite d'ammoniaque pour réduire l'acide chromique et l'on fait bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfureux. La liqueur réduite est maintenant neutralisée avec de l'ammoniaque, puis additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et portée à l'ébullition. Il se forme ainsi un précipité de sesquioxyde de chrome qui est lavé, puis redissous sur le filtre par un peu d'acide chlorhydrique et reprécipité de nouveau par l'ammoniaque. Après cela, il ne reste plus qu'à le recueillir pour le sécher, le calciner et le peser.

#### DOSAGE DU TUNGSTÈNE

*Analyse du Wolfram.* — *Procédé de B. Setlik* (1). On prend de 3 à 5 grammes de matière très finement pulvérisée, on la mélange dans un creuset de platine avec trois à quatre fois son poids de carbonate de sodium et l'on maintient le tout en fusion pendant deux heures. La masse fondue, avec le creuset, est ensuite mise à bouillir dans de l'eau jusqu'à ce que les parois du creuset soient débarrassés de toute trace de substance. On lave le creuset avec la pissette, on filtre la solution et on lave le résidu jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par l'action de l'acide chlorhydrique.

La solution est ensuite traitée à chaud par l'acide chlo-

---

(1) *Chem. Zeitung*, 1879, p. 1474. — *Monit. scient.*, du Dr Quésneville, 1890, p. 491.

rhydrique en excès en faisant bouillir pendant une demi-heure pour que le précipité soit plus facile à décanter. Ce précipité se compose principalement d'acide tungstique (il peut y avoir en outre des acides stannique, silicique et molybdique, cependant ce dernier est rare); on le lave et, après l'avoir séché, on le calcine et on le pèse. Il convient de séparer le précipité du filtre aussi complètement que possible et d'incinérer celui-ci après l'avoir humecté avec une solution de nitrate d'ammoniaque, puis séché.

Le précipité pesé qui est un mélange, est ensuite mis à digérer avec 4 centimètres cubes environ d'acide fluorhydrique, pour le débarrasser de la silice. On évapore ensuite à siccité et l'on chauffe le résidu au rouge pour le repeser. Le nouveau poids est celui de l'acide tungstique, à condition que le minerai ne renferme pas d'étain.

S'il y a de l'étain, on fond le résidu pesé laissé par l'acide fluorhydrique ( $TuO^3 + SnO^2$ ) avec du cyanure de potassium pendant une demi-heure. La réaction terminée, on dissout la matière fondue dans l'eau, on sépare par filtration l'étain métallique, on le dissout dans du sulfate ferrique et on titre le fer réduit en  $FeO$  par le permanganate. Connaissant maintenant la quantité d'étain contenue dans l'essai, on calcule le poids correspondant de bioxyde  $SnO^2$  et l'on retranche ce poids de celui que l'on a trouvé pour  $TuO^3 + SnO^2$  réunis, ce qui donne  $TuO^3$ .

Pour déterminer la quantité de manganèse et de fer contenue dans le minerai, on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu demeuré insoluble dans l'eau après la première fusion et l'on fait deux portions de la solution. Dans l'une d'elles, réduite par le zinc (voir p. 115), on dose le fer par le procédé de Penny, dans l'autre, on dose le manganèse en le précipitant à l'état de bioxyde (voir p. 140, c.).

Les Wolframs contiennent ordinairement de 60 à 80 p. 100 d'acide tungstique et de 10 à 12 p. 100 de manganèse.

On peut déterminer de la même façon l'acide tungstique dans la *schéelite*.

#### ANALYSE DES MINÉRAIS DE NICKEL OXYDÉS (GARNIÉRITES)

*Procédé de Thomas Moore* (1). — Ce procédé est basé sur ce que le fer peut être séparé en solution acétique à l'état de phosphate ferrique, sel pratiquement insoluble dans l'acide acétique, tandis que le phosphate de nickel y est facilement soluble.

On attaque 1 à 2 grammes du minéral en poudre par l'acide chlorhydrique et, après avoir évaporé à siccité, on sépare la silice par le procédé ordinaire. La solution filtrée est traitée, si cela est nécessaire, par un courant d'hydrogène sulfuré, pour précipiter les métaux des cinquième et sixième groupes que l'on sépare ensuite par filtration, puis on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par l'ébullition et, comme le fer a été réduit au minimum, on le peroxyde en faisant chauffer le liquide avec un peu d'acide azotique.

La solution fortement acide qui peut contenir sans inconvénient des acides sulfurique, azotique ou chlorhydrique, est étendue à 250 centimètres cubes environ et additionnée d'un excès de phosphate de sodium. S'il se forme un précipité dans ces conditions, il faut le redissoudre par addition d'un peu d'acide chlorhydrique. On chauffe maintenant à l'ébullition en ajoutant au liquide bouillant une solution d'acétate de sodium jusqu'à ce que

---

(1) *Zeits. für Angew. Chem.*, 1887, p. 732.

le fer se soit séparé totalement sous forme d'un précipité jaune clair et, après avoir fait bouillir encore une minute à peu près, on filtre. Le précipité est lavé avec de l'eau chaude renfermant un peu d'acétate de sodium et d'acide acétique; il renferme le fer et l'alumine de l'essai.

Dans le liquide filtré chaud, on précipite ensuite le nickel par une lessive de potasse et du brome sous forme d'oxyde noir  $Ni^2O^3$ ; on filtre et on lave complètement le précipité avec de l'eau chaude, puis on le redissout dans de l'acide sulfurique étendu et chaud. La solution est enfin additionnée d'un excès d'ammoniaque afin d'y précipiter le nickel électrolytiquement. Presque toujours, on verra quelques flocons de peroxyde de fer hydraté en suspension dans le liquide, cela n'a pas d'influence sur le résultat. Une petite quantité de manganèse peut aussi se déposer sur l'anode sous forme de bioxyde. (Naturellement on peut séparer et peser le nickel sous une autre forme.)

Dans le liquide séparé de l'oxyde de nickel, on pourra doser par les procédés ordinaires les éléments qu'il renferme encore.



## TROISIÈME PARTIE

### ANALYSE DES PRODUITS MÉTALLIQUES FERS. — FONTES. — ACIERS

---

#### I. — Prise de l'échantillon.

La manière d'opérer varie avec la nature de la substance à analyser et avec le but qu'on se propose d'atteindre.

Chaque fois que l'on devra déterminer la composition d'un métal, il faudra rejeter avec soin ce qui vient de la surface même, ces portions pouvant être souillées, suivant le cas, par de l'oxyde, du sable des moules, de la peinture ou des matières étrangères quelconques.

Quelquefois, pour certaines fontes par exemple, on pourra composer l'échantillon avec des éclats du métal; mais très souvent il ne sera possible de le former qu'avec des copeaux obtenus *au tour* ou avec une *mèche à la machine à percer*. Ces deux procédés offrent d'ailleurs l'avantage de permettre le prélèvement de la matière, soit à la périphérie, soit dans l'épaisseur des pièces, à une profondeur et dans des directions déterminées. On choisira et surveillera les outils employés, burins ou mèches, de façon que par leurs éclats ou leur usure trop rapide ils ne puissent pas introduire des causes d'erreur dans les résultats obtenus ultérieurement. Les copeaux fournis par les machines sont recueillis sur des feuilles minces de cuivre rouge bien nettoyées.

Avec quelques précautions, on arrive à obtenir ces copeaux parfaitement propres et exempts d'huile provenant du graissage de la machine, mais il est indispensable pour cela de ne pas laisser le travail sans surveillance aux soins d'ouvriers qui ne seraient pas spécialement dressés à ce genre d'opérations. Si pour une raison quelconque il a été impossible d'éviter le contact des copeaux métalliques avec un corps gras, on devra les laver, jusqu'à enlèvement de toute la graisse, avec de l'éther parfaitement rectifié ne présentant pas de réaction acide et ne laissant aucun résidu par évaporation. Après ce lavage, le métal est mis à sécher sur un verre de montre que l'on place sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique concentré qui absorbe les vapeurs d'éther. L'échantillon ainsi purifié sera conservé dans des flacons *bouchés à l'émeri* et bien secs. Il est prudent de traiter de la même manière les échantillons que l'on n'a pas préparés soi-même, quelle que soit leur provenance.

La division de la substance métallique à l'aide de la *lime* est plus rarement employée ; elle est peu recommandable, surtout pour les métaux durs qui usent rapidement ou font éclater les dents de l'outil, ce qui introduit du métal étranger dans l'échantillon sans même que l'on puisse s'en apercevoir le plus souvent. Dans certains cas cependant, la lime est le seul moyen praticable. On choisira alors une lime neuve de bonne qualité, d'un grain approprié à la dureté du métal à attaquer et l'on commencera par enlever totalement l'enduit gras dont ces instruments sont toujours recouverts pour éviter leur altération en magasin. Dans ce but, la lime sera plongée pendant quelque temps dans une éprouvette contenant de l'éther ou de la benzine rectifiés, puis lavée à l'alcool et à l'eau. Souvent après ces traitements, lorsque l'outil est séché, on remarque à sa surface des écailles ou des particules blanchâtres non dissoutes qu'il est généralement



facile de faire disparaître à l'aide d'une brosse dure agissant dans le sens des raies. La lime rendue ainsi parfaitement propre peut servir à faire un échantillonnage.

Souvent les éclats de fonte ou les copeaux ne sont pas assez fins pour être soumis tels quels à l'analyse et il est nécessaire de les réduire en poudre pour rendre les opérations possibles ou plus faciles. On fait usage pour cela de mortiers en acier munis d'un pilon sur lequel on frappe avec une massette. La figure 48 représente un

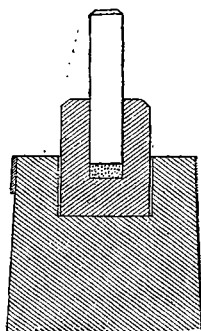


Fig. 48.

d'une pièce et repose, partiellement encastré, sur le sommet d'un billot de bois qui est cerclé de fer pour ne pas éclater. Les dimensions de cet appareil sont variables, ordinairement elles sont semblables à celles de la figure 49.

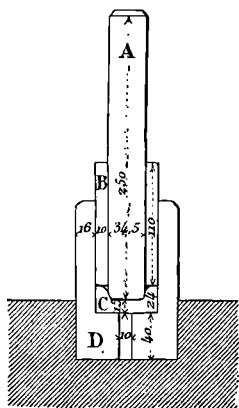


Fig. 49.

Dans la figure 49, on voit un mortier d'Abich de grand modèle, tel qu'on l'a construit pour le laboratoire du Creusot. Il donne un broyage beaucoup plus rapide que les petits mortiers pour des quantités un peu notables de fontes dures.

A. — Pilon en acier Holtzer, trempé à l'eau froide, au rouge cerise sur 15 millimètres ;

B. — Manchon en acier trempé à l'eau froide ;

C. — Grain en acier diamant n° 2, trempé au rouge cerise par jet d'eau au centre ;

D. — Embase, acier Creusot A<sub>2</sub>, trempée. Cette embase est enchâssée dans un tas en fonte.

Le jeu entre les différentes pièces est aussi faible que possible, soit 1 à 2 dixièmes de millimètre sur les diamètres. Les détails importants pour la conservation de l'instrument sont principalement : la forme arrondie du pilon et l'emploi de grains mobiles.

Ces mortiers peuvent être employés pour écraser une substance quelconque.

Lorsque l'on fait usage de ces appareils, on tamise de temps en temps la matière que l'on pile; puis on remet dans le mortier ce qui ne passe pas à travers le tamis, pour l'écraser de nouveau. Il faut continuer ainsi jusqu'à ce que la totalité de la substance ait passé dans le tamis; il ne reste alors qu'à mélanger la poudre intimement et à l'enfermer dans un flacon bien sec.

Voici les numéros des tamis que l'on emploie le plus fréquemment pour les différentes substances destinées aux analyses :

— Pour calcaires et laitiers :	tamis de soie	n° 60
— minerais	—	n° 70
— fontes	—	n° 80
— substances difficilement attaquables	—	n° 100

*Remarques.* — En ce qui concerne les produits métalliques, H.-V. Juptner fait observer que les échantillons moyens devraient être totalement proscrits, le peu d'homogénéité des matières rendant très difficile l'obtention d'une véritable moyenne et conduisant souvent à des résultats discordants. Une série d'essais locaux serait préférable.

Il fait de même une observation importante au sujet des échantillons pulvérisés de fontes renfermant du graphite; ce dernier se rassemble en grande partie au fond du flacon et cela d'autant plus que l'on cherche à mieux

mélanger le tout par l'agitation. Il vaudrait donc mieux ne pulvériser que la quantité de matière nécessaire pour une expérience et l'employer en totalité (1).

#### DOSAGE DU CARBONE

Le dosage du carbone dans les produits métallurgiques est une opération aussi importante que fréquente, aussi n'est-il pas étonnant qu'un nombre considérable de méthodes aient été successivement imaginées pour l'effectuer. La valeur de tous ces procédés est d'ailleurs très inégale et les résultats qu'ils fournissent avec un même métal sont loin d'être toujours d'accord; ils sont en outre d'une exécution plus ou moins facile et plus ou moins rapide et chacun demande à être conduit avec des précautions spéciales. Cette diversité dans les procédés d'analyse proposés et dans les résultats obtenus a engagé les chimistes des établissements métallurgiques allemands à soumettre la question à une étude approfondie, dans le but de faire la critique de tout ce qui a été imaginé, et d'arriver à l'établissement de méthodes normales, étudiées avec soin dans tous leurs détails et répondant à des besoins déterminés. D'après C-B. Dudley et F-N. Pease (2), une méthode de ce genre doit remplir les conditions suivantes pour que son emploi soit avantageux dans l'industrie :

- Elle doit être suffisamment précise;
- D'une exécution assez rapide;
- Facile à mettre en œuvre;
- Parfaitement connue dans tous ses détails, et
- Minutieusement décrite dans toutes les opérations

(1) *Stahl und Eisen*, 1895, p. 1043.

(2) *Stahl und Eisen*, 1894, p. 228.

qu'elle comporte, de façon que différents opérateurs puissent toujours arriver à des résultats semblables, sans qu'il puisse y avoir de différences sensibles du chef du procédé lui-même.

Une commission internationale (Allemagne, Angleterre, États-Unis, Suède) s'est occupée de remplir ce programme; les travaux de ses membres ont élucidé un grand nombre de points qui n'avaient pas été particulièrement remarqués, de même qu'ils ont rectifié des pratiques restées défectueuses jusque-là (1).

Ces études ne seront d'ailleurs pas limitées aux procédés de dosage du carbone.

#### DOSAGE DU CARBONE TOTAL

##### A. — Avec séparation préalable du fer d'avec le carbone qui est oxydé ensuite.

1<sup>o</sup> MÉTHODE AU CHLORE DE WOEHLER. — Si l'on chauffe de la fonte ou un autre métal ferreux carburé dans un courant de chlore exempt d'oxygène et sec, le fer se volatilise à l'état de perchlorure, tandis que *tout* le carbone, les oxydes et les chlorures non volatils restent dans le tube.

Le métal est pesé dans une nacelle en porcelaine (1 à 2 grammes pour les fontes, ou un poids plus fort pour les produits pauvres en carbone). La nacelle est introduite dans un tube en verre que l'on porte au rouge faible et que l'on fait traverser par un courant de chlore qui a passé dans des tubes remplis de ponce sulfurique, jusqu'à ce que tout le fer soit volatilisé. Pour éviter les pertes de carbone, il est essentiel de sécher parfaitement le gaz, afin que l'eau ne puisse pas réagir sur le charbon,

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, Ledebur, Corleis, von Reis, Gottig, Hempel. — *Monit. scient.* de Quesneville, 1894, p. 438. Gottig.

de disposer l'extrémité du tube opposée à celle par laquelle arrive le chlore de manière qu'elle ne puisse ni s'obstruer ni permettre l'entrée de l'air pendant l'opération.

Après refroidissement de la nacelle dans le courant de chlore, on oxyde le carbone pour déterminer son poids d'après la quantité d'acide carbonique obtenue. Cette deuxième partie de l'opération peut être exécutée de plusieurs manières.

a). La nacelle est introduite dans un tube analogue à celui qui sert pour les analyses élémentaires des combustibles (page 17) renfermant de l'oxyde de cuivre et du chromate de plomb. Ce tube est relié avec un gazomètre à oxygène et suivi d'un tube à ponce sulfurique (qu'il est inutile de peser ici), puis des autres appareils indiqués pour absorber l'acide carbonique. — L'opération sera conduite comme une analyse organique ordinaire. — Il est bon de se rappeler que, si le carbone combiné brûle très facilement et à basse température, le graphite au contraire ne s'oxyde souvent que très difficilement et à température élevée. La combustion devra donc être assez prolongée, le tube porté au bon rouge, et après l'opération on s'assurera, par un examen minutieux à la loupe, qu'il ne reste pas de graphite dans la nacelle.

b). Le résidu charbonneux de la nacelle est d'abord recueilli sur un petit filtre à asbeste et lavé avec de l'eau froide et chaude pour le débarrasser du chlore et des chlorures qu'il pourrait contenir. Il est nécessaire de prendre garde à ce que du carbone ne passe pas à travers le filtre, car cela arrive facilement. Le résidu ainsi traité est ensuite oxydé par le mélange sulfo-chromique, dans un des appareils décrits plus loin (pages 177 et suiv.). Comme il n'y a plus de chlorures, la formation d'acide chloro-chromique est impossible (1).

---

(1) Ledebur, *Stahl und Eisen*, t. XIV, p. 360.

c). Mesure de l'acide carbonique en volume. MÉTHODE DE PARRY. — Le résidu charbonneux séché est mélangé avec de l'oxyde de cuivre et introduit dans un tube à combustion dont une extrémité est fermée, tandis que l'extrémité ouverte est étirée à la lampe et reliée à une trompe à mercure. Après avoir fait le vide dans le tube, on le chauffe au rouge tant qu'il se dégage du gaz ; celui-ci est extrait et recueilli dans un tube gradué où on le mesure avec les corrections nécessaires. L'appareil doit être monté avec le plus grand soin afin d'éviter que l'air n'y puisse rentrer. — 1 centimètre cube d'acide carbonique à 0° et 760 millimètres pèse 0<sup>gr</sup>,0019663 = 0,00053626 de carbone.

On peut aussi employer la méthode de Reinhardt. (Voir page 186.) (1)

La méthode au chlore est d'une application assez délicate, surtout avec la modification de Parry. Mais avec certains métaux (ferro-chromes, ferro-siliciums), c'est la seule permettant d'obtenir des résultats complets (2).

2° SÉPARATION DU CARBONE PAR LES SELS DE CUIVRE. — On emploie habituellement 1 à 2 grammes de métal pour les fontes, 2 à 4 grammes pour les aciers et 4 à 5 grammes pour les métaux les plus doux.

a. *Attaque par le sulfate de cuivre.* — Dans un petit gobelet on met pour chaque gramme de métal pesé 25 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre pur contenant 200 grammes de sel cristallisé par litre, puis on verse dans ce liquide l'essai pesé qui doit être en copeaux fins ou même en poudre pour les métaux difficilement attaquables. Le gobelet est maintenu à une douce chaleur (35° à 40° environ), pendant que l'on remue le

(1) *Zeitsch, fur anal. Chem.*, XII, p. 225.

(2) Ledebur, *loc. cit.*

tout avec une petite baguette de verre. Le fer est attaqué immédiatement et, pendant toute la durée de la dissolution, il se dégage de petites bulles de gaz formés de carbures d'hydrogène à odeur caractéristique ; la perte de carbone qui se produit ainsi est variable avec la nature du métal traité, elle est le plus souvent négligeable. Quand le fer est dissous, on laisse reposer, puis on décante le liquide limpide aussi complètement que possible. Ce qui reste dans le gobelet, carbone et cuivre, est versé dans le ballon où se fera l'oxydation ; on aura soin d'y chasser aussi avec un pinceau et la fiole à jet toutes les particules restées adhérentes aux parois du vase. Il est nécessaire d'employer pour cela le moins d'eau possible, le tout ne devra pas excéder 25 centimètres cubes environ. — Il faut toujours plusieurs heures pour achever l'opération.

On peut également recueillir le dépôt sur un filtre à asbeste. (Voir plus loin.)

*b. Attaque par le chlorure double de cuivre et d'ammoniac ou par le chlorure double de cuivre et de potassium.* — On dissout 300 grammes environ de ces sels cristallisés dans de l'eau de manière à faire 1 litre et, pour chaque gramme de fer à dissoudre, on prend 50 centimètres cubes de cette dissolution. — On tend maintenant à remplacer le sel ammoniacal par le sel double potassique parce qu'il a été prouvé qu'il est très difficile d'obtenir le premier exempt de composés organiques. (Dudley, A. Blair.)

Le réactif étant placé dans un gobelet, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour éviter la dissolution d'une petite quantité de matière charbonneuse dans le liquide (A. Blair), puis on y fait tomber l'essai pesé et l'on agite avec une baguette. Il se dépose alors du cuivre ; mais, en chauffant doucement le gobelet et en continuant d'agiter, le fer se dissout totalement ainsi que le cuivre lui-même ; le carbone reste insoluble dans le liquide. L'opération

peut être terminée en une demi-heure environ, elle se fait par conséquent bien plus rapidement qu'avec le sulfate de cuivre; cette circonstance suffit à expliquer la préférence que l'on accorde presque partout aux chlorures doubles sur le sulfate de cuivre.

Lorsque l'attaque est terminée, le résidu charbonneux est recueilli sur un petit filtre à asbeste. Celui-ci est préparé en mettant dans un entonnoir ordinaire, ou mieux dans un tube à essai étiré à l'une de ses extrémités et de 60 à 70 millimètres de long, d'abord un peu de coton de verre sur lequel on verse ensuite de l'amianté préalablement calciné dans un courant d'air humide pour le débarrasser de son fluor, puis mis en suspension dans l'eau. Ce filtre doit être lavé jusqu'à ce qu'il ne se détache plus de fibres de l'amianté. — Le liquide à filtrer doit être limpide; on s'assurera en outre qu'aucune parcelle de carbone ne passe à travers le filtre; en recueillant le premier liquide qui s'écoule et en l'étendant avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, il ne doit se produire aucun trouble. — Le résidu est enfin lavé sur le filtre, d'abord avec de la solution de chlorure double puis avec de l'eau pure, jusqu'à ce que le liquide ne se trouble plus avec de l'azotate d'argent.

Pour l'*oxydation* du résidu charbonneux obtenu à l'aide des sels de cuivre, on peut opérer la combustion dans un courant d'oxygène (page 173) après avoir séché le résidu et l'avoir détaché du filtre. On emploie plus généralement l'oxydation par le mélange chromo-sulfurique; l'opération se fait très commodément dans l'appareil indiqué par Classen pour le dosage de l'acide carbonique en général ou à l'aide de toute autre disposition analogue.

*f* est un ballon de 200 à 250 centimètres cubes environ (fig. 50), surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical (ou incliné vers 45°). Ce réfrigérant est formé d'un tube de 6 à 7 millimètres de diamètre destiné à être fixé dans le bouchon du ballon, puis d'une portion plus large ayant



3 centimètres à peu près de diamètre sur une longueur de 18 à 20 centimètres. Il se termine à la partie supérieure par un tube de 15 millimètres environ, susceptible de recevoir un bouchon, comme l'indique la figure, ou plus

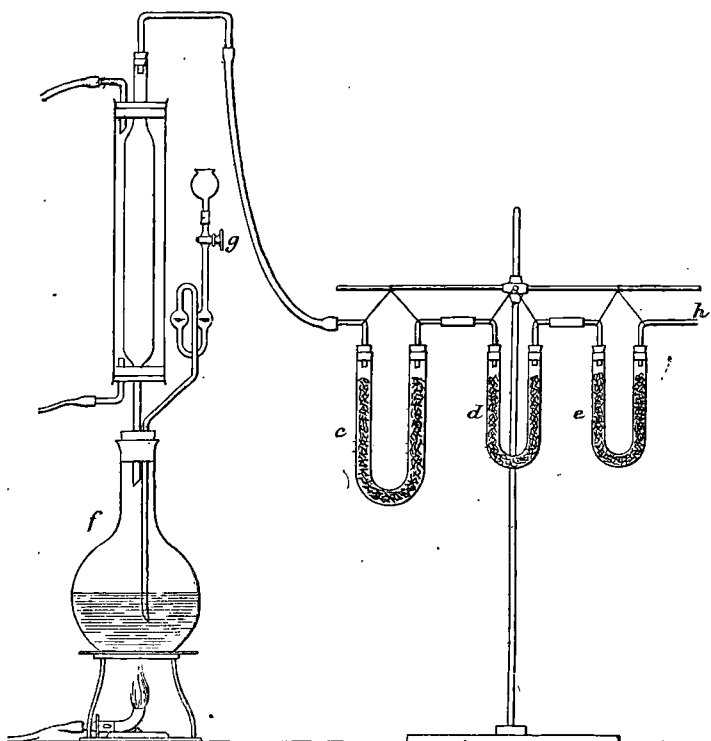


Fig. 50.

simplement, par un tube étroit de 6 à 7 millimètres coudé à angle droit (ou à angle obtus si le réfrigérant est incliné) que l'on raccordera directement avec le tube conduisant aux appareils à absorption. La partie renflée du tube est entourée d'un manchon plus large dans lequel on peut faire circuler de l'eau froide; le tube qui amène cette eau dans la partie inférieure du manchon sera terminé avanta

geusement à 6 ou 7 centimètres au-dessus du bouchon inférieur, afin d'éviter des ruptures qui se produisent assez fréquemment par le refroidissement trop brusque de la soudure du bas, lorsque l'on fait bouillir le liquide du ballon à la fin de l'opération.

Le réfrigérant est suivi d'un tube en U, *c*, de 15 centimètres, plein de perles de verre que l'on mouille avec de l'acide sulfurique concentré, versé de façon qu'il en reste juste assez pour fermer la courbure, ce qui est avantageux pour la dessiccation des gaz et pour constater leur passage dans l'appareil. L'acide carbonique peut être recueilli dans deux tubes en U de 10 centimètres, *d* et *e*, remplis de chaux sodée en petits grains et préalablement séchée dans une capsule en porcelaine. Ces tubes sont pesés avant et après l'opération; l'augmentation de leur poids donne la quantité d'acide carbonique produit. Il est bon de faire suivre ces tubes d'un petit tube à ponce sulfurique également pesé; on a ainsi l'avantage de faire sortir les gaz, après l'absorption de l'acide carbonique, dans les conditions mêmes où ils étaient entrés dans les tubes à chaux sodée; de plus, il arrive quelquefois que cette dernière laisse échapper un peu d'eau qui sera retenue par l'acide sulfurique. A la place des tubes à chaux sodée, on peut également faire usage du tube à boules garni de potasse concentrée et accompagné du tube à ponce sulfurique, comme dans les analyses organiques.

L'extrémité *h* de l'appareil est reliée avec un aspirateur avec interposition d'un tube à ponce sulfurique non pesé destiné à empêcher la vapeur d'eau de refluer vers les tubes tarés.

MARCHE DE L'OPÉRATION. — Le résidu charbonneux étant introduit dans le ballon *f* comme il a été dit précédemment, on y joint la quantité d'acide chromique nécessaire pour l'oxydation, suivant le poids du métal attaqué.

On prendra de 10 à 14 grammes d'acide chromique pur, si le résidu contient du cuivre, et 8 à 10 grammes s'il n'en contient pas. Le ballon est ensuite fixé au réfrigérant, les tubes pesés sont mis en place; après quoi l'on s'assure, à l'aide de l'aspirateur et en fermant le robinet *g*, que tout l'appareil tient bien. A travers l'entonnoir surmontant le robinet *g*, on fait ensuite pénétrer 60 à 80 centimètres cubes d'un mélange de deux parties d'acide sulfurique concentré avec une partie d'eau; l'introduction de cet acide est facile avec l'aide de l'aspirateur. Cela étant fait, on enlève le petit entonnoir pour mettre *g* en communication avec un barboteur renfermant une lessive de potasse et suivi d'un tube en U à chaux sodée, de manière à priver d'acide carbonique l'air que l'on fait, dès maintenant et pendant toute l'opération, passer lentement et régulièrement à travers l'appareil dans le but d'éviter l'obstruction du tube à entonnoir et de faciliter l'entraînement des gaz produits dans le ballon.

On commence ensuite seulement à chauffer le mélange avec une petite flamme, en élevant très lentement la température. Le gaz carbonique commence bientôt à se dégager sous forme de fines bulles qui se réunissent ordinairement en chapelet contre la paroi du ballon; à la fin, on amène peu à peu le liquide à l'ébullition que l'on maintient une demi-heure ou quarante-cinq minutes environ. Le chauffage total dure cinq à six quarts d'heure. Après avoir éloigné la lampe, il est nécessaire de continuer encore pendant un certain temps le courant d'air, afin de bien faire passer dans les tubes absorbants tout le gaz carbonique; puis, quand les tubes sont refroidis, on reprend leur poids.

Dans certains laboratoires (Fourchambault), on fait passer les gaz sortant du ballon où se fait l'oxydation dans 100 à 120 centimètres cubes d'une solution obtenue en dissolvant 50 grammes de chlorure de baryum pur dans 1,000 centimètres cubes d'eau distillée additionnée

de 150 centimètres cubes d'ammoniacque à 22° ; il faut chauffer pour éviter la formation de carbonate soluble. Les barboteurs contenant la solution ammoniacale sont également reliés à l'aspirateur nécessaire pour faire passer le courant d'air dans l'appareil. Après l'opération, le carbonate de baryum est recueilli rapidement sur un filtre à plis, lavé à l'eau chaude, dissous dans un peu d'acide chlorhydrique étendu, après quoi l'on précipite par un léger excès d'acide sulfurique dilué. Le poids du sulfate de baryum trouvé, multiplié par  $\frac{515}{100}$ , donne le poids du carbone contenu dans l'essai.

#### B. Oxydation du carbone sans séparation préalable d'avec le fer.

Les méthodes qui précèdent demandent toujours un temps relativement considérable à cause des deux opérations qui doivent s'y succéder. On a cherché à rendre l'oxydation par le mélange sulfochromique plus rapide, en supprimant la dissolution préalable du fer ; mais l'opération ne peut donner des résultats satisfaisants, que si l'on se place dans des conditions bien déterminées. Dans ces procédés, on emploie encore des solutions de sulfate de cuivre ; ce sulfate n'est pas destiné ici à attaquer le métal ferreux à fond, mais seulement à le recouvrir d'une couche protectrice de cuivre, dont l'effet est d'empêcher une action prématurée au moment où l'on introduit l'acide sulfurique. Sans cette précaution, le fer est attaqué avant que le mélange chromique n'ait atteint la température nécessaire pour l'oxydation et il se dégage des carbures d'hydrogène non brûlés en quantité assez notable. C'est pourquoi quelques minutes de contact du fer avec la solution cuivrique suffisent ici pour atteindre ce résultat. (1)

---

(1) Wiborgh. *Berg und hütten. Zeit.*, 1887.

Et même en opérant de cette manière, il est impossible d'éviter tout dégagement d'hydrocarbures non oxydés, surtout avec les aciers renfermant du chrome. Aussi, beaucoup des appareils employés à mettre ces procédés en œuvre sont-ils munis d'un dispositif destiné à compléter la combustion de ces hydrocarbures, mesure indispensable si l'on doit obtenir des résultats rigoureux.

### 1° DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE EN POIDS

Voici la description de la méthode usuelle présentée à la commission internationale dont il a été parlé précédemment (1). Elle est élaborée en tenant compte des observations de Corleis, de von Reis, Gerstner, etc.

*Réactifs à employer.* — *α. Acide chromique.* — L'emploi de l'acide chromique *dit pur* du commerce n'est pas à recommander, car il est généralement souillé par des matières organiques; l'acide *dit purifié* et contenant de l'acide sulfurique est préférable. On emploie cet acide en solution saturée.

*β.* On prépare une solution de *sulfate de cuivre pur*, en dissolvant 200 grammes du sel cristallisé pur de manière à faire un litre.

*γ. Acide sulfurique concentré*, produit pur du commerce.

*δ. Anhydride phosphorique* —

*ε. Chaux sodée* —

*ζ. Oxyde de cuivre* —

*Appareils nécessaires.* (Fig. 51.) — Pour purifier l'air qui passera dans l'appareil pendant l'opération, on se sert de la colonne A, dont la partie supérieure est garnie de chaux sodée tandis que, au-dessous de l'étranglement, on place un peu de lessive de potasse dans laquelle débouche

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, p. 587.

un tube à boule ouvert dans l'atmosphère. Cette colonne sera reliée au ballon B à l'aide d'un tube en caoutchouc.

Le ballon B, de 900 centimètres cubes environ de capacité, où se fait l'oxydation, est du modèle proposé par M. Corleis ; il est représenté avec ses accessoires dans la figure 52. Le réfrigérant *a* s'y trouve placé à l'intérieur du col qu'il ferme au moyen d'une portion rodée *b* (détails fig. 52). Le bord du col s'élargit un peu en forme d'entonnoir *c* ; on peut y placer un peu d'eau pour assurer la fermeture

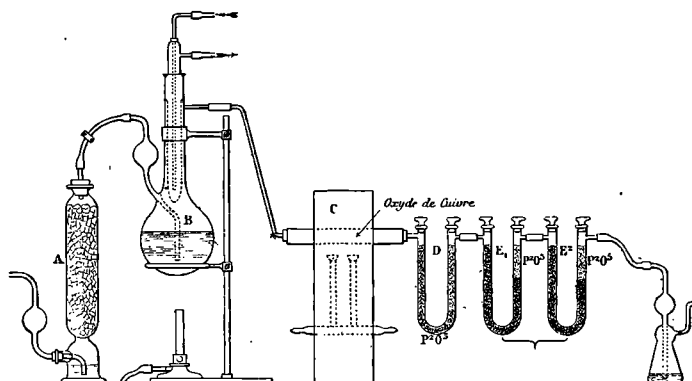


Fig. 51.

absolument complète du ballon. Dans la panse du ballon se trouve soudé un tube plongeant à l'intérieur jusque près du fond et portant, à l'extérieur, une boule dans le but d'éviter le passage de la liqueur acide dans la colonne à chaux sodée, au cas où ce liquide viendrait à monter dans le tube. Comme le réfrigérant fonctionne d'une manière très énergique, l'échauffement de la partie rodée n'est pas à craindre et la fermeture est toujours très bonne.

Suivant l'état de la matière à analyser, celle-ci est introduite dans le ballon, soit à l'aide d'un entonnoir à large tube *d* (fig. 52), soit dans un petit godet de verre *e*, suspendu à un fil de platine de la longueur du col. Le poids

à employer varie de 0<sup>gr</sup>,5 à 5 grammes avec la teneur en carbone du métal à analyser.

Le ballon B communique avec un tube C en porcelaine ou en verre difficilement fusible, rempli d'oxyde de cuivre calciné ou d'amiante platiné et placé sur une petite

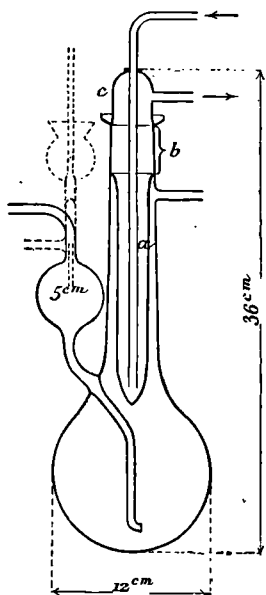


Fig. 52.

grille de manière qu'on puisse le chauffer avec 2 ou 3 becs à la température convenable.

Ensuite vient un tube en U desséchant D, rempli de perles de verre avec de l'anhydride phosphorique; ce tube est suivi de deux tubes E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>, destinés à fixer l'acide carbonique produit. Ils sont remplis aux trois quarts de chaux

sodée, l'autre quart contenant de l'anhydride phosphorique placé dans le haut des deux branches, la majeure partie se trouvant du côté de la sortie des gaz. Ces deux tubes sont pesés avant et après l'opération. Tous ces tubes en U sont munis de bouchons en verre rodés à l'émeri.

Afin de juger de la marche de l'oxydation et du passage de l'air, on place à la suite des tubes à chaux sodée un petit barboteur contenant de l'acide sulfurique concentré et relié avec un aspirateur dont l'humidité ne peut ainsi refluer vers les tubes pesés.

Les différentes parties de l'appareil sont raccordées entre elles à l'aide de tubes en caoutchouc épais, ou, encore mieux, par des bouchons en caoutchouc cylindriques percés d'un trou étroit.

*Marche à suivre pour faire une opération.* — Après avoir introduit dans le ballon B 25 centimètres cubes de la solution d'acide chromique, 150 centimètres cubes de la solution de sulfate de cuivre et 200 centimètres cubes d'acide sulfurique, on fait passer l'eau dans le réfrigérant et l'on allume les becs placés sous le tube à oxyde de cuivre. Le liquide du ballon est ensuite chauffé et porté à l'ébullition pendant dix minutes environ; après cela on enlève la lampe, on met le tube latéral en communication avec la colonne à chaux sodée, comme l'indique la figure, et l'on fait passer de l'air lentement pendant dix minutes. Les réactifs sont ainsi débarrassés de toute substance organique qu'ils pourraient contenir. Le ballon est ensuite relié avec le tube à oxyde de cuivre, les tubes en U sont mis en place, l'air continuant encore à passer pendant cinq minutes. On ferme maintenant les bouchons des deux tubes à chaux sodée et, après les avoir laissés pendant dix minutes près de la balance, on les ouvre un instant, on les essuie avec une peau de chamois, puis on les suspend dans la balance. La pesée peut être faite cinq minutes après.

Les tubes pesés sont ensuite de nouveau réunis à l'appareil, l'essai pesé du métal est introduit dans le ballon, on met un peu d'eau sur le haut du col, puis la lampe est replacée sous le ballon pour chauffer le mélange acide. Pendant la combustion, on fait passer à travers l'appareil un courant d'air lent; la flamme sous le ballon est réglée de façon à produire l'ébullition du liquide après quinze à vingt minutes. Suivant la nature du métal à essayer, il faut maintenir l'ébullition pendant une ou deux heures,



après quoi l'on éteint le gaz et l'on fait passer encore deux litres d'air environ.

Les tubes à chaux sodée sont enfin fermés, détachés et pesés avec les mêmes précautions que la première fois.

Pour les analyses relatives au contrôle d'une fabrication courante, on peut simplifier l'appareil précédent en supprimant le tube à oxyde de cuivre. En effet, par l'emploi du sulfate de cuivre, la quantité de carbone qui se dégage sous forme de carbures d'hydrogène, représente en moyenne et d'une manière assez uniforme 2 p. 100 environ de la quantité totale. On peut donc corriger les résultats en ajoutant 2 p. 100 au carbone trouvé, ou bien encore en augmentant le poids de la matière d'une quantité correspondante.

Gerstner a indiqué une méthode analogue, sans tube à combustion, pour des déterminations rapides; son appareil est un peu moins coûteux que celui qui est décrit plus haut; mais la modification qui semble la plus utile, c'est l'interposition d'un barboteur à acide sulfurique entre le réfrigérant et le tube desséchant garni d'anhydride phosphorique, de manière à ne pas être dans l'obligation de changer ce dernier trop souvent (1).

Les résultats indiqués à l'appui de ces méthodes sont très satisfaisants.

## 2° DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE EN VOLUME

Pour éviter les pesées nécessaires dans les opérations précédentes, Wiborg avait d'abord imaginé un appareil où l'acide carbonique produit était recueilli à l'état gazeux et mesuré en volume. Cette méthode, dans laquelle l'acide carbonique se trouvait en contact avec de l'eau, four-

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, p. 589.

nissait des résultats incertains, car il est impossible de déterminer exactement la quantité de gaz absorbé par l'eau (1).

Il existe plusieurs modifications de cette méthode, dans lesquelles le gaz carbonique n'est plus en contact qu'avec du mercure. Lunge, avec la collaboration de Marchlewski, puis de A. Lwloff, a décrit un procédé et un appareil (2). Reinhardt a également étudié la question en détail (3).

Voici la description de l'appareil et des réactifs dont ce dernier fait usage, avec la manière de les employer :

*Description de l'appareil de Reinhardt (fig. 53).*

A. — Ballon à oxydation portant soudé un tube latéral, à entonnoir et muni d'un robinet *b*. Le diamètre du ballon est de 80 millimètres, sa contenance jusqu'à la naissance du col est de 240 centimètres cubes environ. L'entonnoir *a* mesure 25 millimètres de diamètre et 50 millimètres de hauteur ; le robinet *b* doit être parfaitement rodé. Le réfrigérant B est rodé sur le col du ballon et fixé au support qui soutient celui-ci, par une pince. C est un tube coudé relié au réfrigérant et au restant de l'appareil, au moyen de tubes de caoutchouc de bonne qualité et à parois épaisses. Comme toujours en pareil cas, les tubes de verre doivent se toucher dans le raccord. D est une rampe en verre à deux branches, portant en *d* un robinet à trois voies et deux robinets ordinaires en *e* et *f*. En E se trouve un appareil à combustion analogue à celui qu'emploie Winckler pour le formène. Cet appareil porte en  $\alpha$  et  $\beta$  des électrodes en cuivre ou en laiton, de 5 millimètres d'épaisseur, entrant dans la pipette à travers un

(1) Goettig, *Mon. scient.* de Quenesville, 1894, p. 455.

(2) Lunge et Marchlewski, *Stahl und Eisen*, 1891 ; Lunge et A. Lwloff, *ibid.*, 1894, p. 624.

(3) *Stahl und Eisen*, 1892, p. 648.

bouchon en caoutchouc. La partie supérieure de ces électrodes est en platine, on la perce d'un trou assez fin dans lequel s'engage l'extrémité d'une spirale en fil de palla-

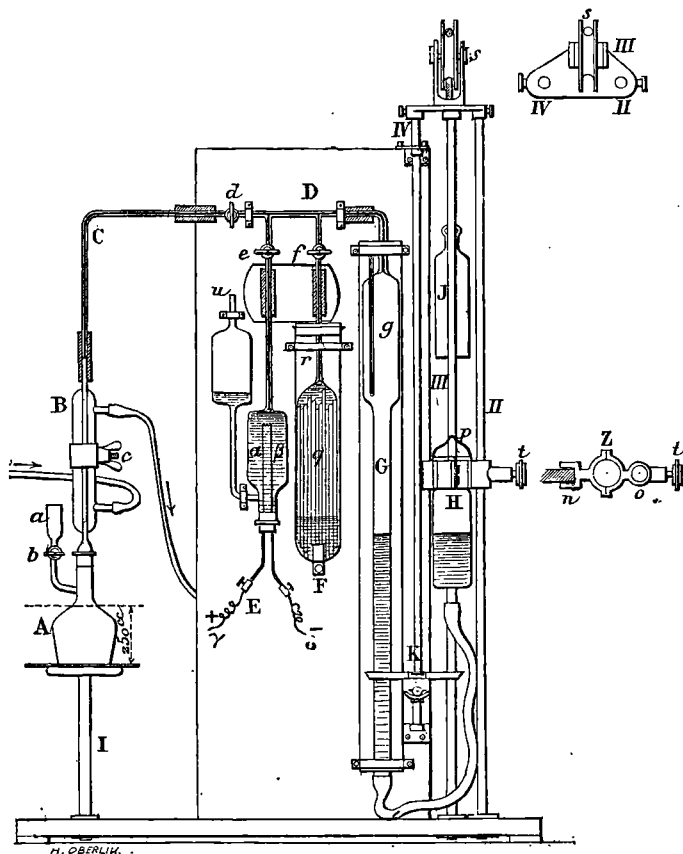


Fig. 53.

dium, qui s'enroule encore de quelques tours sur la tige.

F est un absorbeur pour l'acide carbonique. Il se compose d'une cloche *g* reliée au robinet *f*; elle renferme des tubes de verre pour offrir beaucoup de surface et plonge dans le vase cylindrique *r* qui contient une lessive de soude.

G constitue la burette de mesure pouvant contenir environ 150 centimètres cubes de gaz. Dans la partie supérieure élargie qui est d'une capacité de 100 centimètres cubes à peu près, se trouve soudé un thermomètre *g* divisé en demi degrés et marquant de 15 à 35°. La partie inférieure et étroite de la burette est graduée de 0 à 50 centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cube. Un manchon de verre, que l'on peut à volonté remplir d'eau, protège la burette et y empêche les variations de température.

En H est placé un flacon mobile relié au bas de la burette de mesure au moyen d'un tube de caoutchouc épais et résistant. Ce vase renferme du mercure, il est muni d'un collier *z* dont les oreilles *n* et *o* sont maintenues par deux guides en laiton ; une vis de pression *t* permet d'immobiliser le flacon H dans une position quelconque. Pour faciliter les mouvements du flacon mobile dont le poids est assez considérable, le collier *z* est muni d'un étrier en fer *p*, auquel on fixe par un crochet une corde ou une courroie passant sur la poulie S et portant à l'autre extrémité un contrepoids en plomb J de 3 kilogrammes environ. Pendant les manœuvres, ce contrepoids est attaché à l'étrier pour aider à élever le flacon H, on le décroche lorsqu'il s'agit de redescendre ce dernier.

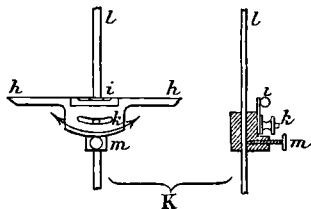


Fig. 54.

K est un dispositif permettant d'amener exactement les niveaux du mercure sur le même plan dans la burette et dans le flacon. Les détails en sont représentés figure 54.

La règle *h*, qui porte un petit niveau à bulle d'air, peut être fixée dans une position parfaitement horizontale au moyen d'une vis *k* ; le tout est mobile le long d'une tige de laiton.

Tout l'appareil, à l'exception du ballon, se trouve fixé contre une planche verticale. Le robinet à trois voies *d* traverse cette planche et la tige creuse de sa clef est munie par derrière d'un petit tube à chaux sodée (fig. 55), destiné à priver d'acide carbonique l'air qui la traversera.

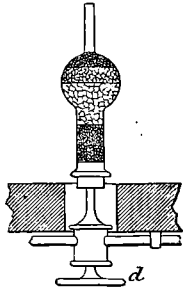


Fig. 55.

La figure 56 représente également un petit tube à chaux sodée et à chlorure de calcium que l'on place à certains moments sur l'orifice de l'entonnoir à robinet *a*, s'il est nécessaire de faire passer de l'air à travers le ballon A.

DES RÉACTIFS A EMPLOYER. — *a*. *Solution de sulfate de cuivre*. — Dans un gobelet de un quart de litre on pèse 200 grammes de sulfate de cuivre cristallisé que l'on fait passer ensuite dans un vase d'Erlenmeyer de un litre et demi avec 1,000 centimètres cubes d'eau. La dissolution se fait à froid en agitant fréquemment. On filtre ensuite dans un flacon bouché à l'émeri ou un flacon à calotte (Kappen flasche), en ayant soin de choisir un filtre qui ne perde pas de filaments et en prenant la précaution d'y faire passer plusieurs fois de l'eau avant de s'en servir. (Filtre Schleicher et Schüll, n° 597, 12 centimètres.)



Fig. 56.

*β*. *Solution d'acide chromique 1/1*. — 500 grammes d'acide chromique cristallisé, exempt de composés chlorés, sont pesés dans un gobelet d'un litre taré et additionnés de 500 centimètres cubes d'eau distillée. La solution se fait facilement en agitant ; on la filtre dans un flacon de un litre, sur un tampon assez serré de coton de verre placé au fond d'un entonnoir. (L'acide chromique ne

doit être touché qu'avec des ustensiles en verre ou en porcelaine.)

γ. *Acide chromo-sulfurique*,  $d = 1,65$ . — Dans un Erlenmeyer de deux litres on ajoute par portions 1,000 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,84 à 520 centimètres cubes d'eau; puis, dans le mélange encore chaud, on introduit 5 centimètres cubes de la solution chromique précédente, à 1/1.

δ. *Acide chromosulfurique*,  $d = 1,1$ . Mélanger dans un Erlenmeyer de un litre et demi 850 centimètres cubes d'eau avec 100 centimètres cubes d'acide sulfurique  $d = 1,84$ , et ajouter 5 centimètres cubes de la solution chromique à 1/1.

*Remarque.* — Les deux solutions acides γ et δ doivent être bouillies pendant une heure environ dans un ballon d'une capacité de un litre trois quarts, muni d'un bouchon rodé traversé par un tube qui plonge jusque vers le fond du ballon et portant au col une tubulure latérale permettant de relier l'appareil avec un aspirateur pour y faire passer un courant d'air pur pendant l'ébullition.

ε. *Eau oxygénée* (Lunge). — On fait usage d'un produit ne renfermant pas d'acide chlorhydrique; la présence d'acide sulfurique n'offre aucun inconvénient.

ζ. *Lessive de soude*, pour absorber l'acide carbonique. — Elle est préparée en dissolvant 250 grammes de soude à l'alcool dans 1,000 centimètres cubes d'eau. Après quelques jours de repos, on filtre sur un tampon de coton mouillé d'abord avec un peu d'alcool, puis lavé à l'eau.

Les bouchons en liège ou en caoutchouc doivent être absolument proscrits pour la conservation de ces réactifs; si l'on fait usage de flacons à l'émeri ordinaires, il sera prudent de recouvrir le bouchon et le goulot d'un godet

en verre ou d'un gobelet renversé, pour éviter les poussières de l'atmosphère.

Pour mesurer les quantités des liquides nécessaires à chaque opération, on se servira d'éprouvettes graduées de dimensions appropriées.

L'appareil doit être parfaitement propre dans toutes ses parties; on s'assurera que tous les raccords en caoutchouc ainsi que tous les robinets tiennent bien avant de commencer une opération.

Malgré les soins que l'on peut apporter au choix et à la préparation des réactifs, les solutions acides renferment toujours une certaine quantité de matière carbonée; il est donc nécessaire de déterminer d'avance, par des essais à blanc, la quantité de carbone contenue dans des volumes connus des solutions que l'on emploiera. Les opérations se faisant toujours avec des volumes mesurés de ces liquides, il sera ensuite facile d'effectuer la correction relative à ces impuretés. Si l'on a souvent de ces dosages à faire, on aura donc avantage à préparer d'assez grandes quantités de réactifs.

*Exécution de l'essai à blanc des réactifs.* — Dans le ballon A on introduit 20 centimètres cubes de sulfate de cuivre, puis 20 centimètres cubes d'acide chromique 1/1; on mesure 130 centimètres cubes du mélange chromosulfurique  $d = 1,65$ , on ferme le robinet *b* et l'on remplit l'entonnoir *a* de cet acide que l'on fait ensuite pénétrer dans le ballon, en ayant soin de refermer *b* lorsqu'il y a encore un peu de liquide au-dessus. Le tube en dessous du robinet reste alors rempli d'acide. Le reste de l'acide est versé par le col dans le ballon que l'on tient un peu incliné; enfin, on ajoute encore avec précaution 30 centimètres cubes du mélange chromosulfurique  $d = 1,1$ , qui reste à la surface de l'autre liquide.

Après avoir introduit l'acide dans le ballon, on réunit

celui-ci au réfrigérant dont on mouille la partie rodée avec un peu d'eau pour assurer une bonne fermeture. Le robinet à 3 voies *d* est tourné de manière à établir la communication du ballon avec la burette graduée remplie de mercure jusqu'en haut et le flacon H est placé de façon à produire une diminution de pression de 20 à 30 millimètres dans l'intérieur de l'appareil. On allume ensuite sous le ballon A un bec muni d'une cheminée et l'on fait passer l'eau dans le réfrigérant.

Le commencement de l'opération a surtout besoin d'être surveillé; lorsque le liquide est près de l'ébullition, il faut baisser la flamme et veiller à maintenir la dépression indiquée ci-dessus. — Le liquide est maintenu pendant une heure environ à une douce ébullition, après quoi l'on éteint le gaz et l'on tourne d'abord le robinet à 3 voies *d* de manière à faire communiquer la burette avec l'extérieur, en abaissant en même temps le flacon H jusqu'à 12 centimètres à peu près; puis on tourne *d* de 180° aussitôt après, pour placer le robinet de manière à mettre en communication avec l'extérieur le ballon A, où, par suite de l'abaissement de température, pénètre aussi de l'air privé d'acide carbonique. Avec l'aide de la règle de niveau *h* et en manœuvrant convenablement le flacon H, il est facile d'amener les deux niveaux du mercure sur le même plan. On lit exactement la position du ménisque dans la burette ainsi que la température marquée par le thermomètre *g*.

Après avoir de nouveau soulevé un peu le flacon H, on ouvre le robinet *f* de l'appareil à absorption et l'on fait passer le gaz dans cet appareil en soulevant doucement le mercure jusqu'à ce qu'il arrive au repère supérieur et en évitant avec soin d'en faire passer dans la rampe horizontale. On fait ensuite repasser le gaz dans la burette en abaissant lentement le flacon H et l'on ferme le robinet *f* lorsque la lessive alcaline en est encore éloignée de



10 millimètres environ. Après que les deux niveaux du mercure ont été ramenés sur le même plan, on note le point d'affleurement dans la burette. Le contact du gaz avec la lessive alcaline doit être renouvelé encore deux ou trois fois de la même manière ; chaque fois, après le retour du résidu gazeux dans la burette, on lit le point où s'arrête le mercure. Les deux dernières lectures doivent donner le même nombre si la lessive n'est pas saturée et si l'appareil n'a pas de fuites. — Par différence, on a le volume du gaz carbonique enlevé par la soude.

Il ne reste plus qu'à mesurer l'acide carbonique resté en dissolution dans le mélange chromo-sulfurique. — Le meilleur moyen de chasser le gaz de ce liquide consiste à le déplacer par l'eau oxygénée, suivant les indications de Lunge. Pour cela, on commence par mettre la burette en communication avec l'extérieur et, en élevant le flacon H jusqu'à ce que le mercure soit au repère, on chasse le gaz contenu dans le tube mesureur. Ensuite, après avoir fait communiquer le ballon avec l'atmosphère, on établit une dépression de 20 à 30 millimètres du côté du flacon H et l'on tourne le robinet à 3 voies de façon à relier la burette avec le ballon A. Dans l'entonnoir à robinet, on verse maintenant de l'eau distillée presque jusqu'en haut, on ajoute 5 centimètres cubes d'eau oxygénée et, en ouvrant le robinet avec précaution, on laisse entrer le liquide dans le ballon jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'un peu dans l'entonnoir. — Dès que l'eau oxygénée se mêle au liquide acide, il se produit un dégagement d'oxygène qui chasse l'acide carbonique, aussi faut-il veiller à maintenir toujours la dépression nécessaire pour assurer le départ du gaz. Lorsque le petit entonnoir est presque vide, on le remplit de nouveau d'eau distillée que l'on fait encore pénétrer dans le ballon.

Après avoir fixé sur l'entonnoir *a* le petit tube à chaux sodée (fig. 56), on ouvre le robinet *b* et l'on baisse le

flacon mobile jusqu'à 15 centimètres, ce qui fait passer dans l'appareil de l'air purifié. Le robinet *d* est ensuite placé pour faire communiquer le ballon avec l'atmosphère, après quoi l'on procède à la lecture du niveau dans la burette et à l'absorption de l'acide carbonique par les mêmes moyens et avec les mêmes précautions que pour la portion principale.

Il ne reste plus qu'à ajouter les deux volumes d'acide carbonique trouvés et à noter la hauteur barométrique. Les *tables de Therner* (1) permettent de calculer aisément la quantité de carbone correspondante à l'acide carbonique trouvé.

L'auteur indique pour 2 essais à blanc, avec les quantités de réactifs mentionnées plus haut, 0<sup>cc</sup>,3 d'acide carbonique trouvés dans la deuxième partie de l'opération après l'action de l'eau oxygénée. La correction n'est donc pas négligeable.

*Exécution d'un essai pour un métal fortement ou faiblement carburé.* — Pour les métaux renfermant :

Moins de 0,5 p. 100 de carbone, on pèse 3 grammes.

— 0,5 à 1	—	— 2	—
— 1 à 1,5	—	— 1	—
— 1,5 à 2	—	— 0,5	—
— 2 à 5	—	et au-dessus 0,3	—

L'essai pesé est versé dans le ballon A, on y ajoute ensuite, en faisant couler le long de la paroi, 10 centimètres cubes de la solution de sulfate de cuivre pour 0<sup>cc</sup>,3 à 1 gramme de métal, 20 centimètres cubes de la solution de sulfate de cuivre pour 2 à 3 grammes de métal.

On laisse le sulfate agir à froid sur le métal qu'il doit recouvrir, une élévation de température pouvant provoquer le départ d'hydrocarbures. Ordinairement, cette action est prolongée pendant une demi-heure; cependant,

(1) *Zeits. fur angew. Chem.*, 1889, p. 646.

il est impossible de fixer cette durée d'une manière générale, car certains aciers commencent déjà à dégager des carbures d'hydrogène après cinq minutes de contact; il faut alors abrégé l'action du sulfate de cuivre.

Les autres réactifs sont ajoutés dans l'ordre suivant : acide chromique 1/1, acide chromo-sulfurique  $d = 1,65$  et enfin mélange chromo-sulfurique  $d = 1,1$ , en observant de remplir le tube de l'entonnoir à robinet, comme il a été dit (p. 191). Les quantités des réactifs à employer sont les suivantes :

	Acide chromique 1/1	Mél. chromo-sulf. $d = 1,65$	Mél. chromo-sulf. $d = 1,1$
Pour 0,3 à 1 gr.	10 <sup>cc</sup>	140 <sup>cc</sup>	40 <sup>cc</sup>
— 1 à 2 —	20	130	30
— 2 à 3 —	20	130	30

Le ballon est aussitôt après relié au réfrigérant dont on a toujours soin de mouiller la partie rodée. L'opération est ensuite menée comme pour l'essai à blanc des réactifs. Après une ébullition tranquille de 2 heures, on procède, comme il a été dit, à la lecture des niveaux et à l'absorption de l'acide carbonique dont on note le volume avec la température et la pression barométrique du moment.

Il faut ensuite brûler les carbures d'hydrogène, s'il y en a dans le gaz, en faisant passer celui-ci dans l'appareil à combustion. Pour cela, après avoir relié les bornes  $\gamma$  et  $\delta$  avec une source d'électricité (pile, accumulateurs ou autre), on donne un peu de pression en élevant le flacon H, on ouvre le robinet  $e$  et l'on fait entrer tout le gaz doucement dans l'appareil à combustion par une élévation suffisante du flacon II. Dès que l'eau en baissant laisse émerger la spirale de palladium, celle-ci rougit. Quand tout le gaz a subi l'action de la spirale rouge, on le fait repasser dans la burette; mais pour éviter la rupture de l'appareil, il faut prendre la précaution d'arrêter d'abord l'eau à la spirale et de laisser refroidir suffisamment le

verre qui est devenu chaud au-dessus. Ce n'est qu'après un refroidissement suffisant qu'il est possible d'achever le retour du gaz dans la burette, en faisant monter l'eau jusqu'à 1 centimètre du robinet *e* que l'on ferme à ce moment. — Les niveaux du mercure étant ramenés sur le même plan, on lit le volume du gaz, on absorbe ensuite l'acide carbonique produit aux dépens des hydrocarbures et l'on détermine sa quantité à la manière ordinaire.

Il ne reste plus qu'à expulser le résidu gazeux de la burette et à déplacer l'acide carbonique resté en dissolution dans le liquide du ballon. Cela se fait rigoureusement comme il a été dit pour l'essai à blanc, au moyen de l'eau oxygénée.

La mesure séparée de l'acide carbonique déplacé du liquide par l'eau oxygénée est avantageuse, car si le métal est très carburé, il peut arriver que la burette pleine de gaz ne soit plus capable de recevoir l'oxygène dégagé dans la dernière partie de l'opération.

Il peut arriver également que la quantité de métal employé soit trop forte et fournisse plus de gaz carbonique que la burette n'en peut contenir. Il suffit, dans ce cas, lorsque la burette est presque remplie, d'éteindre le gaz, et, après un instant, de mettre le ballon en communication avec l'atmosphère par *d*; l'opération est ainsi interrompue. On traite comme il a été dit la masse de gaz qui est dans la burette et, après avoir expulsé le résidu, on remet le ballon en relation avec la burette, on rallume le gaz et l'on achève l'opération qui se fait alors en deux temps.

Pour trouver la teneur p. 100 en carbone, on additionne les trois portions d'acide carbonique mesurées à température et à pression connues; on calcule la quantité de carbone correspondante et, après avoir retranché de ce carbone total le carbone-fourni par les réactifs, on divise par le poids du métal mis en expérience, puis on multiplie le résultat par 100.

Les résultats indiqués par l'auteur en comparaison avec les dosages pondéraux sont satisfaisants.

TABLE PERMETTANT DE CALCULER RAPIDEMENT LA QUANTITÉ DE CARBONE CONTENU DANS L'ACIDE CARBONIQUE MESURÉ APRÈS LES ESSAIS A BLANC ET LES ANALYSES DES MÉTAUX CARBURÉS (1).

H, indique la pression barométrique; T, la température au moment de la mesure du gaz.

<p>H. T=7° c.</p> <p>736-742 — 0,050 743-754 — 0,051 755-770 — 0,052 771-780 — 0,053</p>	<p>H. T=12° c.</p> <p>736-742 — 0,049 743-758 — 0,050 759-770 — 0,051 771-780 — 0,052</p>	<p>H. T=17° c.</p> <p>736-743 — 0,048 744-759 — 0,049 760-776 — 0,050 777-780 — 0,051</p>	<p>H. T=22° c.</p> <p>736-748 — 0,047 749-760 — 0,048 761-777 — 0,049 778-780 — 0,050</p>
<p>H. T=8° c.</p> <p>736-742 — 0,050 743-754 — 0,051 755-770 — 0,052 771-780 — 0,053</p>	<p>H. T=13° c.</p> <p>736-745 — 0,049 746-761 — 0,050 762-773 — 0,051 774-780 — 0,052</p>	<p>H. T=18° c.</p> <p>736-746 — 0,048 747-763 — 0,049 764-779 — 0,050</p>	<p>H. T=23° c.</p> <p>736-752 — 0,047 753-764 — 0,048 765-780 — 0,049</p>
<p>H. T=9° c.</p> <p>736-742 — 0,050 743-754 — 0,051 755-770 — 0,052 771-780 — 0,053</p>	<p>H. T=14° c.</p> <p>736-749 — 0,049 750-765 — 0,050 766-777 — 0,051 778-780 — 0,052</p>	<p>H. T=19° c.</p> <p>736-738 — 0,047 739-750 — 0,048 751-767 — 0,049 768-780 — 0,050</p>	
<p>H. T=10° c.</p> <p>737-752 — 0,050 753-764 — 0,051 765-780 — 0,052</p>	<p>H. T=15° c.</p> <p>737-752 — 0,049 753-769 — 0,050 770-780 — 0,052</p>	<p>H. T=20° c.</p> <p>736-741 — 0,047 742-753 — 0,048 754-770 — 0,049 771-780 — 0,050</p>	
<p>H. T=11° c.</p> <p>736-739 — 0,049 740-755 — 0,050 756-767 — 0,051 768-780 — 0,052</p>	<p>H. T=16° c.</p> <p>736-739 — 0,048 740-756 — 0,049 757-772 — 0,050 773-780 — 0,051</p>	<p>H. T=21° c.</p> <p>736-744 — 0,047 745-757 — 0,048 758-774 — 0,049 775-780 — 0,050</p>	

(1) *Stahl und Eisen*, 1892, p. 665.

Cette table donne, pour les pressions et les températures indiquées, la teneur en carbone de 1 centimètre cube d'acide carbonique déjà multipliée par 100. En multipliant ces nombres par le nombre de centimètres cubes mesurés dans une expérience, on a la *quantité* de carbone contenue dans l'essai, multipliée par 100. Si le poids de l'essai est de 1 gramme, cette quantité exprime donc immédiatement la richesse p. 100 de la substance ; si le poids de l'essai est différent de 1 gramme, il faut, pour avoir le pour cent, diviser la quantité trouvée par le nombre de grammes mis en expérience.

Le carbone des essais à blanc est évalué de même, en multipliant le volume d'acide carbonique par le coefficient correspondant à la température et à la pression du moment. Le produit donne aussi la *quantité* de carbone oxydé multipliée par 100, qui est à retrancher de la quantité totale que l'on trouvera dans l'analyse des métaux.

*Exemple :*

Métal pesé =	3 grammes.
CO <sup>2</sup> fourni =	12 <sup>cc</sup> 5 à 19° et 760 millimètres.
Essai des réactifs : CO <sup>2</sup> — =	0 3 à 18° et 755 —
Calcul d'après la table :	12,5 × 0,049 = 0 <sup>sr</sup> 6125
	— 0,3 × 0,049 = 0 0147
Carbone corrigé et × 100 =	0 <sup>sr</sup> 5978 : 3 = 0,199
	p. 100 du métal essayé.

En négligeant la correction, le résultat serait supérieur de 1/39 de la valeur corrigée. Dans beaucoup d'établissements métallurgiques (Firminy, Saut-du-Tarn, Saint-Étienne, etc.), on fait usage du procédé volumétrique qui vient d'être décrit, mais avec des simplifications et quelques modifications de détail.

Le plus souvent, on supprime l'appareil pour brûler les carbures d'hydrogène, en ne conservant à côté du ballon que la burette mesureur avec le flacon mobile et l'appareil à absorber l'acide carbonique. Pour établir

exactement les deux niveaux du mercure sur le même plan, un *manomètre à eau* et annexé à l'instrument. Les liqueurs employées sont au nombre de quatre :

α. *Sulfate de cuivre* à 400 grammes de sel cristallisé avec 1,000 grammes d'eau.

β. *Liqueur sulfochromique*. On fait dissoudre 70 grammes d'acide chromique dans 450 grammes d'eau distillée, puis on ajoute 1,500 grammes d'acide sulfurique concentré.

γ. *Acide chromique* en solution saturée.

δ. *Acide phosphorique*, 400 grammes d'anhydride phosphorique dans 1,000 grammes d'eau distillée.

Les liqueurs de sulfate de cuivre et d'acide phosphorique doivent être filtrées sur de l'amianté calciné.

Pour les fers et les aciers doux on opère sur 2 grammes de métal en copeaux fins ou même en poudre ; pour les aciers ordinaires on opère sur 1 gramme et pour les fontes sur demi-gramme.

Les quantités de réactifs ajoutées à l'essai sont les mêmes dans tous les cas, c'est-à-dire d'abord 15 centimètres cubes de la solution de sulfate de cuivre qu'on laisse agir pendant cinq à dix minutes, puis 100 à 110 centimètres cubes de la solution sulfochromique, 10 centimètres cubes de la solution saturée d'acide chromique qu'on incorpore à l'autre en agitant et enfin 30 centimètres cubes de la solution d'acide phosphorique.

L'ébullition est prolongée pendant vingt-cinq à quarante minutes (c'est peu) ; après l'avoir arrêtée et laissé le ballon se refroidir pendant cinq minutes, on introduit de l'eau par l'entonnoir à robinet fixé au ballon, jusqu'au coude qui surmonte le réfrigérant, dans le but de déplacer le gaz resté dans cette partie de l'appareil et de le chasser dans la burette. (On ne déplace pas le gaz dissous, au contraire.) Le reste de l'opération se fait comme dans le procédé de Reinhardt précédemment décrit.

Lorsque le volume de l'acide carbonique produit est connu, on rectifie le chiffre trouvé suivant la formule habituelle ;

$$V = \frac{V' \times (H - f)}{760 \times (1 + 0,003665 t)}$$

où  $V'$  représente le volume d'acide carbonique absorbé ;

$H$  la pression barométrique,

$f$  la tension de la vapeur d'eau à la température où est le gaz ;

$t$  la température du gaz.

On pourrait aussi faire usage de la table de la page 197.

*Remarque.* — Comme on ne tient aucun compte du carbone des hydrocarbures, ni de l'acide carbonique resté dissous dans le liquide du ballon, la méthode simplifiée doit, dans beaucoup de cas, fournir des résultats un peu faibles ; la perte peut, il est vrai, être compensée partiellement par l'oxydation du carbone contenu dans les réactifs. Ce n'est donc pas une méthode rigoureuse, mais elle est rapide, moins délicate que la méthode complète et se prête par conséquent mieux à un contrôle de fabrication courante.

Hempel (1) a également décrit un appareil et un procédé dans lequel l'acide carbonique est mesuré en volume. Le but principal des modifications qu'il a introduites est de réduire au minimum et même de supprimer, suivant les cas, le dégagement des carbures d'hydrogène, afin de supprimer aussi l'appareil à combustion sans nuire à l'exactitude des résultats. Pour cela, il ajoute au mélange qui se trouve dans le ballon où se fait l'oxydation, environ 2<sup>gr</sup>,5 de mercure métallique.

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, p. 1128.



C. — *Dosage des carbones par différence entre deux pesées.*

1° *Méthode de Boussingault* (1). — La manière la plus commode de faire l'attaque du métal, me semble être celle qui est décrite par Forquignon (*loc. cit.*). Dans une capsule en porcelaine, à fond rond, de 200 centimètres cubes environ de capacité, on met 1 gramme de fonte divisée, avec 20 grammes de bichlorure de mercure pulvérisé (ou bien 1<sup>er</sup>,5 d'acier avec 30 grammes de bichlorure) et 60 centimètres cubes d'eau. Le sel mercurique doit être bien exempt de corps étrangers, particulièrement de fragments de verre fort gênants pour la suite de l'analyse. On remue le mélange de temps en temps dans la capsule, avec une baguette de verre dont l'extrémité est aplatie en bouton qui permet de reconnaître s'il y a encore des grains métalliques au fond du liquide. Au bout de trente-six heures au plus, l'attaque est complète à la température ordinaire. Le liquide renferme alors du protochlorure de fer dissous et un dépôt formé de chlorure mercurieux mélangé au carbone total de l'essai et aux substances inattaquables par le bichlorure de mercure (scories, etc.).

Lorsque l'attaque est complète, on verse dans la capsule quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on fait digérer le tout pendant une demi-heure au bain-marie, en remuant plusieurs fois le mélange avec la baguette qui s'y trouve. La matière insoluble est ensuite reçue sur un filtre sans plis de dimensions telles qu'il puisse facilement contenir tout le mélange, mais sans grand excès. Pour enlever tous les composés solubles, on

---

(1) Bouss. *Ann. de chim. et de phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XIX, p. 90. — Forquignon, même recueil, 5<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 442.

lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus de coloration rose par le sulfocyanate de potassium. Quatorze à quinze lavages sont généralement nécessaires pour atteindre ce résultat et, malgré ces précautions, le carbone retient toujours quelques traces de fer.

Après dessiccation du résidu à  $100^{\circ}$  sur le filtre, on renverse celui-ci encore chaud sur une feuille de papier glacé noir, on en fait tomber le contenu et, en froissant le papier à plusieurs reprises, on détache le plus possible ce qui y adhère. Lorsque l'on opère bien, on peut très bien ne pas tenir compte des quelques parcelles qui res-

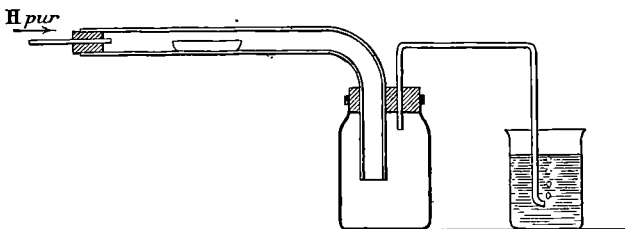


Fig. 57.

tent contre le papier ; Boussingault a montré que l'erreur commise est inappréciable (1). La matière bien sèche et encore un peu chaude est placée dans une nacelle en porcelaine suffisamment grande et celle-ci est introduite dans un large tube placé sur une grille à gaz, pour volatiliser le calomel dans un courant d'hydrogène pur. Pendant ce traitement, il faut éviter avec soin : 1<sup>o</sup> l'obstruction du tube par le chlorure mercureux qui se condense à l'extrémité ; 2<sup>o</sup> les rentrées d'air dont l'oxygène agirait sur le carbone ; 3<sup>o</sup> les variations brusques de pression, dont l'effet pourrait être de projeter un peu de matière hors de la nacelle. La disposition ci-dessus

(1) Dans certains établissements (Creusot), on ajoute aux teneurs en carbone trouvées  $1/70$  de leur valeur pour avoir le taux réel. Cette correction ne peut évidemment convenir qu'à une certaine manière de travailler, elle paraît un peu forte pour une opération faite avec soin.

(fig. 57) donne de bons résultats ; elle réalise les trois desiderata précités et permet de se rendre un compte exact de la vitesse du courant gazeux qui doit être réglé à 30 ou 40 bulles environ par minute, à la sortie.

Le gaz hydrogène doit être purifié et séché avec le plus grand soin, l'oxygène et la vapeur d'eau causant des pertes en carbone.

Lorsque la nacelle est dans le tube, on déplace d'abord tout l'air contenu dans celui-ci, en y faisant passer l'hydrogène à la température ordinaire pendant une demi-heure, puis on allume la grille en élevant progressivement la température du tube, l'hydrogène passant toujours jusqu'à volatilisation du calomel. Lorsque ce résultat est atteint, il faut laisser refroidir le tube complètement dans le courant d'hydrogène ; après seulement, la nacelle est retirée, placée dans son étui et pesée.

Après la pesée, la nacelle est portée dans un moufle chauffé à 500° environ ; une partie de carbone brûle, on admet que c'est le *carbone combiné*. Comme pendant cette combustion certains éléments du résidu ont pu s'oxyder, il est nécessaire de chauffer de nouveau la nacelle dans le courant d'hydrogène avec les précautions indiquées plus haut ; ce n'est qu'après l'avoir retirée froide du tube que l'on peut la reporter sur la balance, tout ce qui reste étant maintenant dans le même état que lors de la première pesée. La différence entre les deux pesées donne le *carbone combiné*.

La nacelle est ensuite chauffée dans un moufle porté au rouge, ou mieux encore dans un tube où l'on fait passer un courant d'oxygène, de manière à brûler le *graphite*. Après une nouvelle réduction du dernier résidu par l'hydrogène, on procède à une troisième pesée. La différence entre la deuxième et la troisième pesée donne le taux du *graphite*. La somme du carbone combiné et du graphite fournit le carbone total.

Le procédé de Boussingault n'est plus guère employé. D'abord, il est long et délicat. On lui objecte, en outre, que le carbone renferme souvent un peu d'hydrogène après les traitements auxquels il a été soumis, ce qui augmente la différence entre les deux pesées de la nacelle. De plus, la distinction entre les deux espèces de carbone est illusoire, leur combustibilité relative étant très variable avec les différents métaux que l'on peut analyser.

2° *Méthode employée au Creusot*, pour les métaux et les alliages décomposables par le chlorure double de cuivre et d'ammoniaque. La solution de ce réactif est préparée en dissolvant 300 grammes de sel double dans un litre et filtrant, si cela est nécessaire.

Deux grammes de métal en poudre ou en copeaux sont placés dans un vase conique de 300 centimètres cubes avec 100 centimètres cubes du réactif cuivrique. On agite fréquemment pour faire disparaître le cuivre formé et, vers la fin de l'attaque, on chauffe pendant un quart d'heure à 40 ou 45°. Si pendant ce temps il ne se forme plus de cuivre métallique, l'attaque est terminée ; le vase est alors arrosé à l'aide d'une pissette renfermant de l'eau avec 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, pour dissoudre le protoxyde de cuivre qui aurait pu se déposer sur les parois. Le résidu est formé de carbone avec de la silice et une faible quantité d'autres substances.

A partir de ce moment, l'opération doit être conduite d'une manière un peu différente, suivant la composition du métal en expérience.

α). Pour les métaux ne renfermant pas plus de 0,5 à 0,7 p. 100 de carbone combiné, on filtre directement sur un filtre double taré, on lave à l'eau contenant 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, puis deux fois à l'eau chaude. La silice est ensuite dissoute sur le filtre en remplissant deux fois celui-ci avec une lessive de potasse à

108 et chaude. Le filtre est de nouveau lavé deux fois à l'eau chaude, deux fois à l'eau contenant 5 p. 100 d'acide chlorhydrique et enfin avec de l'eau pure, jusqu'à disparition de la réaction acide. Après avoir séché le résidu à 130-140°, on pèse en plaçant le filtre témoin sur l'autre plateau de la balance. On brûle ensuite le carbone au moufle dans une capsule plate (le filtre témoin à part), puis on pèse le résidu dont la quantité ne doit pas dépasser 2 à 3 milligrammes dans une opération bien conduite. La différence entre les deux pesées, diminuée du poids du filtre, donne le *carbone total*.

β). Avec les fontes à plus de 0,7 p. 100 de carbone combiné (fontes blanches ou truitées), le dosage ne pourrait se faire de cette manière sans erreur sensible, car le carbone qui était combiné renferme de l'eau, même après la dessiccation; la différence entre les deux pesées serait donc plus forte que la quantité réelle de carbone. On opère dans ce cas de la façon suivante :

Après l'attaque au sel de cuivre, le résidu est recueilli par filtration sur un tampon d'amiante serré dans un petit entonnoir en verre, débarrassé de la silice comme il a été dit précédemment, puis séché à 130-140°.

On place ensuite la matière avec le tampon dans une nacelle en platine qu'on introduit sur un petit chariot de platine dans un tube de verre relié avec un appareil à hydrogène pur et sec, en évitant avec soin tout retour d'eau dans l'appareil. (Voir la disposition décrite page 202.) La nacelle est chauffée pendant vingt-cinq minutes environ dans un courant d'hydrogène pour déshydrater totalement le carbone, on la laisse refroidir totalement dans le courant gazeux, puis l'on pèse. Le carbone est ensuite brûlé au moufle dans la nacelle; après la combustion, celle-ci est chauffée de nouveau dans le courant d'hydrogène puis repesée. Avec ces précautions, la différence entre les deux pesées donne le poids du carbone.

## DOSAGE DU CARBONE DÉSIGNÉ SOUS LE NOM DE GRAPHITE

1° *Dosage direct par pesée de l'acide carbonique produit.* — Le poids du métal varie avec la richesse en graphite ; on commence par se débarrasser du carbone combiné en dissolvant l'essai dans un acide, soit dans l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, soit plus fréquemment dans l'acide azotique.

Au métal pesé et placé dans un Erlenmeyer entouré d'eau froide, on ajoute par gramme 25 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,18. Lorsque la réaction est terminée, le vase est chauffé de manière à maintenir le liquide à une ébullition tranquille pendant une heure au moins. On ajoute ensuite un peu d'eau et l'on fait passer le résidu sur un filtre à asbeste (p. 176), où il doit être lavé jusqu'à ce que le liquide ne donne plus la réaction du fer.

Pour oxyder le carbone, on peut l'introduire tout humide dans le mélange chromo-sulfurique, comme pour le dosage du carbone total (p. 181), ou bien le chauffer dans un courant d'oxygène. Dans ce dernier cas, le résidu séché à 130° est placé dans une nacelle que l'on introduit dans un tube traversé par un courant d'oxygène pur (p. 176). Il faut maintenir la nacelle pendant cinq quarts d'heure au moins au rouge clair, autrement il pourrait rester des parcelles de graphite non brûlées (1).

Ce procédé est le plus exact, mais aussi le plus long.

2° *Dosage par différence entre deux pesées* (Creusot) :

α. On attaque 2 grammes de fonte par 40 centimètres cubes d'acide azotique à 45<sup>B</sup> ( $d = 1.453$ ) en chauffant jusqu'à dissolution complète du métal. Le résidu est recueilli sur un double filtre taré, débarrassé de la silice, séché,

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, p. 361.

incinéré et pesé exactement comme il est dit page 204.

β. Une méthode courante encore plus rapide consiste à dissoudre le métal dans de l'acide chlorhydrique étendu d'un peu d'eau. Le résidu est passé sur un double filtre taré, lavé avec de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, séché à 150° et pesé. En diminuant ce poids de celui du filtre, on a  $\text{SiO}^2 + \text{C}$ . La matière est ensuite incinérée au moufle dans une capsule plate. Si l'on retranche le poids du résidu incombustible de celui qui a été trouvé précédemment pour  $\text{SiO}^2 + \text{C}$ , on aura le poids du graphite.

Cette dernière manière d'opérer est évidemment la moins exacte. Comme la précédente, elle emploie le système des doubles filtres qui peut causer des erreurs et, en outre, pour les métaux riches en silicium surtout, il peut arriver facilement qu'un peu de graphite échappe à la combustion pendant le chauffage au moufle. Mais sa rapidité le fait souvent préférer aux autres, surtout lorsqu'on ne tient pas à des résultats absolument rigoureux.

3° *Dosage du graphite en retranchant du carbone total le carbone combiné.* — Rarement usité, seulement par exemple lorsque, pour une raison quelconque, il est nécessaire de doser directement le carbone combiné.

#### DOSAGE DU CARBONE COMBINÉ

1° Dans les *fontes*, le carbone combiné est le plus souvent dosé par différence en retranchant le graphite du carbone total.

Cependant le dosage direct peut être nécessaire, surtout lorsque la quantité de carbone combiné est faible, car, dans ce cas, la valeur des erreurs commises dans le

dosage du graphite et du carbone total peut être d'ordre comparable à la quantité même du carbone combiné.

2° *Dosage direct d'après Frésenius.* (*Anal. quant.*, 1885, p. 935.) — La méthode consiste à dissoudre à chaud le fer dans l'acide sulfurique étendu, à faire passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge le mélange d'hydrogène et d'hydrocarbures qui se dégagent en les additionnant d'air, à peser l'acide carbonique ainsi formé et à déduire de son poids la quantité de carbone dégagée du métal. On emploiera 1 gramme à 1<sup>er</sup>,5. La dissolution se fait dans le ballon surmonté de son réfrigérant tel qu'il est représenté dans l'appareil de la figure (p. 177).

L'essai pesé étant placé dans le ballon, le sommet du réfrigérant est relié avec un tube à combustion en verre dur ayant 30 centimètres environ de longueur et placé sur une grille. Dans sa première moitié, à l'arrivée des gaz, ce tube renferme de l'amiante calciné dans l'air humide, puis dans l'air sec, et tassé pour qu'on n'aperçoive pas d'espaces vides; dans la deuxième moitié, on met de l'oxyde de cuivre en grains et enfin un tampon d'amiante. A la suite du tube à combustion, pour sécher les gaz et arrêter l'acide carbonique, on placera les appareils déjà décrits pour cet usage (p. 178); le dernier des tubes est relié avec un aspirateur.

On commence par porter au rouge le tube à combustion, en y faisant passer pendant un certain temps, un courant d'air bien débarrassé d'acide carbonique et l'on s'assure que l'appareil ne fuit pas. Après avoir mis en place les tubes à absorption, on éteint le gaz sous l'amiante, on place le petit entonnoir *g* sur le tube à robinet et, en produisant une aspiration convenable, on fait pénétrer peu à peu dans le ballon *f* une quantité d'acide sulfurique dilué suffisante pour produire la dissolution (1 p. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> concentré avec 5 p. H<sup>2</sup>O). Quand tout



l'acide a pénétré, on met de nouveau *g* en communication avec l'appareil à purifier l'air et l'on règle le robinet de l'aspirateur, qui n'a pas cessé de fonctionner, de manière à faire passer pendant toute l'opération l'air nécessaire pour réoxyder continuellement le cuivre réduit par les gaz.

Pour faciliter la dissolution, le ballon est chauffé, d'abord légèrement, à la fin jusqu'à l'ébullition, en s'arrangeant de façon que la dissolution soit régulière. Avec les fers pauvres en graphite, Frésenius recommande d'ajouter un peu de mousse de platine pour activer la dissolution. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on chauffe la partie du tube remplie d'amiante, pour chasser le peu d'hydrocarbure qui aurait pu s'y condenser et échapper à la combustion. Enfin, on laisse refroidir avec un lent courant d'air, puis on reprend le poids des tubes qui ont absorbé l'acide carbonique.

Le principe du procédé suppose que le métal est attaqué par l'acide sulfurique étendu et que tout le carbone combiné est éliminé sous forme de carbures d'hydrogène volatils. Dans certains cas, des hydrocarbures peuvent rester avec le graphite; on le reconnaît en lavant le résidu de la dissolution à l'eau bouillante et en examinant s'il abandonne quelque chose à la potasse, à l'alcool ou à l'éther, c'est-à-dire s'il colore ces dissolvants et si, après un lavage à l'eau pour enlever la potasse, l'alcool et l'éther laissent par évaporation un résidu de matières organiques.

Employé dans ces conditions, le procédé de Frésenius donne des résultats très précis.

### 3° Dosage du carbone combiné dans les aciers et dans certaines fontes. Méthode colorimétrique de Eggertz :

La fabrication des aciers fondus exige journallement de nombreux dosages dont les résultats doivent être fournis presque instantanément. Les méthodes pondérales, toutes assez longues, ne peuvent convenir dans ces cir-

constances; les procédés colorimétriques bien plus rapides leur sont préférés lorsqu'il est possible de les employer, quoiqu'ils n'offrent pas autant de garanties d'exactitude.

La *méthode de Eggertz* est basée sur le fait suivant. Si l'on dissout avec certaines précautions dans de l'acide azotique, du fer contenant du carbone combiné, celui-ci communique au liquide une coloration brune dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de carbone dissous. La teinte de cette dissolution peut être comparée à celle d'un liquide préparé de même avec un certain poids de métal contenant une quantité exactement connue de carbone combiné.

1° *Méthode primitive* (1).

Elle consiste à dissoudre un certain poids d'un métal type contenant une quantité connue de carbone, puis le même poids du métal à essayer. En amenant les deux solutions à la même teinte, les teneurs en carbone sont alors proportionnelles aux volumes des liquides.

*Opérations.* — On prend un acier normal avec 0,9 à 1,1 p. 100 de carbone combiné exactement dosé en poids; on le débite en copeaux fins que l'on conserve dans un flacon à l'émeri bien bouché.

Un décigramme de ce métal, exactement pesé, est introduit dans un tube à essai en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique ( $d = 1,2$ ) exempt de chlore. Lorsque la première réaction est terminée, on remet de l'acide goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence (un quart ou un demi-centimètre cube d'acide). Le tube est ensuite chauffé à 80° dans un bain-marie, en ajoutant encore un peu d'acide, si cela est nécessaire pour dissoudre les flocons bruns produits. Ceux-ci disparaissent en dégagant de l'acide carbonique. Plus l'acier est

---

(1) *Chem. News.*, 1863, p. 254, *Zeits. für Anal. Chem.*, 1863, p. 434.

carburé, plus il faut ajouter d'acide ; la quantité de celui-ci doit être en rapport avec celle du carbone ; deux à trois heures sont nécessaires pour obtenir la dissolution complète. Quand il ne se dégage plus de gaz, on laisse refroidir le tube, on verse la solution, sans faire tomber le résidu, dans une éprouvette à pied graduée de bas en haut en  $1/10^{\text{es}}$  de centimètre cube, sur une capacité totale de 30 centimètres cubes. Le diamètre intérieur de l'éprouvette est de 12 millimètres environ et sa hauteur de 275 millimètres. Le résidu laissé dans le tube à essai est traité de nouveau par un peu d'acide azotique en chauffant avec précaution ; s'il ne se dégage plus de gaz, on peut être certain qu'il n'y a plus que du graphite ou des scories. On rince alors le tube avec de l'eau et l'on étend le liquide dans l'éprouvette à autant de centimètres cubes que l'acier contenait de fois 0,1 de carbone combiné p. 100, puis on mélange le tout. Si le liquide n'était pas limpide, il faudrait le filtrer dans l'éprouvette avant de l'amener à la dilution finale.

Dans un autre tube à essai, on dissout en même temps et avec les mêmes précautions 0,1 du métal à essayer. La solution est versée dans une deuxième éprouvette à pied aussi identique que possible à la première, puis diluée, en mélangeant après chaque addition d'eau, jusqu'à ce que le deuxième liquide ait la même coloration que le premier, ce dont il est facile de juger avec un peu d'habitude, en plaçant les deux éprouvettes l'une à côté de l'autre sur une feuille de papier blanc. Lorsque l'égalité est atteinte, on lit le volume du liquide de la deuxième éprouvette.

Les taux de carbone étant proportionnels aux volumes et le liquide type correspondant à 0,1 p. 100 de carbone combiné par centimètre cube, il est clair que l'essai renferme autant de fois 0,1 p. 100 de carbone, que sa solution mesure de centimètres cubes.

Si la teneur en carbone est trop forte, on ne prend que

0,05 du métal ; le résultat doit alors être multiplié par 2.

Si, au contraire, la teneur descend au-dessous de 0,5 p. 100, on étend le type de manière que chaque centimètre cube ne corresponde plus qu'à 0,05, ou même à 0,033 p. 100 ; autrement il faudrait opérer sur un poids trop fort du métal à essayer pour arriver à égaliser les teintes, or une teneur trop élevée en fer donne une coloration verdâtre qui rend l'appréciation difficile.

La solution du type ne peut être conservée pour servir à d'autres opérations, sa teinte se modifie ; Eggertz recommande de la refaire chaque fois en même temps que les essais. On a essayé, mais sans bons résultats, de remplacer la solution normale par de l'eau colorée à l'aide de diverses substances, telles que le caramel, l'extrait de café, etc.

*Observation.* — L'expérience a fait voir que les métaux d'origines différentes ne donnent pas des teintes identiques avec la même teneur en carbone. Pour qu'il soit possible de comparer les solutions des essais à celles des types, il est donc nécessaire que ceux-ci soient choisis dans des produits semblables à ceux que l'on veut analyser, comme dureté et mode de travail.

On a également cherché à rendre l'opération plus rapide en supprimant les tâtonnements dans l'addition de l'acide azotique et dans la dilution des dissolutions. Ces considérations ont conduit aux procédés Eggertz modifiés, on en trouvera un avec tous ses détails dans ce qui suit.

2° *Méthode Eggertz modifiée.* (Laboratoire du Creusot.)

La comparaison se fait ici en préparant plusieurs liqueurs à teneurs en carbone différentes et connues ; ces liqueurs ont toutes le même volume et par conséquent des teintes inégales, elles forment une espèce d'échelle dont l'ensemble pourra être plus ou moins foncé. La dissolution de l'essai sera amenée au même volume, on regardera

de quel numéro de l'échelle elle présente la teinte et l'on en déduira qu'elle renferme la même quantité de carbone que cette solution type. La teneur en carbone est ici proportionnelle à la coloration, non plus au volume.

Au Creusot, on fait usage de cinq types comparables comme dureté, mode de travail et nature, aux produits à essayer. Chaque établissement choisira naturellement des types en rapport avec les produits qu'il fabrique. Ces métaux sont forgés en barres dans lesquelles on perce systématiquement des trous pour avoir des copeaux qui doivent être conservés avec soin dans des flacons bien bouchés à l'émeri.

Ces cinq types sont, par exemple, quatre aciers tenant respectivement 0,168 — 0,202 — 0,542 et 0,855 p. 100 de carbone et une fonte à 2,15 p. 100 de carbone combiné. Ces taux sont déterminés aussi exactement que possible au moyen des meilleurs procédés par pesées (Ullgren, etc.).

Chacun de ces métaux types sert à la préparation d'une échelle destinée à l'analyse des produits de sa catégorie. On prépare d'abord avec ces métaux des solutions relativement concentrées, renfermant un poids connu et déterminé de carbone dans un certain volume. Pour cela, on pèse de chaque type un poids tel que le produit de ce poids par la teneur en carbone du type soit le nombre demandé et, pour plus de simplicité, on s'arrange de façon que ce nombre soit simple. Ainsi :

Pour le 1 <sup>er</sup> type, peser 0g <sup>r</sup> 744 = 1 <sup>m</sup> g <sup>25</sup> de C.		La solution amenée à 50cc = 0 <sup>m</sup> g <sup>025</sup> de C par cc.
— 2°	— 1 237 = 2 50 —	0 050 —
— 3°	— 0 923 = 5 00 —	0 100 —
— 4°	— 0 730 = 6 25 —	0 125 —
— 5°	— 0 406 = 10 00 —	0 200 —

Chacune de ces cinq solutions servira ensuite à faire, par des dilutions convenables, une échelle destinée à l'essai des métaux analogues à celui qui a servi à la préparer. (Suivant le nombre des teintes à préparer, on attaquera

1, 2... fois les poids ci-dessus.) On trouvera plus loin un tableau indiquant les échelles correspondantes aux cinq métaux précités, telles qu'elles sont employées au laboratoire du Creusot (p. 216).

*L'attaque des types pesés* se fait dans des fioles portant un trait marquant 50 centimètres cubes. On emploie de l'acide azotique à 24<sup>B</sup> ( $d = 1,12$ ) en proportion de 50 centimètres cubes par gramme de métal pour les aciers et du double pour les fontes. Ces quantités d'acide sont fixées de façon que la coloration ne varie plus avec le volume de l'acide. Les fioles sont placées dans un bain-marie approprié dont l'eau a été préalablement portée à l'ébullition. Ce bain-marie se compose d'une bassine en cuivre; une toile métallique maintenue au niveau convenable au-dessous de la surface de l'eau, sert de tablette sur laquelle reposent les fioles d'attaque. Le couvercle de la bassine est formé d'une série de petites tôles portant des encoches convenablement disposées pour enserrer le col des vases et les empêcher de flotter.

La dissolution est effectuée en une heure environ. Lorsqu'elle est complète, on retire les fioles du bain-marie pour les placer dans l'eau froide, puis on étend avec de l'eau distillée jusqu'au trait indiquant les 50 centimètres cubes et l'on filtre si c'est nécessaire, après avoir mélangé les différentes couches du liquide. Il ne reste plus qu'à faire, à l'aide de ces solutions, les dilutions nécessaires à la préparation des échelles désirées. Les liquides dilués sont placés dans des vases de Bohême cylindriques, bien calibrés, exempts de défauts et aussi semblables que possible. Ces vases ont 7 centimètres de haut et 40 à 42 millimètres de diamètre. Il est bon de refaire ces solutions types chaque jour, pour être certain qu'il n'y a pas eu d'altération.

*Attaque de l'essai.* — Si c'est de l'acier, on attaque 0<sup>gr</sup>,500 du métal par 25 centimètres cubes d'acide azotique

et, si c'est de la fonte, on en prend ordinairement 0<sup>gr</sup>,100 avec 15 centimètres cubes d'acide. L'attaque du métal se fait comme il a été dit plus haut pour les types. Lorsque la solution est froide et étendue à 50 centimètres cubes, on la filtre dans un vase cylindrique pareil à ceux qui contiennent les liquides de l'échelle.

Pour faire *la comparaison*, les verres de l'échelle sont placés en ordre devant une glace dépolie orientée au nord, dans une salle un peu sombre. On promène au-devant le vase renfermant la solution obtenue avec l'essai et l'on note celui auquel sa teinte correspond. Les teintes intermédiaires sont estimées au jugement de l'opérateur.

Supposons que l'on ait opéré sur un acier très doux, correspondant à l'échelle du type n° 1 ; que la teinte de l'essai soit égale à celle du deuxième verre de l'échelle, on saura que :

0 <sup>gr</sup> 5	de l'acier	renferment	0 <sup>mg</sup> 750	de C.
1	—	renferme	1 500	—
100	—	renferment	150	—

Le métal est donc à 0<sup>gr</sup>,150 p. 100 de carbone combiné.

Et si les volumes des liquides sont toujours les mêmes ; si d'autre part le poids de l'essai est invariable, par exemple 0<sup>gr</sup>,5, on saura une fois pour toutes que pour l'échelle des métaux très doux :

La 1<sup>re</sup> teinte correspond à 0,1 p. 100 de carbone combiné.

2 <sup>e</sup>	—	—	0,15	—	—
3 <sup>e</sup>	—	—	0,2	—	—
4 <sup>e</sup>	—	—	0,25	—	—
					etc.

Il est alors facile de faire un tableau, dans lequel on trouvera, sans calcul, la richesse p. 100 du métal en carbone, pourvu que l'on se conforme aux conditions indiquées.

Avec un peu de pratique, ce procédé permet d'apprécier les teneurs en carbone des aciers à 1/10000 près et

cela avec une rapidité que ne peut offrir aucune autre méthode.

TABLEAU DES ÉCHELLES PRÉPARÉES AVEC LES CINQ TYPES

Avec l'indication du p. 100 correspondant à chaque numéro ; le volume des liquides étant de 50 centimètres cubes.

N° 1. Pour les fers et aciers très doux, jusqu'à 0,150 p. 100 inclusivement de carbone. — Métal type à 0,168 p. 100 de C. Poids à peser = 0,744. — Attaquer par 38 cc. ac. azotique à 24° B. — Poids de l'essai : 0gr,500.

CC. de solut. type.	CC. d'eau.	Total.	C dans les 50 cc.	C p. 100 dans l'essai.
20	30	50	0 <sup>mg</sup> 500	0,100
30	20	50	0 750	0,150
40	10	50	1 000	0,200
50	0	50	1 250	0,250

N° 2. Pour les aciers tenant de 0,150 à 0,300 p. 100 de carbone. — Métal type à 0,202 p. 100 de C. — Poids à peser = 1,237. — Attaquer par 50 cc. ac. azotique à 24° B. — Poids de l'essai : 0gr,500.

CC. de solut. type.	CC. d'eau.	Total.	C dans les 50 cc.	C p. 100 dans l'essai.
10	40	50	0 <sup>mg</sup> 500	0,100
15	35	50	0 750	0,150
20	30	50	1 000	0,200
25	25	50	1 250	0,250
30	20	50	1 500	0,300
40	10	50	2 000	0,400
50	0	50	2 500	0,500



N° 3. Pour les aciers et les fontes grises tenant de 0,300 à 0,600 p. 100 de carbone. — Métal type à 0,542 p. 100 de C. — Poids à peser = 0,923. — Attaquer par 46<sup>cc</sup>,2 ac. azotique à 24° B. — Poids de l'essai : 0<sup>gr</sup>,500.

CC. de solut. type.	CC. d'eau.	Total.	C dans les 50 cc.	C p. 100 dans l'essai.
5	45	50	0 <sup>mg</sup> 500	0,100
7,5	42,5	50	0 750	0,150
10	40	50	1 000	0,200
12,5	37,5	50	1 250	0,250
15	35	50	1 500	0,300
20	30	50	2 000	0,400
25	25	50	2 500	0,500
30	20	50	3 000	0,600
35	15	50	3 500	0,700
40	10	50	4 000	0,800
45	5	50	4 500	0,900

N° 4. Pour les aciers tenant de 0,400 à 1 p. 100 de carbone et pour des fontes. — Métal type à 0,855 de C. — Poids à peser = 0,730. Attaquer par 36<sup>cc</sup>,5 ac. azotique à 24° B. — Poids de l'essai : 0<sup>gr</sup>,500.

CC. de solut. type.	CC. d'eau.	Total.	C dans les 50 cc.	C p. 100 dans l'essai.
4	46	50	0 <sup>mg</sup> 500	0,100
6	44	50	0 750	0,150
8	42	50	1 000	0,200
10	40	50	1 250	0,250
12	38	50	1 500	0,300
16	34	50	2 000	0,400

CC. de solut. type.	CC. d'eau.	Total.	C dans les 50 cc.	C p. 100 dans l'essai.
20	30	50	2 <sup>mg</sup> 500	0,500
24	26	50	3 000	0,600
28	22	50	3 500	0,700
32	18	50	4 000	0,800
36	14	50	4 500	0,900
40	10	50	5 000	1,000

N° 5. Pour les fontes. — Métal type, fonte à 2,15 p. 100 de carbone combiné. — Poids à peser = 0,466. — Attaquer par 46<sup>cc</sup>,6 ac. azotique à 24° B. — Poids de l'essai : 0<sup>gr</sup>,100.

CC. de solut. type.	CC. d'eau.	Total.	C dans les 50 cc.	C p. 100 dans l'essai.
9	41	50	1 <sup>mg</sup> 800	1,80
10	40	50	2 000	2,00
11	39	50	2 200	2,20
12	38	50	2 400	2,40
13	37	50	2 600	2,60
14	36	50	2 800	2,80
15	35	50	3 000	3,00
16	34	50	3 200	3,20
17	33	50	3 400	3,40
18	32	50	3 600	3,60
19	31	50	3 800	3,80
20	30	50	4 000	4,00

La manière d'opérer est quelquefois différente encore de celles qui sont exposées dans ce qui précède. A Four-

chambault, par exemple, on dissout 1 gramme de tous les aciers ou fers dans des tubes de 18 à 20 centimètres de haut et de 35 à 40 centimètres cubes de capacité, par 10 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,30$ ) versé goutte à goutte. On chauffe ensuite ces tubes pendant 30 minutes dans un bain-marie spécial aménagé pour les recevoir.

Les métaux sont employés en copeaux aussi gros que possible, ce qui a l'avantage de fournir des solutions plus limpides, car l'attaque est moins vive ; il y a donc moins de risques de voir le liquide mousser et déborder. Un échauffement trop considérable pendant l'attaque produirait une solution trouble dont la teinte serait difficile à apprécier avec exactitude par suite du dépôt de sesquioxyde de fer formé.

Lorsque les tubes sont refroidis et essuyés, on procède au titrage. Pour cela, on les place dans un support en bois et on compare les teintes à celles des types choisis, dissous dans les mêmes conditions. L'observation des teintes est rendue plus facile si elle est faite devant un transparent. Comme dans le procédé précédent, on admet que les teneurs en carbone sont proportionnelles aux colorations des dissolutions.

#### DOSAGE DU SILICIUM

##### A. — *Dans les fers, fontes et aciers.*

###### 1° *Attaque du métal suivant Stockmann*(1).

Dans un ballon de 1 litre sur le col duquel on place un entonnoir, on traite environ 5 grammes de fonte divisée par 60 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,20$ ). L'acide est ajouté par petites portions et, lorsqu'il n'y a plus d'effervescence, on chauffe à une douce ébul-

---

(1) Frésenius. *Anal. quant.*, 1885, p. 943.

lition jusqu'à ce que tout le fer soit dissous. Le liquide transvasé dans une capsule en porcelaine de 200 centimètres cubes de capacité environ, avec l'eau de lavage du ballon, est évaporé d'abord au bain-marie jusqu'à petit volume, puis on ajoute 5 grammes d'azotate d'ammoniaque et l'on continue l'évaporation jusqu'à siccité, au bain de sable, en remuant fréquemment. Le résidu est ensuite chauffé directement sur la flamme, dans le but de décomposer les nitrates et les composés organiques. Après cette calcination, la matière est mise à digérer à chaud avec de l'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à ce que tout le peroxyde de fer soit dissous, puis on étend d'eau, on filtre sur un filtre qui ne laisse pas de cendres et l'on lave le résidu, d'abord avec de l'eau aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, jusqu'à ce que le liquide ne présente plus la réaction du fer avec le sulfocyanate de potassium. (Ce liquide peut être mis de côté pour le dosage ultérieur du phosphore.)

Le résidu est composé de *silice* avec des *scories* et du *graphite*, suivant les cas. On l'introduit, après dessiccation, dans un grand creuset de platine où l'on incinère d'abord le filtre, puis on brûle le graphite dans un faible courant d'oxygène, à température aussi basse que possible, en recouvrant à cet effet le creuset d'un couvercle percé d'un trou à travers lequel pénètre un tube coudé en platine descendant jusqu'à 15 millimètres environ du mélange. Après l'action de l'oxygène, la silice est souvent grise parce qu'elle renferme encore de petites quantités de graphite et des scories. On ajoute alors dans le creuset une quantité suffisante d'un mélange intime de carbonates de potassium et de sodium en quantités équimoléculaires avec  $1/40$  ou  $1/50$  de leur poids de chlorate de potassium ; on remue le tout à l'aide d'un gros fil de platine, puis on fait fondre en maintenant pendant quelque temps en fusion tranquille.

Cette manière d'opérer me semble préférable à la fusion directe du mélange graphiteux avec un fondant alcalin et oxydant ; car si l'on fait usage d'un fondant assez riche en azotate ou en chlorate de potassium, il est souvent difficile d'éviter des projections, parce que le mélange peut fuser en certains points et, si l'on emploie un fondant pauvre en sel oxydant, il faut en employer une trop grande quantité.

Après la fusion, le culot est repris par de l'eau, la solution est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et évaporée à siccité pour déplacer la silice et la rendre insoluble. Le résidu chauffé pendant quelques heures à 110°-115°, est ensuite humecté avec un peu d'acide chlorhydrique, repris par de l'eau et recueilli sur un filtre, etc. Du poids de la silice, on déduit celui du silicium en multipliant par 0,4667.

Les résultats sont satisfaisants.

#### 2° Procédé de Boussingault (1).

Le principe de ce procédé est d'oxyder tous les éléments du métal, puis de volatiliser les oxydes dans un courant d'acide chlorhydrique à température élevée ; la silice reste seule et peut être pesée. Appliquée telle qu'elle est décrite par Forquignon (2), la méthode de Boussingault fournit d'excellents résultats, mais elle est longue et délicate ; son emploi est donc nécessairement limité à des recherches pour lesquelles une grande précision est nécessaire.

Le métal en copeaux ou en petits morceaux (1 gramme environ) est pesé dans une nacelle mince en platine, de 6 millimètres de long sur 1 centimètre de large et 1 centimètre de profondeur. Pour opérer l'oxydation, la nacelle est chauffée au moufle à la température de la coupellation

(1) *Ann. de Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. V, p. 145.

(2) *Ann. de Chim. et Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 443.

pendant trois à quatre heures, jusqu'à ce que le métal placé dans la nacelle ait augmenté à peu près de 38,5 p. 100 de son poids pour les fontes, et de 40 p. 100 pour les fers et les aciers. Comme les métaux ont une grande tendance à adhérer au fond des nacelles, il est bon de chauffer, pour commencer, au chalumeau à gaz pendant une dizaine de minutes, en remuant fréquemment avec un fil de platine ; le métal est alors oxydé bien uniformément à la surface et la nacelle peut être mise au moufle sans inconvénients. Pendant la première heure, on remue les morceaux encore trois ou quatre fois, après quoi l'oxydation s'achève sans qu'il soit nécessaire de s'en occuper.

Pour volatiliser la peroxyde de fer, la nacelle est chauffée dans un tube de platine de 35 centimètres de long,

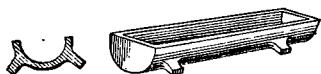


Fig. 58.

de 18 à 20 millimètres de diamètre et dont les parois ont au moins 0<sup>mm</sup>,5 d'épaisseur. Afin d'éviter l'adhérence de la nacelle contre

le tube, il faut la placer dans une autre nacelle plus grande et épaisse, servant de chariot. Celle-ci (fig. 58) aura 7 centimètres de longueur avec une largeur et une profondeur de 12 millimètres ; l'épaisseur de ses parois sera de 1 millimètre ; vers ses extrémités, elle sera munie de quatre pieds de 2 millimètres environ de hauteur, adaptés par soudure autogène, de manière que l'ensemble ne touche le tube que par ces quatre points et puisse toujours être détaché aisément. On recouvre en outre la nacelle intérieure d'une feuille de platine, afin d'éviter l'entraînement de légères particules de silice.

A défaut de tube de platine, on peut faire usage de tubes de porcelaine de Bayeux non vernissés à l'intérieur, pour éviter l'adhérence des nacelles. Pour obvier à l'altération du métal de celles-ci sous l'action de la silice à haute température, il est bon de les placer dans le tube

sur une feuille mince de platine. Ces tubes de porcelaine peuvent avoir une longueur suffisante pour contenir plusieurs nacelles à la fois (5 au Creusot).

Il est nécessaire de porter les tubes à la plus haute température possible. On se servira avec avantage d'un four Rollet muni d'un chalumeau Schläsing soufflé à une pression de 20 centimètres environ (voir p. 244) ou d'un four Mermet.

Le tube où se fait la volatilisation du peroxyde de fer est sujet à s'obstruer par une sorte de tampon de perchlorure de fer qui se dépose dans la partie froide. Une pression assez considérable s'établit alors dans l'appareil et, quand on débouche le tube, le courant tumultueux qui prend naissance tout à coup entraîne de la silice. Pour éviter cet inconvénient, le bout du tube opposé à celui qui donne entrée à l'acide chlorhydrique ne dépasse la paroi extérieure du four que de quelques centimètres. L'air ayant accès dans le tube décompose le perchlorure de fer et l'on voit se former peu à peu de grandes et belles lames de peroxyde de fer cristallisé qu'il est facile de détacher de temps à autre et qui laissent toujours un passage suffisant au courant gazeux. Quand il ne se forme plus de cristaux, l'analyse est terminée.

L'acide chlorhydrique nécessaire à l'opération est préparé dans un ballon rempli aux deux tiers de sel marin fondu ou de sel gemme. Le bouchon en verre, rodé à l'émeri, est percé de deux trous livrant passage : 1° à un tube en S ; 2° au tube à dégagement communiquant avec un petit laveur de Cloëz contenant de l'acide sulfurique concentré et pur. Un entonnoir à robinet débite goutte à goutte de l'acide sulfurique dans le tube en S. Le dégagement de gaz a lieu d'abord à froid ; quand tout le sel est recouvert d'acide, on chauffe très doucement le ballon vers 80° au plus. La vitesse du courant gazeux doit être d'une bulle à peu près par seconde, ce qui porte la durée

d'une analyse à dix ou douze heures (Ensemble de l'appareil, fig. 59.)

Quand la volatilisation est terminée, on laisse refroidir le tube ; il ne reste plus qu'à retirer la nacelle et à peser la silice après l'avoir mise au moufle pendant quelques instants pour chasser l'acide chlorhydrique et l'humidité qu'elle aurait pu condenser pendant le refroidissement. La pesée se fait dans un étui en verre ; cette précaution est d'autant plus nécessaire que la silice a conservé la

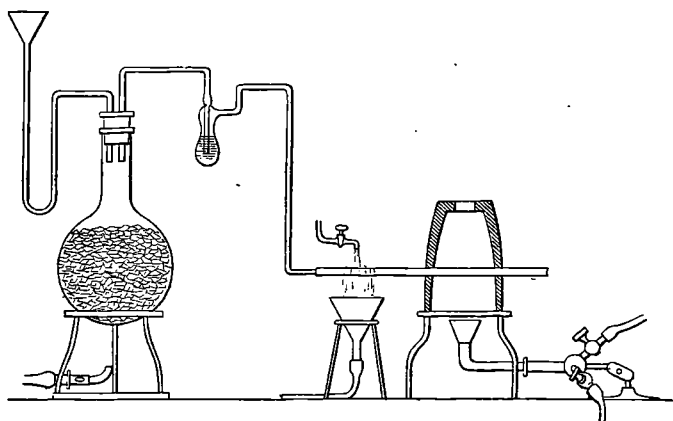


Fig. 59.

forme des morceaux métalliques employés, est très légère et s'envole au moindre courant d'air ; elle doit de plus être parfaitement blanche si l'opération est bien réussie.

*Remarques.* — La méthode de Boussingault n'est évidemment applicable que dans les cas où tous les oxydes formés donnent des chlorures volatils dans le courant de gaz chlorhydrique. Avec certains métaux, la silice peut être mélangée d'une petite quantité de phosphate d'alumine, de phosphate de fer, de scories, d'acide titanique, etc. ; les résultats sont alors trop forts. Il est donc toujours bon de volatiliser la silice avec un peu d'acide



fluorhydrique et de peser le résidu pour le retrancher du poids total.

3° *Méthode américaine à l'acide sulfurique, de Thomas M. Drown et Porter — W. Shimer.*

Dans une capsule en porcelaine recouverte d'un entonnoir, on attaque 4 grammes de métal à analyser, en copeaux ou porphyrisé, par 60 centimètres cubes d'une liqueur composée de :

Eau . . . . .	1 500
Acide sulfurique à 66 B. . . . .	1 000
— azotique à 36 B. . . . .	1 500

L'acide est versé par petites portions pour éviter une attaque trop vive, la capsule étant placée sur un bain de sable. — Lorsque le dégagement des vapeurs rutilantes a cessé, on rince l'entonnoir, on évapore à siccité en chauffant jusqu'à l'apparition de fumées blanches d'acide sulfurique. — Après refroidissement, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, on reprend par de l'eau bouillante et l'on filtre la liqueur chaude lorsque les sulfates sont dissous. Le filtre est lavé à l'eau aiguisée de 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, puis à l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide ne contienne plus de fer.

Après dessiccation, le filtre est placé dans une capsule et passé au moufle pour brûler le papier et le graphite du résidu, après quoi l'on pèse.

La silice doit toujours être parfaitement blanche, sinon, le lavage a été mal fait (Creusot, Fourchambault, Acieries du Nord et de l'Est, etc.).

La méthode n'est pas applicable aux silico-spiegels.

#### B. — *Dans les ferro-siliciums et les silico-spiegels.*

On attaque 1 gramme de ferro-silicium finement porphyrisé par le brome et l'acide chlorhydrique. Le métal

placé dans une capsule de porcelaine est mouillé avec 20 centimètres cubes d'eau à laquelle on ajoute ensuite 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes de brome. L'attaque commencée à froid est terminée en chauffant de manière à chasser les dernières traces de brome. On ajoute ensuite 150 centimètres cubes d'eau dans la capsule et, après refroidissement, on filtre et on lave. Le résidu séché est calciné et pesé.

Quelquefois, la dissolution du métal s'obtient à l'aide de l'eau régale. Pour 2 grammes, on emploie un mélange de 10 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,34$ ) avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. L'opération se fait dans une capsule recouverte d'un entonnoir et en ajoutant l'acide par petites portions. Après dissolution, le liquide est évaporé et le résidu est chauffé à 100-110° pendant douze heures au moins. On reprend par un peu d'acide chlorhydrique et de l'eau et l'on achève comme d'habitude.

L'attaque par l'eau régale donne fréquemment des résultats trop faibles, dus probablement, à la difficulté que l'on éprouve à rendre toute la silice insoluble au sein d'une notable quantité de perchlorure de fer.

### C. — *Dans les ferro-manganèses.*

Dans un ballon, on traite 4 grammes de ferro-manganèse finement pulvérisé par 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. L'attaque se fait à chaud; lorsqu'elle est terminée, on verse la liqueur obtenue dans une capsule en porcelaine et l'on évapore à sec après avoir ajouté 20 centimètres cubes d'acide azotique à 36° B. et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

L'opération est ensuite continuée et achevée comme en (3°) page 225.

*Remarque.* — Dans tous les procédés de dosage du silicium, on pèse ensemble la silice fournie par le silicium uni au métal et celle qui vient des silicates emprisonnés dans les produits métallurgiques sous forme de scories. La quantité de cette dernière est souvent négligeable ; s'il fallait en tenir compte, il serait nécessaire de doser les scories du métal, de les analyser et de retrancher leur silice de la silice totale.

Lorsque les scories sont inattaquables partiellement ou totalement par les moyens employés, elles peuvent se trouver en nature avec la silice dont elles augmentent le poids.

#### DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES FONTES ACIERS ET FERS

Tous les procédés généralement usités reposent sur l'oxydation du phosphore en acide phosphorique et la précipitation de celui-ci à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque jaune. Les différences se trouvent dans les manières d'attaquer les métaux à analyser et d'évaluer la quantité de précipité formé.

##### A. — *Procédés rigoureux avec pesée de l'acide phosphorique sous forme de pyrophosphate de magnésium.*

1° *En faisant usage de la solution obtenue en attaquant l'essai par la méthode de Stockmann, pour la silice* (p. 219). — Le liquide séparé du résidu destiné au dosage du silicium est évaporé deux ou trois fois au bain-marie en additionnant chaque fois ce qui reste d'une certaine quantité d'acide azotique concentré. Lorsque tout l'acide chlorhydrique est chassé, la solution exclusivement azotique est précipitée par le réactif molybdique. Le préci-

pité jaune est lavé, transformé en phosphate ammoniacomagnésien, puis en pyrophosphate de magnésium avec les précautions ordinaires. (Voir le détail des opérations, pages 30 et suiv.)

Lorsque les métaux contiennent de l'arsenic, il peut se précipiter de l'arséniate ammoniacomagnésien avec le phosphate. Pour l'éliminer, on dissout dans un peu d'acide chlorhydrique le précipité bien lavé avec de l'eau ammoniacale et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide chauffé à 70°. Le précipité qui se forme est du sulfure d'arsenic, mélangé quelquefois d'un peu de sulfure de molybdène. On le sépare sur un filtre, puis le liquide est concentré avec les eaux de lavage. Lorsque le volume est suffisamment réduit, on reprécipite le phosphate ammoniacomagnésien en saturant avec de l'ammoniaque et l'on achève comme à l'ordinaire.

2° *Méthode de M. Ed. Agthe* (1). — Suivant la richesse présumée, on dissout de 1 à 5 grammes de substance dans 50 centimètres cubes d'acide nitrique, puis on évapore et chauffe assez fortement; pour éliminer les dernières traces d'acide nitrique, on évapore une seconde fois avec de l'acide chlorhydrique. Le résidu traité par l'acide chlorhydrique concentré est repris par l'eau et la silice restée insoluble est séparée par filtration. On évapore de nouveau la liqueur dans une capsule de porcelaine, à feu nu, aussi longtemps que le perchlorure de fer, déposé sur les parois, se redissout lorsqu'on incline la capsule; puis on continue au bain-marie, jusqu'à commencement de dépôt. Cette opération demande à être surveillée; s'il reste trop d'acide chlorhydrique, le dosage donne des résultats trop faibles; si au contraire on a chassé trop d'acide et formé des

---

(1) *Dingl. polyt. Journ.*, t. CCXLII, p. 133. — *Mon. scient. de Quesneville*, 3<sup>e</sup> série, t. XII, p. 536.

croûtes dures, on n'obtient pas une dissolution claire avec l'acide nitrique.

Après refroidissement, on ajoute 35 centimètres cubes d'ammoniaque ( $d = 0,96$ ) et l'on mélange avec l'agitateur, de façon à obtenir une bouillie homogène ; on additionne de 75 centimètres cubes d'acide nitrique ( $d = 1,20$  à  $1,12$ ) et l'on chauffe au bain-marie. Lorsque la dissolution est complète, on transvase dans un verre à précipité et l'on ajoute de 50 à 100 centimètres cubes de liqueur molybdique (selon la quantité d'acide phosphorique présumée). — Le mélange est exposé à une température de 50 à 80° en agitant fréquemment ; après quatre heures, on laisse refroidir, pour éviter de voir la liqueur filtrée se troubler en revenant à la température ordinaire et déposer encore un léger précipité ; on filtre et on lave avec la solution molybdique diluée.

Il est bon de s'assurer que la liqueur filtrée ne précipite plus après 4 heures par l'addition de molybdate d'ammoniaque et en chauffant légèrement. Dans le cas contraire, il faudrait neutraliser autant que possible avec de l'ammoniaque, ajouter du réactif molybdique et joindre le nouveau précipité à l'ancien.

Quand le précipité jaune a été suffisamment lavé, on le dissout dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque ; la solution ammoniacale neutralisée par de l'acide chlorhydrique, jusqu'au moment où le précipité produit par ce réactif ne se redissout plus que très lentement, est additionnée, après refroidissement de 15 à 25 centimètres cubes de liqueur magnésienne. On agite fortement, et au bout de six heures, on filtre.

Le précipité lavé à l'eau ammoniacale est séché, calciné et pesé. (P. 30 et suiv.)

*Réactif molybdique.* — 115 grammes d'acide molybdique sont dissous dans 460 grammes d'ammoniaque

( $d = 0,96$ ), on étend avec un litre d'eau. Cette solution est versée dans 1 litre d'acide azotique ( $d = 1,12$ ) et le tout est filtré après un jour de repos.

*Liqueur magnésienne :*

Chlorure de magnésium . . . . .	101 <sup>gr</sup> 5
Chlorhydrate d'ammoniaque . . . . .	200
Ammoniaque ( $d = 0,96$ ) . . . . .	400
Eau . . . . .	1 000

Le procédé est combiné de manière à éliminer le carbone qui conduirait à des résultats trop faibles, et la silice qui ferait trouver des résultats trop forts. A cause de cette dernière, il faut toujours filtrer la liqueur avant d'ajouter le réactif molybdique, même dans le cas où l'on n'observerait pas un précipité de silice bien caractérisé.

**B. — Procédés dans lesquels on détermine directement la quantité du précipité jaune, sans transformation en phosphate magnésien :**

Méthodes plus rapides et moins rigoureuses que les précédentes.

1<sup>o</sup> *Procédé Pattinson et Steadt*, plus ou moins modifié (1). Dans une capsule de 200 centimètres cubes de capacité, on attaque de 0,2 à 2 grammes de métal par 15 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,20$ ) et, après quelques minutes, on ajoute 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après évaporation à siccité, le résidu est repris par 5 à 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on évapore de nouveau à consistance sirupeuse. A ce moment, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,40$ ) et l'on chauffe pour chasser l'acide chlorhydrique. — La solution est ensuite additionnée de 50 centimètres cubes d'eau moyennement chaude, puis filtrée

(1) *Bullet. de la Soc. Chim.*, t. XXXVIII, p. 529,

pour séparer la silice; le petit filtre employé est lavé deux fois avec de l'eau bouillante additionnée de 2 p. 100 d'acide azotique. Il est important de ne pas choisir un filtre trop grand, de façon que les liquides réunis n'atteignent pas un volume de plus de 100 centimètres cubes. — La liqueur bouillante est maintenant neutralisée en y ajoutant de l'ammoniaque goutte à goutte, puis le précipité est redissous, sans arrêter l'ébullition, par de l'acide azotique dont on arrête l'addition quand la liqueur redevient jaunâtre et que tout trouble a disparu. On retire alors le vase du feu, on ajoute environ 3 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,40$ ), puis goutte à goutte, 10 centimètres cubes d'une solution de molybdate d'ammoniaque à 10 p. 100. Avec ces précautions, on est assuré de ne pas effectuer la précipitation en présence d'un trop grand excès d'acide azotique libre.

Le mélange abandonné à la température de 60 à 70°, est presque toujours parfaitement clair après quinze à vingt minutes. On décante alors sur un double filtre préalablement desséché et taré, on lave avec de l'eau contenant 2 p. 100 d'acide azotique, on fait passer le précipité sur le filtre, puis on sèche à 100°. Quand le filtre commence à prendre une teinte bleuâtre, on pèse.

Le poids trouvé, multiplié par 0,0163, donne le phosphore.

2° *Pour certains métaux*, la méthode peut être encore simplifiée. — M. E.-H. Cook, des aciéries du Cleveland, a fait remarquer que dans les métaux obtenus par les *procédés basiques*, il ne se trouve pas, ou presque pas de silicium; il pense, dès lors, qu'il est inutile d'évaporer à siccité pour séparer la silice et conseille d'opérer de la manière suivante :

Peser 2 grammes d'acier, les humecter avec de l'eau chaude, les dissoudre dans 7<sup>cc</sup>,5 d'acide nitrique et 15 cen-

timètres cubes d'acide chlorhydrique. Faire bouillir jusqu'à ce que la solution soit limpide, ajouter de l'eau, faire bouillir de nouveau, neutraliser par de l'ammoniaque et en ajouter 5 centimètres cubes en excès. — Faire bouillir encore le liquide, neutraliser exactement par l'acide azotique, en ajouter 3 centimètres cubes en excès, puis verser 10 centimètres cubes de liqueur molybdique (100 grammes de molybdate d'ammoniaque dans 1 litre).

Bien agiter le mélange, laisser reposer dans la capsule sur une tôle chaude pendant dix minutes et, quand la liqueur surnageante est devenue claire, achever comme précédemment. — La totalité de la liqueur filtrée et des eaux de lavage n'excède pas 150 centimètres cubes et les résultats peuvent être obtenus en *une heure*.

Quand le phosphore est en faible quantité, il est préférable de se débarrasser du fer avant de procéder à la précipitation du phosphore, car un grand excès de sel de fer tend à empêcher la séparation du phosphore. (*Loc. cit.*)

3° *Procédé Spuller et Kalman* (1). — Si les liqueurs ne renferment pas de sels ammoniacaux, la silice ne se précipite pas sous forme de silico-molybdate d'ammoniaque et il est possible d'avoir des dosages exacts par la pesée directe du phospho-molybdate obtenu avec des fontes et des aciers riches en silicium.

*Aciers.* — Dans un vase d'Erlenmeyer d'un quart de litre, on dissout 3<sup>gr</sup>,3 d'acier par 50 à 55 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,20$ ) d'abord à froid, puis en chauffant doucement, enfin en faisant bouillir. Lorsque tous les composés nitreux ont disparu, on ajoute 8 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potassium à 3 p. 100 et l'on fait bouillir jusqu'à disparition de la couleur rouge. Pour réduire le peroxyde de manganèse

---

(1) *Zeits. fur anal. chem.*, 1893, p. 545.



qui a pris naissance, on ajoute ensuite 4 centimètres cubes d'une solution d'azotite de potassium à 10 p. 100, on fait de nouveau bouillir pour se débarrasser de l'acide azoteux et, après avoir laissé refroidir le liquide vers 55 à 60°, on précipite l'acide phosphorique par 80 centimètres cubes de solution molybdique.

Les fontes sont traitées de la même manière ; seulement, il est nécessaire d'employer, pour les attaquer, une plus grande quantité d'acide nitrique, soit 60 à 80 centimètres cubes. Afin d'éviter l'emploi d'un trop grand excès d'acide, il faut que le métal soit en poudre fine.

Comme les fontes renferment souvent beaucoup de phosphore, on fait passer la solution dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, que l'on achève de remplir jusqu'au trait en rinçant le premier vase. Après avoir bien mélangé, on prélève 50 centimètres cubes de liquide pour les fontes pauvres en phosphore et 20 centimètres cubes pour celles qui sont riches, en diluant dans ce dernier cas à 50 centimètres cubes avec de l'eau. On traite ensuite par le permanganate dans un Erlenmeyer comme pour les aciers, puis on précipite à l'aide de 100 centimètres cubes de liqueur molybdique. Après l'addition de ce réactif, le mélange est chauffé à 40°, le vase est bouché avec un bouchon de caoutchouc et agité vivement pendant deux minutes ; on laisse ensuite reposer pendant deux heures à la température de 36 à 40°. Une demi-heure après l'apparition du précipité, il est bon d'agiter encore pendant une minute, afin de compléter la précipitation.

Lorsque les deux heures sont écoulées, le liquide est passé sur un petit filtre. Le vase avec son contenu et le filtre sont lavés d'abord avec de la liqueur molybdique, puis avec une solution de nitrate d'ammoniaque ; enfin le précipité et les parcelles qui sont restées adhérentes aux parois du vase, sont dissous dans le moins possible d'am-

moniaque au 1/10 que l'on fait aussi passer sur le filtre pour dissoudre ce qui aurait pu y tomber.

La solution ammoniacale du précipité jaune est reçue dans une petite capsule tarée en porcelaine, à parois minces et ayant 85 à 90 millimètres de diamètre; on évapore le liquide et l'on volatilise les sels ammoniacaux en chauffant avec précaution sur un bec Bunsen. La méthode peu exacte des doubles filtres se trouve ainsi avantageusement remplacée.

Le résidu, qui est d'une belle couleur jaune, est pesé.

*Remarques.* — Dans le cas où une fonte renferme une quantité suffisante de silicium pour qu'il se produise un dépôt de silice gélatineuse pendant l'attaque, il faut filtrer la solution dans un gobelet sec après l'avoir étendue à 100 centimètres cubes et avant d'en prélever 50 ou 20 centimètres cubes pour le dosage. Faute de cette précaution, une petite quantité de silice pourrait se dissoudre lorsque l'on traite le précipité jaune par l'ammoniaque et augmenter le poids du résidu pesé dans la petite capsule. Les erreurs de ce chef sont d'ailleurs faibles.

Dans l'essai des métaux riches en silicium et à cause de la silice dissoute dans le liquide, le précipité jaune ne se dépose pas aussi facilement que dans les solutions obtenues avec des produits exempts de cet élément. Il peut même arriver qu'une petite quantité du précipité passe à travers le filtre. On peut obvier à cet inconvénient, en employant un double filtre, ou mieux, en versant sur un bon filtre des fibres de papier délayées dans de l'eau, suivant un artifice imaginé par M. Lecoq de Boisbaudran. Dans ce but, on traite du papier à filtrer par de l'eau régale, on verse la bouillie dans de l'eau, on recueille la matière en suspension sur un filtre où elle est lavée à fond, puis on la met de nouveau en suspension dans l'eau. — Pour l'usage on verse un peu

de cette bouillie claire sur le filtre, avant d'y passer les précipités très ténus.

On peut encore imbiber du papier avec de l'acide chlorhydrique ( $d = 1.19$ ), le triturer avec une baguette de verre, laisser reposer pendant deux minutes, puis jeter sur le filtre dont on veut se servir, en lavant à l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide ne donne plus la réaction du chlore.

Les résultats indiqués par l'auteur en comparaison avec ceux fournis par le pyrophosphate de magnésium, sont des plus satisfaisants.

4° Au lieu de peser le précipité de phospho-molybdate, *Eggertz* propose d'en mesurer le volume, après compression, dans un tube gradué muni d'un entonnoir (1). Le tube employé a 1 millimètre de diamètre intérieur et doit être parfaitement calibré; dans la partie inférieure et ouverte, on introduit un petit tampon de coton et, au-dessus, un peu de papier à filtre. Après avoir détaché le précipité des parois du vase, on laisse reposer, on décante la liqueur claire à l'aide d'un siphon et l'on jette dans l'entonnoir le reste de la liqueur et le précipité (1 à 2 centimètres cubes environ); l'entonnoir doit être parfaitement sec avant de servir. — Si quelques bulles d'air sont adhérentes au tube, il faut avoir soin de les faire disparaître avec un fil de platine.

Le vase où s'est fait le précipité est rincé avec une petite quantité de la liqueur provenant de la première décantation, on ajoute quelques gouttes d'alcool pour prévenir la précipitation pendant le rinçage de l'entonnoir.

Lorsque la quantité de phospho-molybdate est considérable, on pousse le précipité dans le tube avec un fil de platine et on le comprime ensuite avec un petit cylindre de gutta-percha coupé net aux extrémités, ayant 3 milli-

---

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 532.

mètres de long et le diamètre exact du tube. L'extrémité inférieure du tube mesureur est placée sur une main de papier filtre qui absorbe le liquide exprimé du précipité. Lorsque la pression a été assez forte, le cylindre de phospho-molybdate peut être poussé au dehors sans se briser ni même se courber; si la quantité du précipité est très considérable, il faut le presser par les deux extrémités, en ayant soin de mettre un peu de papier à filtre au-dessous et au-dessus du tampon de coton. — Si après la première compression il reste encore du liquide mélangé au précipité, il faut répéter la compression, mais il y a lieu de faire observer que, si le précipité occupe dans le tube un volume correspondant à plus de 31 à 32 millimètres, il est à peu près impossible de le comprimer suffisamment et alors les résultats obtenus sont forcément inexactes; plus la quantité de phosphore sera grande, plus on devra augmenter le diamètre des tubes mesureurs.

D'après Eggertz, la méthode par mesure du volume est plus exacte pour les faibles teneurs en phosphore que la méthode par pesées; mais il semble que l'application doit en être fort délicate, car il faut toujours obtenir un degré de compression identique.

Pour l'application courante, le volume du précipité est mesuré à l'aide d'une échelle graduée indiquant les 0,01 de phosphore et, si la teneur est supérieure à 1,10 p. 100, il faut opérer sur moins de 1 gramme de matière. La graduation des tubes se fait à l'aide du mercure, afin d'éviter les erreurs pouvant provenir du défaut de calibrage.

5° *Méthode de Max Mauermann.* — *Dosage du phosphore dans les aciers par titrage.* — La méthode est basée sur ce que le précipité jaune de phospho-molybdate se dissout dans l'ammoniaque et que dans cette solution il est possible de titrer l'excès d'ammoniaque qui ne contribue pas à maintenir le sel dissous. Si l'on admet en

outre que la quantité d'ammoniaque employée pour effectuer la dissolution est proportionnelle à la quantité de phospho-molybdate dissous, on pourra évaluer les poids de ces précipités en prenant pour base l'un d'eux fourni par un poids connu de phosphore (1).

On prépare d'abord une solution très étendue d'ammoniaque ( $d = 0,98$  environ) que l'on conserve au frais dans un flacon bouché à l'émeri. On prépare, en outre, une solution d'acide sulfurique capable de neutraliser exactement la solution ammoniacale volume à volume. Comme réactif indicateur, l'auteur se sert d'une solution alcoolique de coralline.

On choisit ensuite un acier renfermant environ 0,07 p. 100 de phosphore que l'on dose par pesées aussi exactement que possible, puis l'on détermine combien de centimètres cubes de la liqueur ammoniacale sont nécessaires pour dissoudre le précipité jaune fourni par un certain poids de ce métal type. — Pour cela, on pèse 2 grammes de l'acier (que je supposerai à 0,07 p. 100 exactement) et, dans un gobelet de 8 centimètres de haut et de 6 centimètres de diamètre, on les dissout à l'aide de 25 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,23$ ) en chauffant un peu le vase. Après dissolution complète, comme il pourrait rester dans le liquide un peu d'acide phosphoreux, il faut ajouter 2 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potassium à 32 grammes par litre et faire bouillir jusqu'à disparition de la couleur rouge. Le permanganate en se décomposant produit un précipité brun de bioxyde hydraté, que l'on dissout par l'addition de 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ( $d = 1,20$ ) et en évaporant jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à la surface du liquide.

Après refroidissement, on ajoute 5 centimètres cubes

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1891, p. 138.

d'une solution d'azotate d'ammoniaque, puis 25 centimètres cubes de solution molybdique, on laisse déposer à 40-50° en remuant deux fois. Le précipité jaune est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide ne passe plus acide; le filtre avec son contenu est ensuite placé dans le vase où la précipitation a été effectuée et additionné de la solution d'ammoniaque étendue, que l'on fait couler d'une burette graduée en agitant le vase, jusqu'à dissolution complète du phosphomolybdate. — Il ne reste plus qu'à déterminer par titrage, au moyen de la liqueur sulfurique, l'excès d'ammoniaque ajoutée; la différence entre le volume total employé et cet excès donne le nombre de centimètres cubes nécessaires pour dissoudre le précipité formé par le phosphore de 2 grammes, de métal à 0,07 p. 100. Soit  $n$  centimètres cubes. Donc :

En opérant sur 2 gr. de métal,  $n^{\text{e}}$  correspondent à 0,07 p. 100 de P.

$$.1^{\text{e}} \text{ correspondra à } \frac{0,07}{n} = q \text{ p. 100 de P.}$$

*Pour essayer un acier quelconque*, on procède identiquement de la même manière, en opérant toujours sur 2 grammes de métal. Le résultat sera obtenu immédiatement en centièmes, en multipliant les centimètres cubes employés pour dissoudre le précipité jaune par le nombre  $q$  trouvé dans l'expérience précédente.

#### DOSAGE DU SOUFRE

##### A. — Méthodes dans lesquelles le soufre est pesé à l'état de sulfate de baryum.

1<sup>o</sup> *Méthode de Frésenius et Moffat-Johnston* (1). — Le soufre est dégagé sous forme d'hydrogène sulfuré par

(1) Frésenius, *Anal. quant.*, 1891, p. 937. — *Post.* Trad. Gautier, p. 225.

l'action d'un acide sur le métal; le gaz sulfhydrique est ensuite oxydé de manière à convertir le soufre en acide sulfurique que l'on précipite par le chlorure de baryum.

L'appareil le plus commode, pour appliquer ce procédé, est celui qui est représenté dans la figure 60.

— A est un ballon de 750 centimètres cubes environ de capacité, tubulé latéralement. Le bouchon est traversé par le tube d'un entonnoir à robinet *c* et par un autre tube descendant jusque près du fond du ballon; ce deuxième tube sert à faire passer dans l'appareil un courant d'hydrogène pur.

Pour purifier suffisamment ce gaz, produit par la réaction du zinc sur l'acide chlorhydrique étendu, on le fait passer d'abord dans une lessive de potasse, puis à travers une solution de permanganate de potassium et enfin dans une solution d'oxyde de plomb dissous dans de la potasse; quelquefois on se contente de faire passer le gaz dans une solution de bichlorure de mercure, mais la purification est moins certaine dans ce cas. Le ballon A est relié par sa tubulure latérale avec le bas d'une colonne verticale C, formée d'un tube large de 2 centimètres à peu près et de 60 centimètres de long, rempli de perles de verre; la partie inférieure est rétrécie et munie, comme l'in-

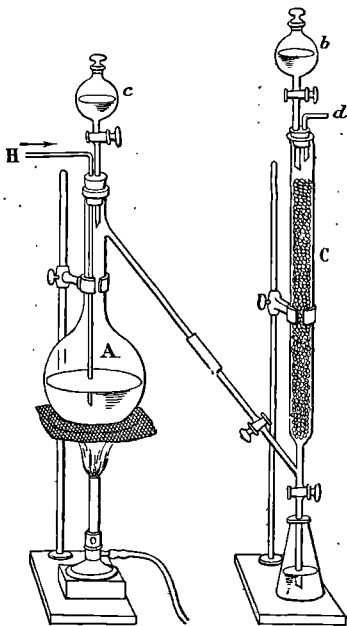


Fig. 60.

dique la figure, d'un tube vertical et d'un tube latéral incliné, portant chacun son robinet. Le robinet de la branche latérale doit se trouver un peu au-dessus du niveau où le tube C est rétréci.

L'entonnoir *b* est rempli d'une solution de brome dans l'acide chlorhydrique; les gaz peuvent s'échapper par le tube *d* qu'il est avantageux de recourber vers le bas et de faire plonger dans une lessive de potasse, afin de ne pas être incommodé par les vapeurs du brome.

Après avoir introduit dans le ballon A de 5 à 10 grammes de métal finement divisé et un peu d'eau bouillie, on relie les différentes parties de l'appareil, on remplit les entonnoirs, *c* avec de l'acide chlorhydrique pur et *b* avec de l'acide chlorhydrique saturé de brome; on s'assure que tous les joints et bouchons tiennent bien en fermant le robinet du tube latéral de C et en ouvrant l'appareil à hydrogène. Pour déplacer tout l'air, on fait passer ensuite un courant d'hydrogène pendant assez longtemps, puis on imprègne les boules de verre d'acide bromé en faisant tomber celui-ci goutte à goutte de l'entonnoir *b* et, alors seulement, on fait entrer un peu d'acide chlorhydrique dans le ballon A. Le métal y est immédiatement attaqué; lorsque le dégagement gazeux est rapide, le passage de l'hydrogène peut être interrompu, ou, au moins, rendu très lent. Quand le gaz se dégage moins rapidement, on introduit de nouveau de l'acide chlorhydrique dans le ballon, puis, à la fin, on chauffe en portant peu à peu le liquide *presque* à l'ébullition et en faisant de nouveau passer dans l'appareil le courant d'hydrogène.

Il faut veiller, pendant toute l'opération, à ce que la majeure partie du tube C présente toujours la teinte rouge du brome; il est facile de maintenir la colonne dans cet état, en faisant écouler de temps en temps par le robinet inférieur l'acide décoloré par le courant gazeux et en



faisant sortir de l'entonnoir *b* une quantité égale d'acide bromé neuf. Si l'on néglige ce soin, il peut se former dans la colonne un dépôt de soufre qu'il est impossible d'oxyder dans la suite.

Quand tout est fini, on fait écouler le contenu de la colonne *C*, on la rince avec de l'eau distillée et l'on évapore ces liquides au bain-marie jusqu'à chasser presque tout l'acide chlorhydrique. Après avoir étendu d'eau, on filtre si cela est nécessaire et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

*Remarque.* — Il est bon de s'assurer que le résidu insoluble, laissé par le fer dans le ballon *A*, ne renferme plus de soufre, en le fondant avec du carbonate de sodium et un peu de salpêtre, ou en le traitant par l'eau régale (1).

Cette méthode donne de très bons résultats; elle a le grand avantage de faire précipiter le sulfate de baryum dans un liquide totalement exempt de substances que le sulfate pourrait retenir; pour cette raison, l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par le permanganate de potassium, par le chlore en présence de la potasse, etc., est moins à recommander.

2° *Procédés plus rapides et moins délicats.* — *Méthode d'Eggertz en poids, plus ou moins modifiée :*

α). 2 grammes du métal, ou davantage s'il renferme peu de soufre, sont introduits dans un vase d'Erlenmeyer de 750 centimètres cubes environ avec 15 grammes de chlorate de potassium et 200 centimètres cubes d'eau. Le vase est chauffé au bain de sable; quand l'eau commence à bouillir on y fait tomber goutte à goutte 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au moyen d'un entonnoir à robinet. L'ébullition doit ensuite être prolongée de manière à éliminer la plus grande partie du chlore. Après refroidis-

(1) Moller, *Stahl und Eisen*, 1866, p. 581.

sement, on ajoute un peu d'eau et l'on précipite par un léger excès d'ammoniaque :  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}^2$ ,  $\text{P}^2\text{O}^5$ . Le liquide étant amené à 500 centimètres cubes, on agite vivement le tout, puis on filtre.

Du liquide filtré on prélève 250 centimètres cubes dans lesquels on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, après avoir acidulé avec de l'acide chlorhydrique.

β). Dans certains établissements, l'opération est rendue encore plus rapide, en dissolvant le métal dans l'eau régale et en précipitant par le chlorure de baryum en présence du fer, etc. On s'expose, dans ce cas, à trouver des résultats trop forts; il serait prudent de purifier le sulfate de baryum avant de prendre son poids définitif, parce qu'il entraîne toujours d'autres composés métalliques, même en solution acide; la rapidité du dosage est alors notablement diminuée.

*Remarque.* — L'expérience a fait voir que la transformation du soufre en acide sulfurique n'est pas toujours complète dans ces deux derniers procédés; les résultats sont particulièrement incertains lorsque la teneur en soufre est faible.

#### B. Méthodes dans lesquels le soufre est converti en hydrogène sulfuré, puis en sulfure d'argent dont on détermine la quantité.

1° *Méthode de Boussingault*, plus ou moins modifiée (1). — Dans le but d'obtenir une attaque rapide, les métaux à essayer sont employés en poudre. On en introduit 4 grammes dans une fiole de 350 centimètres cubes dont le bouchon porte deux tubulures; l'une servant à faire passer pendant toute l'opération un mélange de 4 volumes

---

(1) *Ann. de chim. et phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. V, p. 174.

d'hydrogène pur et de 1 volume d'acide carbonique, l'autre permettant l'issue des gaz. Le bouchon est traversé en outre par le tube d'un entonnoir à robinet plongeant jusqu'au fond, pour introduire dans la fiole 100 centimètres cubes d'acide sulfurique (au 1/5 en volume) lorsque tout l'appareil est prêt et purgé d'air.

L'attaque commence aussitôt après l'introduction de ce réactif, elle est encore activée en chauffant la fiole progressivement, de manière à faire bouillir le liquide à la fin de l'opération (1). Les gaz, en sortant, passent d'abord dans un réfrigérant constamment refroidi, qui condense la majeure partie de l'eau entraînée, puis ils se rendent dans un tube en porcelaine chauffé au rouge vif, dans un four à tube du système Mermet, par exemple. Sous l'influence de la haute température qui règne dans le tube, les hydrocarbures, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, l'hydrogène silicié, etc., sont complètement décomposés et brûlés; il se produit, sous l'action de l'oxygène de l'acide carbonique, des acides phosphorique et silicique qui restent dans le tube et de l'oxyde de carbone qui passe dans le mélange gazeux.

Les gaz produits sont reçus dans une éprouvette de 125 centimètres cubes remplie aux deux tiers de sa hauteur d'une solution d'azotate d'argent avec un peu d'acide azotique, obtenue en dissolvant 20 grammes d'azotate d'argent dans un litre d'eau.

Le sulfure d'argent précipité dans l'éprouvette est séparé de la liqueur et recueilli sur un filtre extra-rapide; on le lave à l'eau chaude et à l'ammoniaque étendue, puis on le dissout dans l'acide azotique à 36° bouillant. La quantité d'argent est ensuite déterminée par le procédé de Volhard. Pour cela, on ajoute à la solution azotique

---

(1) Voir la remarque page 241, au sujet du soufre qui peut rester dans le résidu de l'attaque par l'acide chlorhydrique; elle s'applique également ici.

1 centimètre cube d'une solution d'azotate ferrique exempt de chlore, et l'on titre par le sulfocyanate de potassium.

Le poids de l'argent, multiplié par 0,148, donne le poids du soufre contenu dans l'essai.

2° *Méthode de M. Rollet.* (Creusot et autres laboratoires.)

Dans cette méthode, la transformation du soufre en hydrogène sulfuré s'effectue en traitant la matière en poudre placée dans un tube en porcelaine porté au rouge vif, par un mélange de 3 volumes d'hydrogène pur avec 1 volume d'acide carbonique. La quantité d'hydrogène sulfuré formé est déterminée d'une manière spéciale.

Les tubes de porcelaine ont environ 25 millimètres de

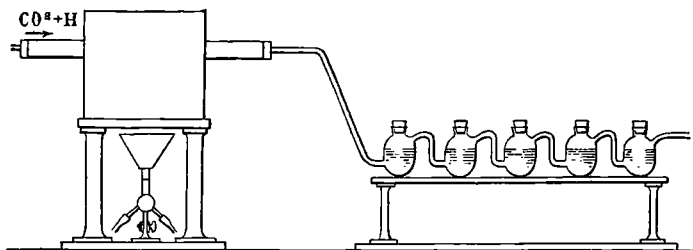


Fig. 61.

diamètre intérieur ; ils sont chauffés dans un four particulier en briques taillées et à l'aide d'un papillon soufflé de Schlessing (fig. 61) ou bien dans un four de Mermet.

Les gaz hydrogène et acide carbonique doivent être complètement dépourvus d'hydrogène sulfuré ; le premier est obtenu en faisant agir de l'acide sulfurique étendu sur du zinc suffisamment pur, le second par la décomposition d'un carbonate de calcium exempt de sulfures au moyen de l'acide chlorhydrique. Les deux gaz sont lavés d'abord dans deux flacons contenant une solution de nitrate d'argent, préparée en dissolvant 25 grammes d'argent dans 60 centimètres cubes d'acide azotique pour faire un litre ; ils se mélangent dans un troisième barboteur con-

tenant le même liquide et, de là, passent encore dans un flacon renfermant de l'eau.

Tous les tubes et bouchons de caoutchouc utilisés dans l'appareil ne sont pas vulcanisés.

On introduit la matière pulvérisée et pesée dans la partie chaude du tube chauffé d'avance, à l'aide d'une nacelle en fer munie d'une tige, que l'on renverse lorsqu'elle est à l'endroit choisi et que l'on retire ensuite. Dans cette partie de l'opération il est indispensable d'aller vite et de reboucher le tube sans délai, car le dégagement de gaz sulfhydrique commence immédiatement. Le courant gazeux a dû être réglé d'avance de manière qu'il puisse agir dès que la matière est introduite dans le tube.

Avant d'introduire la matière à analyser, on a disposé à l'extrémité du tube opposée à celle qui donne entrée aux gaz, une série de boules agencées de façon que le fond de chacune d'elles communique par un tube avec le haut de la panse de la boule précédente ; chaque boule porte en outre un goulot que l'on peut fermer avec un bouchon en caoutchouc (fig. 61). Habituellement, cinq de ces boules sont soudées ensemble en une seule série. Les gaz sulfurés, après être sortis du tube de porcelaine, arrivent dans ces boules dont chacune a reçu une quantité mesurée de nitrate d'argent titré, correspondant par conséquent à une quantité déterminée de soufre. L'hydrogène sulfuré est absorbé totalement par la première boule, tant que celle-ci renferme la moindre trace d'argent dissous, et ce n'est qu'au moment où tout l'argent y est précipité, que le gaz sulfhydrique passe à la deuxième boule et ainsi de suite. Il suffit donc de compter le nombre des boules où l'argent est précipité, pour connaître la quantité de soufre contenu dans le poids de substance employée.

Le titre de la solution argentique et le poids de l'essai peuvent être combinés de telle sorte que chaque boule

correspondre à un pourcentage déterminé. L'approximation variera avec la quantité d'argent introduite dans chaque boule ; on peut la pousser plus loin, en vérifiant si dans la dernière boule où se trouve du sulfure d'argent, tout l'argent est précipité ou non, il suffit pour cela d'y introduire une goutte d'acide chlorhydrique. Voici un exemple qui fera plus complètement saisir l'économie du procédé.

*Dosage du soufre dans une fonte d'affinage.* — Opérer sur 1 gramme du métal pulvérisé et passé au tamis de soie n° 80.

La liqueur titrée d'argent est préparée en dissolvant 2<sup>gr</sup>,250 d'argent pur du chlorure dans 12 centimètres cubes d'acide azotique pur à 36<sup>B</sup> et faisant un litre qui correspond à 0<sup>gr</sup>,3333 de soufre ; donc 1 centimètre cube = 0.0003333 de soufre. Dans chaque boule on place 3 centimètres cubes de cette liqueur = 0<sup>gr</sup>,001 de soufre.

Si le gaz venant de 1 gramme de métal précipite juste l'argent de 2 boules, on dira :

1 gramme de fonte renferme 0<sup>gr</sup>,002 de soufre.

100 grammes renferment 0<sup>gr</sup>,2.

Chaque boule correspond donc à 0,1 p. 100 de soufre et  $n$  boules à  $n/10^{es}$  p. 100.

*Remarque.* — Lorsque l'on connaît approximativement la teneur en soufre des matières à analyser, on peut préparer des liqueurs décimes de la première pour les placer dans les dernières boules ; on aura alors, par exemple,  $n$  fois 0,1 p. 100 +  $n'$  fois 0,01 p. 100, ce qui donnera une approximation beaucoup plus grande.

Généralement, on opère sur 1 à 2 grammes de substance et, suivant les cas, chaque boule contient 2 ou 3 centimètres cubes de liquide correspondant à 0<sup>gr</sup>,001, à 0,001 ou 0,005 de soufre ; les liqueurs titrées sont préparées en conséquence.

*Méthode colorimétrique d'Eggertz (1870) (1).* — Le procédé repose sur ce qu'une lame d'argent prend une coloration variant du jaune au bleu, en passant par le brun, lorsqu'elle est exposée à l'action de l'hydrogène sulfuré humide, la teinte étant en rapport avec la quantité du gaz qui a produit l'action.

On fait usage d'une lame formée d'un alliage, aussi homogène que possible, de 75 parties d'argent avec 25 parties de cuivre ; on lui donne 6 millimètres de largeur, 15 millimètres de longueur et 1 millimètre d'épaisseur. A l'une des extrémités se trouve un trou pouvant livrer passage à un fil d'argent ou de platine, destiné à maintenir la lame suspendue. Avant toute expérience, cette lame devra être nettoyée avec le plus grand soin, opération qui se fait le mieux sur un cuir à rasoir recouvert d'un cuir mou et saupoudré de sable de grès très fin. Lorsque le métal est bien brillant, on l'essuie avec du papier à filtrer et, pendant toute l'opération, on a soin de ne jamais toucher le métal avec les doigts.

La réaction se fait dans un flacon de forme cylindrique, ayant un col court un peu rétréci ; le diamètre intérieur de ce flacon est de 23 millimètres environ et sa hauteur de 120 millimètres. Il est fermé avec un bouchon s'adaptant bien et pourvu inférieurement, dans son milieu, d'un petit anneau en argent ou en platine, destiné à recevoir le fil qui sert à suspendre la lame.

Dans ce flacon, on introduit 0<sup>gr</sup>,1 du métal à essayer en poudre fine, puis à peu près 1<sup>gr</sup>,3 d'acide sulfurique ( $d = 1,23$ ), obtenu en mélangeant 27 centimètres cubes d'acide à 66<sup>B</sup> avec 100 centimètres cubes d'eau, après quoi l'on ferme rapidement le flacon avec le bouchon auquel on a suspendu la lame d'argent de façon qu'elle tombe bien au milieu et que son bord supérieur se trouve

---

(1) Post. trad. Gautier, p. 223.

à 8 ou 10 millimètres au-dessous du bouchon. On agite avec précaution, et pendant quinze minutes on laisse le gaz qui se dégage agir sur la lame à la température ordinaire. On la retire alors pour examiner sa coloration. Les teneurs en soufre sont estimées d'après les indications du tableau suivant :

La lame reste inaltérée : le métal est exempt de soufre.

	P. 100 de soufre.
Coloration jaune claire (plus claire que le laiton). . .	0,01
— jaune laiton . . . . .	0,02
— jaune d'or . . . . .	0,03
— brun tombac . . . . .	0,04
— — tirant légèrement sur le bleu . . . . .	0,05
— — tirant fortement sur le bleu . . . . .	0,06
— — avec autant de bleu que de brun . . . . .	0,08
— bleu ressort de montre, avec brun évident. . . . .	0,10
— bleu ressort de montre avec une trace de brun . . . . .	0,15
— bleu ressort de montre, sans brun. . . . .	0,20
— gris de plomb . . . . .	plus de 0,20

L'estimation se fait facilement jusqu'à 0,04 p. 100 ; au-dessus, les teneurs sont plus difficiles à déterminer ; le procédé est donc surtout utilisable pour les fers peu sulfurés. Pour plus de sécurité dans l'appréciation, on peut préparer une échelle des colorations en promenant des lames d'argent au-dessus du goulot d'un flacon contenant du sulfure d'ammonium, pendant le temps nécessaire pour produire chaque couleur. Ces lames sont ensuite conservées dans des flacons hermétiquement fermés.

#### DOSAGE DE L'ARSENIC

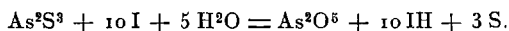
1° *Procédé dérivé de la méthode de Graeger* (1).

*Principe.* — Après avoir séparé l'arsenic sous forme de

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCVI, p. 261. — *Zeits. für Anal. Chem.*, t. V, p. 139.



trisulfure  $\text{As}_2\text{S}_3$ , on redissout celui-ci dans une liqueur alcaline que l'on rend ensuite faiblement acide par l'acide acétique, puis on ajoute de l'iode qui agit suivant l'équation :



En déterminant volumétriquement la quantité d'iode employé, on peut en déduire le poids d'arsenic contenu dans le sulfure transformé.

*Application.* (Fourchambault.) — On attaque 5 à 10 grammes du métal porphyrisé par de l'acide azotique ( $d = 1,20$ ) et l'on évapore à sec. Le résidu, détaché de la première capsule, est mis dans une autre capsule en porcelaine plus petite et grillé doucement sur le devant d'un moufle de manière à décomposer les azotates. Après ce grillage, on redissout dans l'acide chlorhydrique, en ayant soin de ne pas chauffer trop fort pour éviter de volatiliser l'arsenic sous forme de chlorure.

Tout est ensuite versé dans un ballon avec 20 à 30 centimètres cubes d'une solution de protochlorure de fer et 300 à 400 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ; le ballon est réuni à un appareil distillatoire et chauffé jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que le quart environ du volume primitif.

Dans la portion distillée, on fait maintenant passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic lavé est dissous à l'aide de 10 à 20 centimètres cubes d'une liqueur ammoniacale de force telle que 21 centimètres cubes neutralisent exactement 20 centimètres cubes d'une liqueur d'acide acétique contenant :

{	Acide acétique . . . . .	75 cc.
{	Eau . . . . .	425 —

Lorsque le sulfure d'arsenic est dissous, on étend le liquide qui le contient à 1 litre environ et on ajoute, sui-

vant le cas, de 10 à 20 centimètres cubes de la liqueur acétique, de façon à avoir un liquide presque neutre, mais cependant un peu acide. Avec une burette graduée on verse alors dans la liqueur un volume connu et en excès d'une solution d'iode :

Iode . . . . .	3 <sup>gr</sup> ,200	}	pour 1 litre.
Iodure de potassium . . . . .	10		

Puis on titre l'excès d'iode ajouté, en présence de l'empois d'amidon, par une liqueur d'arsénite de sodium contenant :

Arsénite de sodium . . . . .	4 <sup>gr</sup> ,445	}	pour 5 litres.
Carbonate de sodium . . . . .	15		

(Les deux liqueurs d'iode et d'arsénite sont titrées l'une par l'autre.)

Par différence, on a la quantité d'iode qui a oxydé le sulfure d'arsenic ; 1 centimètre cube de la liqueur indiquée = 0<sup>gr</sup>,00037839 d'arsenic.

*Remarques.* — D'après Frésenius (1) la fin de l'opération n'est ni constante ni nette, lorsque l'on opère dans une solution alcaline. — D'autre part, il est important d'opérer en liqueur presque neutre, car en présence de trop d'acide, l'iode pourrait aussi oxyder le soufre qui devient libre pendant la réaction et celui qui accompagne quelquefois le sulfure d'arsenic.

En versant de l'iode en excès, on oxyde complètement l'arsenic en acide arsénique, ce qui n'a pas lieu quand on fait seulement couler l'iode jusqu'à l'apparition de la coloration bleue de l'empois d'amidon.

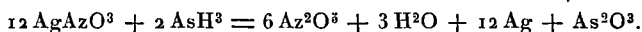
2° *Procédé de Houzeau* (2). — La méthode consiste à transformer l'arsenic en hydrogène arsénié dans un appa-

(1) *Zeits., loc. cit.*, p. 139.

(2) *Ann. de chim. et phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. I, p. 374.

reil de Marsh et à faire réagir ce composé sur une solution de nitrate d'argent.

D'après la réaction établie par Dumas :



1 partie d'argent déposé correspond à 0<sup>sr</sup>, 11574 d'arsenic.

Houzeau a vérifié que l'absorption de l'hydrure est instantanée et complète, quelle que soit la rapidité avec laquelle le gaz passe dans la solution d'argent.

On peut, dans l'application, attaquer le métal par de l'eau régale azotique, reprendre par de l'acide chlorhydrique après avoir évaporé à sec et verser ensuite la solution dans l'appareil de Marsh. (Creusot.)

L'opération peut ensuite être achevée de deux manières :

α). On fait agir le gaz qui se dégage de l'appareil, sur un volume connu d'une solution titrée d'azotate d'argent, acidulée par de l'acide acétique pour éviter la précipitation d'un peu d'arsénite d'argent, puis on détermine l'argent restant en solution, sans filtrer, par une liqueur de chlorure de sodium, d'après le procédé de Gay-Lussac.

β). On peut aussi, après le passage du gaz, déterminer combien la liqueur contient d'acide arsénieux, en employant une solution titrée d'hypochlorite et de l'indigo, d'après le procédé chlorométrique de Gay-Lussac. (Ce procédé, presque partout abandonné aujourd'hui pour la chlorométrie proprement dite, comporte plusieurs causes d'inexactitude ; la liqueur titrée d'hypochlorite ne se conserve pas ; cette manière d'opérer n'est donc pas très commode.)

γ. Un autre moyen consiste à recueillir l'argent précipité, pour le dissoudre après lavage, dans de l'acide azotique. On détermine ensuite son poids par la méthode volumétrique de Volhard.

## DOSAGE DU MANGANÈSE

*1° Dosage par différence.* — Dans certains cas, par exemple lorsqu'il suffit de savoir que la teneur d'un métal en manganèse ne dépasse pas certaines limites ou lorsqu'on n'a besoin que d'une composition approximative, il suffit de doser le fer et de compter le manganèse par différence. Pour approcher davantage de la vérité, on estime les autres éléments tels que carbone, silicium, soufre, phosphore, à un certain taux pour chaque espèce de métal, d'après la composition présentée habituellement. Ainsi, suivant les teneurs en manganèse, on ajoute au fer :

5 p. 100	—	—	10 à 25 p. 100	de Mn.
6	—	—	25 à 50	—
7	—	—	50 à 75	—
8	—	—	75 à 80	—

*Analyse d'une fonte Spiegel.* (Creusot.) — On pèse 0<sup>gr</sup>,5 de fonte que l'on met dans un ballon à fond plat surmonté d'un entonnoir en verre ; on attaque par un mélange de 40 centimètres cubes d'acide sulfurique pur à 66<sup>B</sup> avec 200 centimètres cubes d'eau, chauffé de 70 à 80°. Le liquide acide est versé dans le ballon contenant la fonte ; il se dégage immédiatement de l'hydrogène qui empêche l'oxydation du fer ; on chauffe ensuite le liquide à l'ébullition sur un bain de sable tant qu'il se dégage du gaz. Lorsque l'attaque est finie, on retire le ballon du feu, on étend à 700 centimètres cubes environ avec de l'eau distillée et l'on dose le fer en ajoutant du permanganate de potassium titré jusqu'à l'apparition de la couleur rose.

*Analyse d'un ferromanganèse.* — Les métaux de cette nature étant plus difficilement attaquables par l'acide sulfurique, on fait usage de l'acide chlorhydrique pour

les dissoudre avec le dispositif indiqué (page 109) pour éviter l'oxydation du fer.

On pèse 0<sup>gr</sup>,5 à 1 gramme de métal, suivant la teneur présumée, et on l'introduit dans le ballon de 150 centimètres cubes avec 2 grammes environ de bicarbonate de sodium, puis 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe jusqu'à ce que tout le métal soit dissous. Lorsque après refroidissement l'eau du deuxième ballon a pénétré dans le premier, on transvase le tout dans un ballon de 1 litre, on rince les ballons et le tube de communication, on porte le volume à 700 centimètres cubes avec de l'eau distillée bouillie, puis on dose avec le caméléon.

On sait que le titrage du fer en solution chlorhydrique ne se fait pas de la même manière qu'en solution sulfurique ; il faut, pour ces opérations, fixer le titre du caméléon en dissolvant 0,5 de fil de clavecin dans les mêmes conditions que ci-dessus. — Les solutions de permanganate s'obtiennent en dissolvant 5<sup>gr</sup>,800 de ce sel par litre, de manière que 100 centimètres cubes environ de la liqueur correspondent à 1 gramme de fer.

**2° Méthodes par pesées.** — *α.* SÉPARATION DU FER PAR L'ACÉTATE DE SODIUM ET PESÉE DU MANGANÈSE SOUS FORME DE  $Mn^3 O^4$ . — Dans une capsule recouverte d'un entonnoir, on attaque 1 gramme de métal par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 15 centimètres cubes d'acide azotique à 36<sup>B</sup>, en chauffant à 100°. Lorsque la dissolution est effectuée, on rince l'entonnoir en faisant couler le liquide dans la capsule et l'on évapore à siccité, après quoi le résidu est encore chauffé à 100° dans une étuve pendant trois ou quatre heures.

Pour séparer la *silice*, la matière est reprise par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis après digestion, par un peu d'eau en chauffant doucement, et enfin

filtrée. Si la silice n'est pas blanche, il faut la fondre avec 3 ou 4 fois son poids de carbonates de potassium et de sodium, dissoudre la masse fondue dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, rendre de nouveau la silice insoluble, reprendre par un peu d'acide chlorhydrique et d'eau, puis après avoir séparé la silice, réunir le liquide filtré au premier que l'on a obtenu.

Les liqueurs filtrées sont ensuite neutralisées par une solution de carbonate de sodium jusqu'à ce que le liquide paraisse trouble, mais *sans former de dépôt* (1), puis on ajoute 40 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate de sodium, quelques gouttes d'acide acétique et l'on chauffe à l'ébullition pendant trois minutes. Il se forme un précipité brun que l'on sépare par un filtre et qu'on lave avec de l'eau chargée d'un peu d'acétate de sodium. — Ce précipité, produit par le peroxyde de fer, retient toujours une petite quantité de manganèse ; pour des dosages rigoureux, on le redissout dans un peu d'acide chlorhydrique chaud et l'on recommence la séparation par l'acétate de sodium comme il vient d'être dit. La nouvelle liqueur filtrée est réunie à la première.

*Nota.* — Souvent on se contente d'une seule précipitation qui est suffisante pour les besoins ordinaires lorsqu'on a soin de précipiter le peroxyde de fer en liqueur assez étendue et quand les lavages sont bien faits à l'eau bouillante additionnée d'acétate de sodium.

Dans les liqueurs filtrées, on précipite le manganèse par le brome (page 140).

Pour chasser l'excès de réactif, on chauffe à 80° ; si après cela le liquide est encore teinté en rose, il faut

---

(1) La neutralisation doit être faite en ajoutant le réactif goutte à goutte vers la fin. La liqueur prend une teinte de plus en plus foncée pendant cette opération, elle doit être suffisamment étendue pour que le précipité qui s'y formera puisse bien s'y déposer et que la plus grande partie du liquide puisse être décantée.

ajouter quelques gouttes d'alcool en agitant, la liqueur ne tarde pas à se décolorer. — On filtre ensuite, on lave le précipité à l'eau chaude, avec 1 p. 100 d'acide chlorhydrique, on le sèche et on le pèse après l'avoir calciné au rouge vif dans un creuset de platine. Le poids d'oxyde rouge de manganèse multiplié par 0,720, donne le poids du métal.

*Remarque.* — Lorsque le métal renferme peu de manganèse, il faut opérer sur un poids supérieur à 1 gramme, en ayant soin d'augmenter en proportion les quantités d'acides et de réactifs nécessaires.

β. M. ROLLET a imaginé un procédé dans lequel on commence par se débarrasser de la majeure partie du fer.

Suivant la teneur supposée, on attaque de 1 à 3 grammes de métal par 30 centimètres cubes d'acide azotique à 25<sup>B</sup> avec 20 centimètres cubes d'eau ; l'opération se fait dans une capsule en porcelaine de 250 centimètres cubes environ. On ajoute ensuite 8 à 10 grammes de chlorate de potassium en cristaux, en faisant bouillir pendant dix à quinze minutes sous une hotte munie d'un bon tirage. Il se forme ainsi un précipité qui contient la totalité du manganèse à l'état de bioxyde, avec une certaine quantité de peroxyde de fer.

Ce précipité est repris par de l'acide chlorhydrique et, dans cette solution, on sépare le fer par l'acétate de sodium comme dans la méthode précédente. La quantité de fer étant relativement faible, une deuxième précipitation par l'acétate est toujours inutile. Le manganèse est ensuite précipité par le brome.

Bien appliquée, cette méthode est précise, mais désagréable par suite des gaz qui se dégagent pendant l'action de l'acide azotique sur le chlorate. On notera

---

(1) *Ann. indust.*, 13<sup>e</sup> année, 1<sup>er</sup> sem., p. 432.

aussi que les moindres traces d'acide chlorhydrique rendent incomplète la première précipitation du manganèse.

γ. SÉPARATION DU FER PAR L'ACÉTATE ET PESÉE DU MANGANÈSE SOUS FORME DE PYROPHOSPHATE. (Jarville.) — Comme en (α) le métal est attaqué par l'eau régale. Le liquide séparé du résidu insoluble est neutralisé dans un ballon par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque ajoutée par petites portions et en agitant continuellement, jusqu'à ce que le tout ait pris une teinte rouge foncé. A ce moment, on verse 40 centimètres cubes d'une solution d'acétate d'ammoniaque et l'on fait bouillir. Après refroidissement, on étend à 500 centimètres cubes et l'on filtre.

Dans 250 centimètres cubes du liquide filtré, on précipite le manganèse par le phosphate d'ammoniaque, après avoir rendu la liqueur ammoniacale ; on fait bouillir, puis on laisse reposer pendant six heures. Le précipité est un phosphate ammoniaco-manganeux  $\text{PO}^4\text{Mn AzH}^4$  ; on le recueille, on sèche, et par calcination on le transforme en pyrophosphate de manganèse :  $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mn}^2$  que l'on pèse. — Le poids du phosphate multiplié par 0,387 donne le poids du manganèse.

D'après Frésenius, les résultats sont toujours un peu faibles.

3<sup>o</sup> *Méthodes volumétriques* établies d'après les recherches instituées au laboratoire de l'usine Phénix, à Lahr, près Ruhrort.

α. MÉTHODE AU PERMANGANATE DE WOLHARD, MODIFIÉE PAR WOLFF (1).

*Principe de la méthode.* — Le métal est mis en solution chlorhydrique de manière que l'état du manganèse cor-

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1891, p. 377 et suiv.



responde au protoxyde et celui du fer au peroxyde. Le fer est ensuite précipité par l'oxyde de zinc, après quoi le manganèse est titré en présence du précipité par le permanganate de potassium, à une température de 80° environ.

*Préparation de la liqueur titrée de caméléon.* — Elle s'obtient en dissolvant 9 grammes de sel cristallisé dans 1 litre d'eau. — La réaction théorique du permanganate sur le protoxyde de manganèse serait :



Mais, en réalité, les choses ne se passent pas tout à fait ainsi. Pour atteindre la coloration rouge, il faut toujours un peu moins de caméléon que n'en indique l'équation ; l'expérience a donné 66 centimètres cubes au lieu de 66<sup>cc</sup>,66. — On peut donc fixer le titre exact du permanganate comme d'habitude par le fer ou l'acide oxalique et approprier ensuite la liqueur au dosage présent à l'aide d'un coefficient ; mais il vaut encore mieux déterminer ce titre dans les conditions mêmes où l'on devra opérer.

Pour cela, on pèse 0<sup>gr</sup>,5 d'un permanganate dont on a dosé exactement le manganèse par pesée, on place cet essai dans un vase d'Erlenmeyer et on le traite à chaud par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Le liquide étendu d'une certaine quantité d'eau est neutralisé par de l'oxyde de zinc pur, puis additionné de la solution de caméléon jusqu'à teinte rose. On note le nombre de centimètres cubes qui correspondent à ce poids connu de manganèse et l'on en déduit à combien correspond 1 centimètre cube de la solution titrée.

*Exécution d'une opération.* — Ordinairement, on fait l'analyse en double ; l'un des essais servant d'opération préliminaire approximative, l'autre donnant la teneur

exacte. Les deux essais sont d'ailleurs traités exactement de la même manière, jusqu'au titrage exclusivement :

Pour les métaux contenant :

De 0 à 20 p. 100 de manganèse, on opère sur 1 gr.			
De 20 à 50 p. 100	—	—	0,5
Plus de 50 p. 100	—	—	0,3

Soit, par exemple, à doser le manganèse dans une fonte Spiegel.

On dissout 1 gramme du métal pour chaque essai dans un ballon incliné ou dans un gobelet recouvert d'un verre de montre, à l'aide 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ( $d = 1.19$ ), en chauffant doucement. Après dissolution, on ajoute environ 1 gramme de chlorate de potassium en cristaux agglomérés pour éviter la production de trop de mousse (1) et l'on continue à chauffer. Lorsque le chlore est suffisamment chassé pour ne plus incommoder par son odeur, on ajoute de l'eau distillée et on filtre en recueillant le liquide dans une capsule de porcelaine assez grande et plate. Le premier vase et le filtre sont lavés avec de l'eau additionnée de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré par litre. — Dans la capsule, on ajoute ensuite 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 3 grammes de chlorate de potassium, on couvre avec un verre de montre et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que le dégagement de chlore soit terminé. On soulève alors le verre de montre sur une baguette de verre et l'on concentre à 100 centimètres cubes environ. Ce reste est versé dans un vase d'Erlenmeyer de 1 litre à travers un entonnoir, l'eau de lavage de la capsule y est également introduite et le tout est encore mis à

---

(1) Ce chlorate s'obtient en imprégnant d'eau des cristaux tassés dans une capsule en porcelaine et en laissant sécher. On casse ensuite la galette en fragments.

bouillir pendant quelques instants pour s'assurer que le manganèse est sous forme de protochlorure  $MnCl^2$ .

On ajoute maintenant dans le vase, par petites portions et en remuant bien chaque fois, de l'oxyde de zinc fin délayé dans l'eau. Cet oxyde ne doit pas avoir d'action sur le permanganate. Les additions se font jusqu'à ce que tout le peroxyde de fer soit précipité, ce qui se reconnaît habituellement à ce que le précipité se rassemble subitement. Quoique à ce moment le liquide paraisse encore brunâtre, il se décolore et devient limpide après une agitation vigoureuse et l'application de la chaleur. Si cela ne se produit pas, il faut ajouter encore de l'oxyde de zinc en agitant et en chauffant, jusqu'à ce que le résultat soit atteint. Le précipité de peroxyde de fer ne doit pas renfermer un grand excès d'oxyde de zinc, il doit par conséquent être brun foncé et non brun clair ; cette condition est nécessaire, car un grand excès d'oxyde de zinc conduit à des résultats trop faibles. Le liquide doit aussi être parfaitement limpide, car la fin de l'opération est difficile à saisir dans une liqueur trouble. Si la solution est laiteuse, on peut corriger ce défaut par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique étendu tout en chauffant et en agitant.

Le liquide est ensuite étendu à 400 centimètres cubes environ. Il est avantageux d'opérer toujours sur le même volume pour tous les essais ; pour plus de facilité, cette mesure peut être indiquée par un trait sur les vases. La fiole contenant le *premier des deux essais* est maintenant chauffée à  $80^\circ$ , puis on y fait couler à l'aide d'une burette graduée quelques centimètres cubes de la solution titrée de caméléon, on agite vivement et on laisse déposer le précipité suffisamment pour reconnaître la teinte de la liqueur. L'addition de permanganate est continuée ainsi centimètre cube par centimètre cube, jusqu'à ce que la liqueur reste rouge. La teinte que l'on obtient ainsi est

généralement assez foncée, parce qu'il y a excès de caméléon. Supposons que l'on ait ajouté  $n$  centimètres cubes de permanganate.

On prend ensuite le *deuxième essai* préparé comme le premier et chauffé aussi à  $80^{\circ}$  et l'on y verse en une fois  $(n - 1)$  centimètres cubes de permanganate en agitant ; la liqueur ne doit pas demeurer rouge. On continue en remettant chaque fois  $0^{\text{cc}},2$ , jusqu'à ce que l'on obtienne une teinte rouge égale à celle qui est produite en versant  $0^{\text{cc}},1$  de permanganate dans 400 centimètres cubes d'eau placés dans un vase pareil à celui qui renferme l'essai. Quoique la nuance des deux liquides ne soit pas absolument la même, on arrive avec un peu d'habitude à atteindre l'égalité de teinte désirée. Il ne reste plus qu'à lire le volume de caméléon employé pour ce dernier titrage qui est exact à  $0^{\text{cc}},1$  près.

Cette manière d'opérer est nécessaire, car en versant le permanganate petit à petit, comme dans les dosages ordinaires, les résultats sont plus faibles.

Quand la teneur en manganèse est totalement inconnue, on peut même faire 3 essais au lieu de 2. Dans le premier on verse le caméléon par 5 centimètres cubes à la fois, soit  $n$  centimètres cubes. Dans le second, on verse de suite  $(n - 5)$  centimètres cubes, puis on continue centimètre cube par centimètre cube, soit  $n'$  centimètres cubes. Dans le troisième on verse en une fois  $(n' - 1)$  centimètres cubes et l'on achève par  $0^{\text{cc}},2$ .

Si au contraire la teneur est connue d'une manière assez approchée, comme cela a lieu dans le contrôle d'une fabrication de produits identiques, on peut ne faire qu'un seul essai en ajoutant de suite 1 ou 2 centimètres cubes de moins que le nombre présumé et en continuant ensuite par  $0^{\text{cc}},2$  jusqu'à coloration rose.

La quantité de chlorure de zinc dissous dans le liquide n'a pas d'influence sur les résultats ; la liqueur primitive

peut donc renfermer sans inconvénient une proportion plus ou moins forte d'acide chlorhydrique libre.

A la place du chlorate de potassium, on peut employer le peroxyde de baryum ou l'eau oxygénée pour oxyder le fer. Quel que soit le procédé employé, il faudra toujours s'assurer que tout le fer est bien sous forme de perchlorure avant de passer à la précipitation par l'oxyde de zinc. Pour cela, on touche une goutte de solution étendue de prussiate rouge placée sur une plaque de porcelaine, avec une goutte de la solution acide ; il ne doit pas se produire de coloration bleue ou verte.

La méthode se prête à l'analyse de substances de différente nature. Pour les fers fondus, les variétés d'acier, les minerais et les scories qui, dans l'attaque par l'acide chlorhydrique laissent un résidu exempt de manganèse et inactif vis-à-vis du caméléon, on dissout 1 gramme de matière à l'aide de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, dans le vase d'Erlenmeyer de 1 litre où se fera le titrage, on ajoute 3 grammes de chlorate de potassium, on fait bouillir jusqu'à expulsion du chlore, puis on précipite par l'oxyde de zinc et l'on titre.

Quant aux minerais et scories qui ne remplissent pas ces conditions, on les attaque dans une capsule de porcelaine couverte d'un verre de montre, on ajoute le chlorate puis on évapore à siccité. Il n'est pas nécessaire ici de prendre autant de soin que lorsqu'il s'agit de séparer intégralement la silice ; il suffit que la silice gélatineuse devienne suffisamment grenue pour permettre une filtration rapide. Après l'évaporation, la masse est mise à digérer avec de l'acide chlorhydrique, reprise par l'eau et filtrée dans un Erlenmeyer de 1 litre, en ayant soin de laver la capsule et le résidu à l'eau chaude. Le résidu contenant encore du manganèse doit être désagrégé par fusion avec le mélange de carbonates de potassium et de sodium, puis on traite la masse fondue comme la matière

primitive. La première et la deuxième solution sont réunies et titrées ensemble.

Avec des substances comme les scories Thomas, qui renferment suffisamment de phosphore (ou d'arsenic) pour que l'acide phosphorique ou arsénique ne soit pas totalement précipité avec le fer, il faut ajouter avant la précipitation par l'oxyde de zinc, une quantité suffisante de fer exempt de manganèse pour obtenir la séparation complète.

Au sujet des métaux étrangers, on a fait les observations suivantes :

Le *cuivre* est totalement précipité par l'oxyde de zinc et n'a pas d'influence sur le titrage. Le *nickel* et le *plomb* conduisent à des résultats trop élevés lorsqu'ils existent en forte proportion ; il faut donc préalablement les éliminer. Le *cobalt* et le *chrome* augmentent aussi les résultats, même lorsqu'ils n'existent qu'en petite quantité.

Pour séparer le cobalt, le nickel et le plomb, on sur-sature la liqueur chlorhydrique avec de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque, on acidule de nouveau avec de l'acide chlorhydrique et l'on filtre. Les sulfures de plomb, de nickel et de cobalt sont ainsi séparés. Dans la liqueur filtrée, on chasse l'hydrogène sulfuré, on oxyde au chlorate, on fait bouillir, etc. La séparation du chrome s'effectue comme dans la méthode suivante, le précipité manganique lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique et, après ébullition, traité par l'oxyde de zinc et titré. Quant au *tungstène*, il reste dans le résidu insoluble à l'état d'acide tungstique.

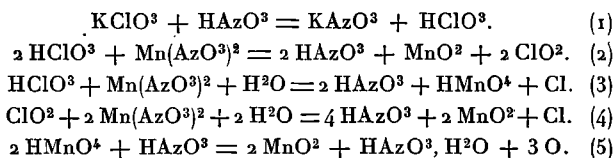
β. *Méthode au chlorate, d'après les travaux de Hampe et Ukena* (1).

*Principe.* — La solution est traitée à l'ébullition par le chlorate de potassium et l'acide azotique, ce qui pré-

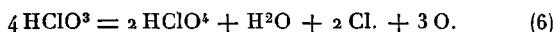
---

(1) *Monit. scient. de Quesneville*, 1885, p. 1046 et suiv. — *Stahl und Eisen*, 1891, p. 381.

cipite le manganèse sous forme de bioxyde en mélange avec une petite quantité d'oxyde de fer ; le précipité est impropre au dosage pondéral direct, mais la présence de l'oxyde de fer n'est pas gênante pour le dosage volumétrique. D'après Hampe, les réactions qui se produisent pendant cette précipitation sont les suivantes :

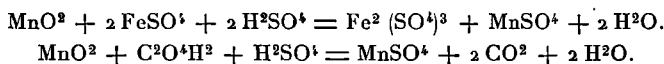


La réaction exprimée par l'équation (2) paraît jouer le rôle principal ; l'acide permanganique qui se forme d'une manière passagère suivant (3) semble aussi avoir une action importante. Accessoirement se produit encore la réaction.



Mais l'acide perchlorique ainsi formé ne prend aucune part à la précipitation.

Sur le précipité obtenu de cette manière, on fait ensuite agir du sulfate ferreux ou de l'acide oxalique en quantité connue et en excès, puis, après l'action terminée, on titre ce qui reste de ces réactifs par le permanganate de potassium. De la quantité de sulfate ferreux ou d'acide oxalique oxydé, on déduit le poids du manganèse métallique, d'après :



*Applications.* — La manière d'effectuer la dissolution varie avec la nature de la substance à analyser. Pour éviter des explosions dues à la formation de l'oxyde de chlore suivant (2), pour empêcher les projections et obtenir une précipitation régulière et totale, il faut aussi prendre certaines précautions.

Les attaques se font dans un ballon à fond plat ayant un demi-litre environ de capacité, avec un col long de 85 millimètres et large de 25 millimètres à peu près. Pour rendre les opérations plus faciles et plus rapides, on peut disposer de ces ballons en série sur des supports appropriés et conduire ainsi un assez grand nombre d'attaques à la fois. Il est recommandable d'opérer sous une hotte munie d'un bon tirage.

*Prescriptions pour les attaques et la précipitation du manganèse.* — 1° *Aciers.* — On en pèse 5 grammes pour les traiter dans le ballon par 70 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,20$ ) ; on verse d'abord à froid 20 centimètres cubes de l'acide, puis 10 centimètres cubes et l'on ajoute le reste lorsque la réaction est suffisamment calmée. Après cinq minutes, l'acier est à peu près dissous ; le liquide, qui ne renferme plus que des substances d'aspect mucilagineux, est encore abandonné quelques instants à la température ordinaire pour que les gaz puissent se dégager, puis mis à bouillir avec précaution sur une petite flamme jusqu'à ce que la liqueur soit tout à fait limpide. Dès que ce résultat est atteint, il faut immédiatement enlever le ballon du feu pour éviter que le liquide ne se concentre plus qu'il n'est nécessaire, ce qui ne laisserait plus assez d'acide pour la précipitation ultérieure. Après avoir laissé refroidir un peu, on introduit dans la liqueur encore chaude et à travers un entonnoir à large tube, 11 grammes de chlorate de potassium. Le ballon est ensuite replacé sur le feu, et son contenu est bouilli pendant vingt-cinq minutes environ sur une flamme pas trop grande. Il est absolument nécessaire d'éviter une concentration trop rapide qui causerait la formation d'un précipité de peroxyde de manganèse gélatineux et difficilement soluble. Si l'on a bien opéré, il reste après vingt-cinq minutes d'ébullition environ 40 centimètres



cubes de liquide et les gaz chlorés ont totalement disparu.

Dans le cas où l'acier renferme moins de 0,2 p. 100 de manganèse, il faut en prendre 10 grammes avec 130 centimètres cubes d'acide. L'attaque à froid dure alors dix minutes et la dissolution des matières gélatineuses demande trois ou quatre minutes. Quant à l'ébullition après l'addition des 11 grammes de chlorate, elle exige environ une heure.

2° *Ferromanganèses.* — On dissout 0<sup>gr</sup>,3 du métal dans 70 centimètres cubes d'acide azotique ajouté en une fois. Le ballon est placé sur une flamme modérée ; la substance est totalement dissoute après dix minutes. Après avoir laissé refroidir un peu, on introduit à travers l'entonnoir, 11 grammes de chlorate et l'on fait bouillir en concentrant autant que possible. Une forte concentration est ici nécessaire, car autrement le manganèse ne se précipiterait pas en totalité. Il faut veiller à ce que la flamme ne vacille pas, car si une partie du précipité se dépose par suite d'un arrêt, même léger, dans l'ébullition, il se produit aussitôt des soubresauts. L'ébullition doit être tranquille et le précipité de couleur noire.

3° *Fontes Spiegel. Fontes Thomas.* — Pour les premières, on prend 0<sup>gr</sup>5, et pour les secondes, 1 gramme. La quantité d'acide à employer est de 70 centimètres cubes qui sont versés en une seule fois. Le métal est dissous en dix à treize minutes avec l'aide d'une ébullition modérée et la précipitation dure quarante minutes après l'addition du chlorate. Ici également il est utile de concentrer fortement, le précipité n'en est pas moins beau.

4° *Fontes de moulage.* — Il faut ici quelques précautions spéciales afin que le graphite ne se trouve pas en contact avec le mélange oxydant. On attaque 2 grammes du métal dans un gobelet de 300 centimètres cubes de capacité à l'aide de 50 centimètres cubes d'acide azotique

( $d = 1,20$ ) ; après dissolution, le liquide est concentré à 25 centimètres cubes, puis on fait couler avec précaution 100 centimètres cubes d'eau chaude le long des parois du vase; de façon que la liqueur soit limpide au-dessus du dépôt. On filtre immédiatement dans le ballon à fond plat de 500 centimètres cubes, en employant un bon double filtre et en ayant soin de ne pas soulever le résidu ; ce dernier est seulement mis sur le filtre lorsque tout le liquide a passé. Le gobelet est enfin rincé et l'eau de lavage est versée sur le filtre que l'on achève de laver avec le moins d'eau possible. La liqueur filtrée est maintenant concentrée à 40 centimètres cubes sur une bonne flamme, puis oxydée par l'addition de 11 grammes de chlorate de potassium, comme cela est indiqué précédemment pour les autres essais.

5° *Minerais*. — On en attaque 5 grammes par l'acide chlorhydrique, on filtre dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, puis on désagrège le résidu par fusion avec les carbonates alcalins. Après reprise de la masse fondue, le liquide filtré est ajouté au précédent, puis on complète jusqu'au trait.

100 centimètres cubes de cette solution sont évaporés à sec dans une capsule de porcelaine, le résidu est repris par de l'acide azotique et transvasé dans le ballon habituel. La capsule doit être rincée principalement avec de l'acide azotique ( $d = 1,20$ ) puis avec très peu d'eau, pour éviter la formation d'acide permanganique. Après concentration suffisante, on ajoute le chlorate et l'on procède à l'oxydation comme toujours.

Pour les *manganèses* peu siliceux, on peut dissoudre directement 0<sup>gr</sup>,3 du minerai dans l'acide azotique, en ajoutant, suivant l'indication de Hampe, quelques cristaux d'acide oxalique, dont un excès n'est même pas nuisible dans la suite ; puis on achève comme pour les ferromanganèses.

*Suite des opérations.* — Après l'oxydation, il faut étendre le produit de l'attaque avec environ 250 centimètres cubes d'eau froide que l'on fait couler le long du col du ballon incliné à 45°. Le précipité se trouve sur la paroi du fond et tout le liquide est par-dessus. La solution est d'abord passée tout entière sur un double filtre (Schleicher et Schül, n° 589), puis après on y fait tomber le précipité. Faute de ces précautions, le liquide passe facilement trouble, à cause de la finesse du dépôt. On rince le ballon en y laissant les particules de bioxyde de manganèse attachées aux parois et on lave 4 fois le précipité. (Il faudra toujours s'assurer que la liqueur filtrée ne renferme plus de manganèse, en faisant bouillir avec de l'acide azotique et du chlorate de potassium jusqu'à forte concentration. En reprenant par de l'eau après que le chlorate a cristallisé, il ne devra pas y avoir de coloration rose avec les aciers et les fontes Thomas. Quand on opère sur des ferromanganèses, il y a généralement une teinte rosée qui est négligeable si elle est faible, mais en aucun cas, il ne doit se précipiter la moindre parcelle de bioxyde. Pour essayer le liquide filtré, Ledebur recommande aussi d'en faire bouillir quelques centimètres cubes avec de l'acide azotique et du bioxyde de plomb, puis de filtrer sur un petit filtre à amiante préalablement calciné. Une coloration rose plus ou moins intense indiquera également la présence d'un reste de manganèse.)

Après s'être assuré que la liqueur filtrée ne contient plus de manganèse, on remplit une burette graduée avec une solution titrée de sulfate double de fer et d'ammoniaque et l'on en verse d'abord 10 centimètres cubes dans le ballon où l'oxydation s'est faite, pour dissoudre les particules de bioxyde de manganèse restées adhérentes aux parois ; au cas où la solution ne se ferait pas à froid, il suffirait de chauffer un peu. L'entonnoir contenant le précipité est ensuite placé au-dessus du ballon et, après

avoir percé le filtre avec une baguette de verre effilé, on chasse le précipité aussi complètement que possible avec la fiole à jet. On imbibe enfin le filtre avec de la solution de fer que l'on fait tomber goutte à goutte de la burette. Le filtre devient ainsi parfaitement blanc et il suffit d'en achever le lavage avec de l'eau qui tombe aussi dans le ballon. On verse ensuite dans celui-ci du sulfate ferreux titré en quantité suffisante pour dissoudre tout le précipité, en ayant soin toutefois de n'en pas mettre un trop grand excès.

Après avoir noté le volume total de la solution de fer successivement employé, on ajoute au liquide un peu d'acide sulfurique au  $\frac{1}{3}$  et l'on titre l'excès de sel ferreux avec une liqueur correspondante de caméléon.

*Préparation de la liqueur titrée de sulfate ferreux.* — Elle renferme environ 14<sup>gr</sup>,3 de sulfate double de fer et d'ammoniaque avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré par litre. Le mieux est de fixer directement le titre exact de cette liqueur. On pèse à cet effet 0<sup>gr</sup>,1 de permanganate chimiquement pur que l'on introduit dans un ballon de un demi-litre avec 60 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,2$ ); on chauffe doucement, puis on ajoute quelques cristaux d'acide oxalique, jusqu'à décoloration. Le liquide incolore est ensuite chauffé à l'ébullition, additionné de 11 grammes de chlorate de potassium et traité comme l'essai d'un métal.

Sachant que 0,1 de permanganate renferme 0<sup>gr</sup>,0348 de manganèse métallique, il est facile d'établir le titre de la liqueur de fer.

Pour réduire et déterminer la quantité de bioxyde de manganèse précipité, on peut aussi faire usage d'une solution titrée d'acide oxalique (11<sup>gr</sup>,5 d'acide cristallisé par litre) dont 1 cc = 0<sup>gr</sup>,005 de manganèse métallique. Dans ce cas, le caméléon correspondant est à 5<sup>gr</sup>,75 par

litre. Le titrage final s'effectue, comme à l'ordinaire, en présence d'acide sulfurique et vers 70°.

*Remarque.* — D'après Ilampe, la liqueur ne doit pas contenir d'acide chlorhydrique, ni d'acide sulfurique en quantité notable; il est d'ailleurs possible de faire disparaître les inconvénients dus à la présence de ce dernier, en le précipitant par du nitrate de baryum.

Le cuivre, le nickel et l'étain ne produisent pas d'inconvénients.

Le cobalt, le plomb et le bismuth peuvent conduire à des résultats trop forts, s'ils existent en grande quantité, par suite de la formation de peroxydes précipitables avec celui de manganèse. Dans ce cas, il faut dissoudre le précipité lavé dans un mélange d'acides azotique et oxalique et reprécipiter une seconde fois par le chlorate.

**4° Méthode colorimétrique.** — *Procédé de M. Osmond.* Cette méthode repose sur le principe suivant : si dans une dissolution azotique de chlorure manganéux on ajoute du *métaphosphate de sodium* en excès, de façon à dissoudre le précipité qui se forme d'abord, et si l'on agite à froid avec du bioxyde de plomb, le métaphosphate manganéux se change en métaphosphate manganique, qui donne à la liqueur une coloration rose proportionnelle à la teneur en manganèse. Dans les mêmes conditions, les chlorures de fer donnent une solution incolore.

Pour les dosages, il faut commencer par préparer une série de *types* dont chacun renferme une quantité connue de manganèse. L'échelle indiquée par l'auteur correspond aux teneurs p. 100 de 0<sup>sr</sup>,1 — 0,2 — 0,3 — 0,4 — 0,5 — 0,6 — 0,7 — 0,8 — 0,9 — 1,00 — 1,20 — 1,40 — 1,60 — 1,80 et 2,00, en attaquant un quart de gramme de matière, le volume du liquide étant de 50 centimètres cubes et l'examen se faisant sous une épaisseur de 40 millimètres.

Pour faire ces types, on attaque 0<sup>sr</sup>,0694 d'oxyde rouge

de manganèse (ou une quantité équivalente d'un autre sel de manganèse pur correspondant à 0,05 de métal), par un peu d'acide chlorhydrique, puis on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide ; on reprend par environ 10 centimètres cubes d'acide azotique ( $d = 1,2$ ) et on ajoute 100 centimètres cubes d'une solution de métaphosphate de sodium à 10 p. 100 de sel fondu. On agite ensuite à plusieurs reprises avec 15 grammes environ de bioxyde de plomb, jusqu'à ce que la coloration soit bien développée ; on étend alors à 500 centimètres cubes et l'on filtre. Chaque centimètre cube de cette liqueur contient 0<sup>mg</sup>, 1 de manganèse et l'on peut faire les types nécessaires par des dilutions convenables avec de l'eau, ainsi que l'indique le tableau suivant :

Liqueur rose à 0mg, 1 de Mn par cc.	Eau ajoutée.	Quantité absolue de Mn dans 50 cc.	Teneur p. 100 en Mn, dans essai de 1/4 de gr. dans 50 cc.
50	0	5 mg.	2
45	5	4,5	1,80
40	10	4	1,60
35	15	3,5	1,40
30	20	3	1,20
25	25	2,5	1
22,5	27,5	2,25	0,90
20	30	2	0,80
17,5	32,5	1,75	0,70
15	35	1,50	0,60
12,5	37,5	1,25	0,50
10	40	1	0,40
7,5	42,5	0,75	0,30
5	45	0,50	0,20
2,5	47,5	0,25	0,10

Les types ainsi obtenus se conservent bien pendant une quinzaine de jours sans altération sensible. Comme vases de comparaison, on emploie des verres de Bohême de 70 millimètres de hauteur exactement calibrés.

*Exécution d'un dosage.* — On attaque 0<sup>gr</sup>,250 d'acier ou de fonte en copeaux ou en poudre par la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique, pour éliminer le carbone combiné et transformer les métaux en chlorures ; la petite quantité d'acide chlorhydrique ainsi introduite et mise ultérieurement en liberté, facilite la réduction du bioxyde de plomb et la suroxydation du manganèse. La solution est ensuite évaporée à sec, autant que possible, sans dépasser 100°, pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique, le résidu est repris par 3 à 4 centimètres cubes d'acide azotique ( $d=1,2$ ) et additionné de 30 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 de métaphosphate de sodium. Ce réactif doit être versé d'un seul coup pour éviter la précipitation de métaphosphate de fer assez difficile à redissoudre dans un excès de précipitant. Au liquide placé dans un ballon jaugé de 50 centimètres cubes, on ajoute maintenant par petites portions 2 ou 3 grammes de bioxyde de plomb en agitant chaque fois, jusqu'à ce que l'on sente nettement l'odeur du chlore. On étend alors à 50 centimètres cubes, on mélange et l'on filtre, sans laver, sur un double filtre plié en quatre assez grand pour contenir la totalité du liquide. Ce qui passe est reçu dans un des vases de Bohême calibrés et il ne reste plus qu'à chercher le numéro de l'échelle offrant la teinte la plus voisine.

La liqueur filtrée rose est fréquemment un peu nuancée en jaune par suite de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de plomb ; cette coloration disparaît en grande partie par un repos de quelques heures si la réaction n'a pas été trop prolongée ; cependant, il reste souvent une légère altération de la nuance qui gêne un

peu la comparaison avec les types. Avec de l'habitude, on arrive à surmonter cette difficulté.

Pour un minéral ou pour toute autre substance attaquable par l'acide chlorhydrique, on peut procéder de la même manière ; pour les silicates, on fait une fusion préalable au carbonate de sodium ; l'alumine, la chaux, la magnésie et les autres corps usuels ne gênent en rien la réaction.

Pour les matières à trop faible teneur en manganèse, on peut peser un demi-gramme au lieu de un quart de gramme et opérer, toutes choses égales d'ailleurs, avec une solution à 20 p. 100 de métaphosphate. La teneur indiquée par le type est alors à diviser par 2.

D'après M. Osmond, la méthode est applicable aux produits de la métallurgie du fer jusqu'à la teneur de 4 p. 100 de manganèse, avec une erreur qui ne dépasse pas celle de la prise d'essai ; l'erreur de lecture est d'environ 1/60 pour un observateur bien exercé.

#### DOSAGE DE L'ALUMINIUM

*Recherche et dosage de très petites quantités d'aluminium dans les fontes et les aciers.* — Suivant les méthodes indiquées dans ce but, on précipite l'alumine à l'état de phosphate après avoir réduit le fer au minimum par l'hyposulfite de sodium. On trouvera dans le *Moniteur scientifique du Dr Quesneville*, 1890, p. 1165, la manière d'opérer indiquée par John E. Stead ; voici le procédé un peu plus simple tel qu'il est décrit par M. A. Carnot (1).

On attaque 10 grammes, par exemple, de métal par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine. Il faut éviter autant que possible l'emploi de vases, en verre ou

(1) *Comptes rendus*, 1890, t. III, p. 914, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1891, t. V, p. 139.



en porcelaine qui pourraient introduire de l'alumine dans les liqueurs. Lorsque la solution est opérée, on étend d'eau et l'on filtre dans une fiole d'Erlenmeyer en lavant plusieurs fois le résidu par décantation. Ces opérations doivent être faites en évitant que le liquide ne puisse se peroxyder à l'air.

Après avoir neutralisé en majeure partie l'acide libre par de l'ammoniaque, puis par du carbonate de sodium, on ajoute de l'hyposulfite de sodium. Lorsque la coloration violette a entièrement disparu et qu'il ne reste plus de sel ferrique dans la dissolution devenue complètement incolore, on y verse 2 à 3 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de sodium et 20 centimètres cubes d'une solution d'acétate de sodium; on porte alors à l'ébullition que l'on maintient pendant trois quarts d'heure environ, aussi longtemps que l'on perçoit la moindre odeur d'acide sulfureux. Il se fait un précipité, ordinairement peu volumineux, de *phosphate d'alumine* mêlé de soufre, d'un peu de silice et de phosphate ferrique. Ce précipité est reçu sur un filtre et lavé avec un peu d'eau bouillante, puis l'entonnoir est placé au-dessus d'une capsule de platine et traité à chaud par 10 ou 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu d'eau.

Cette solution est évaporée à sec et le résidu maintenu à 100° pendant une heure afin de rendre la silice insoluble. On reprend alors par un peu d'acide chlorhydrique étendu, en chauffant pour redissoudre le phosphate d'aluminium et celui de fer, on filtre pour séparer la silice, on étend de 100 centimètres cubes d'eau froide et l'on reprécipite le phosphate d'aluminium en neutralisant d'abord presque complètement l'acide par le carbonate de sodium, puis en ajoutant de l'hyposulfite à froid et, plus tard, en versant la solution faite d'avance de 2 grammes d'acétate et de 2 grammes d'hyposulfite de sodium. Après avoir fait bouillir pendant une demi-heure,

on recueille le précipité sur un filtre en papier ne laissant pas de cendres. La silice et le peu de fer qui étaient restés dans le premier précipité sont ainsi complètement éliminés du second ; celui-ci, après lavage à l'eau bouillante, est séché, calciné et pesé. Le phosphate obtenu  $\text{Al}^2(\text{PO}^4)^2$  renferme 22,45 p. 100 d'aluminium.

*Analyse des ferro-aluminiums.*—1<sup>o</sup> Méthode employée au Creusot. — Suivant la teneur en aluminium, on opère sur 0<sup>gr</sup>,2, 0<sup>gr</sup>,5 ou 1 gramme que l'on attaque par l'eau régale. Après évaporation pour rendre la silice insoluble, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, puis on lave le résidu à l'eau chaude.

La silice pouvant retenir de l'alumine, il faut la fondre avec du carbonate de sodium, reprendre par l'eau et rendre de nouveau la silice insoluble ; on peut ainsi la peser à l'état de pureté. Les deux liquides séparés de la silice sont réunis ; on les porte à l'ébullition, puis on ajoute de l'ammoniaque en léger excès. Après avoir fait bouillir encore quatre à cinq minutes, on filtre et on lave à l'eau chaude, on sèche ensuite et pèse le précipité calciné longtemps à haute température. Ce précipité est formé de :  $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{MnO} + \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{P}^2\text{O}^5$ .

Pour déterminer l'alumine, on place le mélange dans une nacelle de platine que l'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine, en faisant passer un courant lent et régulier d'acide chlorhydrique sec. Les oxydes de fer et de manganèse se volatilisent et il ne reste que l'alumine avec l'acide phosphorique dont on prend le poids. Connaissant la quantité de ce dernier par un dosage spécial, on trouve l'alumine par différence.

Le fer de ces alliages se dose en attaquant un certain poids de matière par l'acide chlorhydrique ; dans la solution le fer est réduit par le zinc (voir page 115) et titré par le caméléon ou le bichromate de potassium.

Les dosages des autres éléments s'obtiennent par les méthodes employées pour les fontes et les aciers ordinaires.

2° *Méthode de Ziegler* (1). — Pour les ferro-aluminiums à 10 p. 100 que l'on rencontre habituellement, il suffit d'employer pour l'analyse 0<sup>gr</sup>,5 à 1 gramme de matière finement pulvérisée et tamisée. Le métal pesé est introduit dans un grand creuset de platine rempli à moitié environ de bisulfate de sodium pur préalablement fondu et grossièrement pulvérisé, puis le tout est chauffé. Après une heure de fusion à basse température, on augmente le feu et bientôt tout est dissous à l'exception de la silice formée. Lorsque le creuset est refroidi, on le place avec son couvercle dans un gobelet, pour dissoudre son contenu dans l'eau bouillante.

La silice reste seule insoluble ; on la pèse après l'avoir recueillie sur un filtre et lavée avec de l'eau aiguisée à 1 p. 100 d'acide chlorhydrique. Après la pesée, il faut essayer sa pureté en la traitant par de l'acide fluorhydrique et ensuite par l'acide sulfurique ; s'il reste un résidu appréciable, on l'attaquera encore une fois par le bisulfate et l'on ajoutera la nouvelle solution à la portion principale.

La solution aqueuse de la matière fondue est réduite d'une manière quelconque ; le mieux par le procédé de Reinhardt, au moyen de l'hypophosphite de sodium (10 centimètres cubes d'une solution de 1 partie de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans 2 parties d'eau). On précipite ensuite l'alumine par un léger excès d'oxyde de zinc délayé dans l'eau ; on sépare par filtration la liqueur qui renferme le sel ferreux, et, après avoir dissous le précipité dans un peu d'acide chlorhydrique, on recommence la précipitation de

---

(1) *Monit. scient. du Dr Quesneville*, 1890, p. 1167.

la même manière. Le mélange d'alumine et d'oxyde de zinc obtenu la seconde fois est repris par l'acide chlorhydrique, puis on précipite l'alumine deux fois par l'ammoniaque. Malgré ces précautions, l'alumine ainsi obtenue renferme souvent encore de notables quantités de peroxyde de fer et d'oxyde de zinc, surtout si l'ammoniaque employée à la précipitation était fortement carbonatée. On purifie cette alumine, après l'avoir calcinée, par une fusion prolongée avec un mélange de carbonates de sodium et de potassium. Pour obtenir ensuite l'alumine pure, il est avantageux d'en précipiter la plus grande partie, dans la solution alcaline, par un courant d'acide carbonique, afin de se débarrasser de la majeure partie des alcalis; la liqueur filtrée est ensuite acidifiée par de l'acide chlorhydrique et précipitée par l'ammoniaque, car le gaz carbonique ne précipite pas facilement toute l'alumine. Les deux précipités sont encore redissous dans l'acide chlorhydrique sur les filtres et, dans les solutions réunies qui doivent ne plus contenir de silice, on précipite enfin l'alumine par l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque.

Dans cette dernière précipitation, il peut se faire que la solution renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque répande une forte odeur ammoniacale lorsqu'elle a été chauffée pendant un certain temps et présente cependant une réaction acide par suite de la décomposition du sel ammoniacal. Ziegler ajoute pour cela à toute la solution et avant la précipitation, quelques gouttes d'une solution pure et filtrée de tournesol, puis fait bouillir dans une capsule de porcelaine, sans s'inquiéter de l'odeur, jusqu'à ce que l'alumine, qui est d'abord d'un bleu pur, commence à prendre une pointe de violet. On évite ainsi de redissoudre une partie du précipité, soit par un excès d'ammoniaque, soit par mise en liberté d'acide chlorhydrique, et la séparation est complète. On étend ensuite

d'eau bouillante, on laisse déposer et, après avoir décanté plusieurs fois, on filtre.

Les *aciers* qui renferment de l'aluminium peuvent aussi être analysés de la même manière ; seulement il faut en prendre de 5 à 10 grammes pour une opération. Comme les copeaux d'acier sont difficilement attaqués par le bisulfate de sodium fondu, on peut aussi dissoudre l'acier dans l'acide chlorhydrique, séparer la silice en évaporant à siccité, reprendre par l'acide chlorhydrique étendu et traiter la liqueur filtrée comme la solution du produit de la fusion au bisulfate. Le ferro-aluminium se dissout également dans l'acide chlorhydrique.

#### DOSAGE DU NICKEL

*Dans les fontes et les aciers* (Creusot). — Suivant la teneur, on attaque 0<sup>gr</sup>,5, 1 gramme ou 2 grammes par une quantité suffisante d'eau régale. Après dissolution, la liqueur est bouillie pendant cinq minutes pour bien peroxyder le fer, puis étendue à 400 centimètres cubes environ. On ajoute ensuite du chlorhydrate d'ammoniaque, vingt-cinq à trente fois le poids du nickel présumé, on sursature avec de l'ammoniaque et l'on fait bouillir pendant dix à quinze minutes. Après repos suffisant, le précipité de peroxyde de fer impur qui s'est formé, est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chaude. Le liquide filtré est mis de côté avec l'eau de lavage.

Le peroxyde de fer recueilli contenant généralement du nickel, on le redissout sur le filtre par un peu d'acide chlorhydrique chaud, on lave le filtre à l'eau chaude et l'on recommence la précipitation du fer dans les mêmes conditions que ci-dessus. Si la nouvelle liqueur filtrée est encore colorée, il est même nécessaire de faire une troisième séparation.

On réunit maintenant dans un même vase toutes les li-

queurs renfermant du nickel, pour précipiter celui-ci par le sulfhydrate d'ammoniaque, après quoi l'on rend la liqueur faiblement acide avec de l'acide chlorhydrique. Au moins deux heures après la précipitation, on recueille le sulfure de nickel sur un filtre, on le lave avec de l'eau, on le sèche et on le calcine lentement dans une petite capsule de porcelaine placée dans un moufle. Il faut avoir soin de ne chauffer au début qu'à une faible température, de manière à décomposer le sulfure sans le fondre. Comme l'oxyde ainsi obtenu peut renfermer du sulfate, on le redissout dans un peu d'eau régale et, après addition d'eau, on précipite par la potasse en léger excès, on fait bouillir pendant cinq minutes, puis le précipité vert est filtré, séché, calciné et pesé. Le poids d'oxyde multiplié par 0,7866, donne le poids du nickel métallique.

*Remarque.* — Pour s'assurer que l'oxyde ne renferme ni silice, ni alumine, on le place dans une nacelle en porcelaine que l'on chauffe dans un courant d'acide chlorhydrique. Le chlorure de nickel se volatilise; s'il y a un résidu, on le pèse pour le déduire du poids total.

S'il était nécessaire d'avoir un dosage absolument rigoureux, on pourrait aussi suivre les prescriptions données par Frésenius en pareil cas (1), car outre la silice et l'alumine, l'oxyde de nickel peut retenir de la potasse, des chlorures, etc. L'oxyde est placé dans un creuset en porcelaine où il est chauffé dans un courant d'hydrogène jusqu'à réduction complète. Après refroidissement dans le courant gazeux, le métal est pesé, puis traité dans le creuset même par de l'eau bouillante. Si cette eau bleuit le tournesol, ou présente la réaction du chlore ou de l'acide sulfurique, il faut épuiser le nickel par l'eau chaude, le réchauffer dans le courant d'hydrogène et le peser de nou-

---

(1) *Zeits. für Anal. Chem.*, t. XII, p. 72.

veau. On dissout ensuite dans un peu d'acide azotique. S'il reste de la silice, on la recueille sur un petit filtre. La solution azotique est presque neutralisée avec de l'ammoniaque, additionnée d'un excès de carbonate d'ammoniaque et chauffée ensuite doucement pendant un certain temps. On recueille le petit précipité d'alumine et de peroxyde de fer qui peut se former, on le redissout dans un peu d'acide chlorhydrique et on le reprécipite une seconde fois de la même manière par le carbonate d'ammoniaque. Les deux filtres contenant l'un la silice, l'autre l'alumine et l'oxyde de fer sont ensuite réunis et incinérés dans le même creuset, puis le résidu est chauffé dans le courant d'hydrogène et pesé. En retranchant ce poids de celui du nickel lavé à l'eau chaude, on a le poids réel du nickel pur.

#### DOSAGE DU CUIVRE

Il n'est pas possible, pour ces dosages, d'attaquer le métal simplement par l'acide chlorhydrique seul, car il reste souvent une forte proportion de cuivre dans le résidu ; il faudra donc toujours avoir recours à des moyens plus énergiques, quel que soit d'ailleurs le mode de dosage choisi.

##### A. — *Procédés de dosage par pesées.*

1° On peut utiliser le produit de l'attaque obtenu par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, en vue du dosage du soufre (page 241), ou à défaut, faire une attaque spéciale par cette méthode (Creusot).

Après la séparation du sulfate de baryum, on ajoute à la liqueur 8 à 10 grammes de sulfite de sodium pour réduire le peroxyde de fer et l'on fait bouillir jusqu'à ce que l'on ne sente plus l'odeur d'acide sulfureux. On sépare le nouveau sulfate de baryum formé pendant ce

traitement, puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. — Le précipité de sulfure de cuivre impur est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, séché et enfin calciné dans une petite capsule de porcelaine. — On reprend ensuite le résidu de la calcination par quelques centimètres cubes d'eau régale azotique, on évapore presque à sec et, après avoir ajouté un peu d'eau, on précipite par un excès d'ammoniaque pour se débarrasser d'un peu de peroxyde de fer. Dans la liqueur filtrée, on précipite le cuivre à l'état de sulfure par le moins possible de sulfhydrate d'ammoniaque, ou mieux par un courant d'hydrogène sulfuré, après avoir acidulé avec un peu d'acide chlorhydrique.

Le précipité recueilli et séché est ensuite transformé en oxyde par calcination.

On peut aussi chauffer le sulfure dans un courant d'hydrogène, en le plaçant dans un creuset de porcelaine où on le mélange au préalable avec un peu de soufre en poudre, de manière à obtenir le sulfure  $\text{Cu}^2\text{S}$ . (Méth. de Henri Rose.)

2° *Procédé de A. von Reis* (1). — Dans un gobelet de 800 à 900 centimètres cubes recouvert d'un verre de montre, on place 10 grammes exactement pesés du métal, 50 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Après que la première réaction tumultueuse est terminée on abandonne le vase dans un endroit chaud jusqu'à dissolution complète, soit quinze minutes environ pour les ferromanganèses et les spiegel et une heure pour les fontes ordinaires. Lorsque la dissolution est achevée, le liquide est additionné de 30 centimètres cubes d'eau oxygénée, puis chauffé pendant une dizaine

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1891, p. 238.



de minutes pour détruire l'excès de ce réactif. On ajoute ensuite à peu près 5 grammes d'hypophosphite de sodium et l'on chauffe de nouveau à l'ébullition. — Après quelques minutes, on étend à 600 ou 700 centimètres cubes avec de l'eau chaude et l'on verse dans le liquide 10 centimètres cubes de sulfocarbonate d'ammonium en agitant pendant quelque temps.

Lorsque le précipité brun qui s'est formé est déposé, on le recueille et on le lave d'abord 10 fois avec un liquide comprenant pour 1 litre d'eau : 10 centimètres cubes de sulfocarbonate et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, puis on achève par 3 lavages à l'eau pure pour déplacer ce liquide acide. — Le filtre humide est ensuite placé dans un creuset de porcelaine et chauffé avec précaution; quand il est brûlé on chauffe encore cinq minutes au rouge faible. Il faut avoir soin de ne pas chauffer trop fort, afin d'éviter que l'oxyde de cuivre ne se combine avec la couverture du creuset.

### B. — *Méthodes colorimétriques.*

1° Méthode analogue au procédé primitif de Eggertz pour doser le carbone dans les aciers (Creusot).

On dissout d'abord 0<sup>gr</sup>,50 de cuivre pur dans de l'acide azotique, on ajoute à la solution 150 centimètres cubes d'ammoniaque et l'on dilue le liquide bleu de manière à faire exactement un litre.

Pour essayer un métal, on en dissout de 5 à 10 grammes, suivant la teneur présumée en cuivre, par de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique; on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, puis on reprend par un peu d'acide chlorhydrique auquel on ajoute un peu d'eau et l'on filtre. — La liqueur claire est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré; le préci

pité recueilli sur un filtre est lavé avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, séché et légèrement calciné dans une capsule en porcelaine. Le résidu est ensuite dissous dans l'eau régale azotique dont on chasse l'excès par évaporation ; on reprend par une goutte d'acide chlorhydrique et un peu d'eau, puis on ajoute un excès d'ammoniaque. Ordinairement, il se précipite un peu de peroxyde de fer qu'il faut encore séparer par un filtre. Le liquide bleu filtré et aussi peu étendu que possible est mis dans un tube Eggertz (page 211) ou dans un petit vase de Bohême.

Dans un autre tube ou dans un vase exactement semblable, on introduit un volume connu de la liqueur type et, par des additions d'eau convenablement faites, on amène les deux liquides à l'égalité de teinte sous la même épaisseur. — Connaissant alors le poids du cuivre contenu dans le type et les volumes respectifs des deux solutions à teintes égalisées, il est facile de calculer la teneur en cuivre cherchée en admettant, qu'à teinte égale, les quantités de cuivre sont proportionnelles aux volumes.

2° D'après une autre manière d'opérer (Fourchambault), on attaque 2 grammes du métal par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu. L'effervescence terminée, on filtre et l'on reprend le résidu par quelques gouttes d'acide azotique, dans une capsule en porcelaine. — Les deux liquides étendus d'eau sont réunis pour y précipiter le cuivre par un courant d'hydrogène sulfuré. Après dépôt, le précipité est recueilli, lavé et séché, puis calciné pour brûler le filtre et chasser le soufre. On dissout ensuite le résidu dans quelques gouttes d'acide azotique, on étend d'eau et on ajoute de l'ammoniaque pour obtenir de l'eau céleste.

Pour déterminer la quantité de cuivre, on compare la couleur du liquide, amené à un volume connu, avec celle d'une dissolution ammoniacale renfermant une quantité

connue de cuivre, en se servant pour cela du colorimètre de Duboscq ou d'un autre appareil du même genre.

## ANALYSE DES MÉTAUX CHROMÉS

Parmi les alliages du fer contenant du chrome, on ne peut attaquer à l'aide des acides que ceux qui ne renferment qu'une faible quantité de ce dernier métal.

Certains de ces produits sont presque inattaquables par ces réactifs, ou laissent un résidu insoluble retenant une proportion plus ou moins forte de chrome. — Le chlorure de cuivre et d'ammonium est également sans action sensible dans ces cas, et il est par suite nécessaire d'employer des moyens plus énergiques (1). Nous distinguerons donc les deux cas qui peuvent se présenter.

A. — *Dosage du chrome dans les métaux attaquables par les acides.*

(Fers ou aciers principalement.)

1<sup>o</sup> *Procédé de A. Blair.* — Séparation du chrome par BaCO<sup>3</sup> (2).

Dans un ballon d'un demi-litre, on met 5 grammes de copeaux de fer ou d'acier avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré étendu de 3 à 4 fois son volume d'eau et, pour éviter la peroxydation du fer, on ferme le ballon avec un bouchon de caoutchouc portant une soupape s'ouvrant de dedans en dehors, ou muni de la fermeture hydraulique décrite page 115; on peut également faire traverser le ballon par un courant d'acide carbonique. — Lorsque tout le fer est dissous, on place

(1) Rud. Schœffel, *Ber. der deutsche chem. Gesell.*, t. XII, p. 1865. — Ziegler, *Mon. scient. du D<sup>r</sup> Quesneville*. 1890, p. 600.

(2) *Zeit. fur anal. Chem.*, t. XX, p. 138. — Frésenius, *Anal. quant.*, éd. 1885, p. 954.

sur le ballon un bouchon plein, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau pour remplir le ballon aux trois quarts environ, puis ensuite, en soulevant de temps en temps le bouchon, on fait tomber dans le ballon du carbonate de baryum pur et autant que possible fraîchement précipité, par petites portions et jusqu'à léger excès. Le ballon est après cela plusieurs fois secoué, débouché de temps en temps pour que l'acide carbonique dégagé puisse s'échapper et enfin abandonné pendant douze heures.

On filtre ensuite aussi rapidement que possible, puis on lave plusieurs fois avec de l'eau froide le résidu dans lequel se trouve tout le chrome à l'état de sesquioxyde. Ce résidu est ensuite repris par l'acide chlorhydrique et dans la solution étendue et bouillante, on ajoute de l'ammoniaque en faible excès, ce qui précipite l'oxyde de chrome avec un peu d'oxyde de fer. — On recueille ce mélange sur un filtre, on le lave bien avec de l'eau chaude et, après dessiccation, on le fond dans un creuset de platine avec un mélange de 3 grammes de carbonate de sodium avec 0,5 de salpêtre ou mieux de chlorate de potassium. La masse fondue froide est épuisée par l'eau chaude, le peroxyde de fer insoluble est séparé par filtration et le liquide jaune additionné d'acide chlorhydrique et d'un peu d'alcool, est évaporé à sec. Pour séparer la silice, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, puis dans le nouveau liquide filtré on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Ce précipité peut alors être séché et pesé.

Lorsque l'oxyde de chrome pesé renferme de l'alumine, il faut doser celle-ci et la retrancher du poids total.

2° *Procédé de J. O. Arnold* (1). — Suivant la teneur présumée du fer ou de l'acier, on en prend de 1 à 5 grammes

---

(1) *Chem. News.*, t. XLII, p. 285. — *Post. Trad.* Gautier, p. 229.

que l'on traite à chaud par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète; on évapore ensuite complètement et doucement à sec dans une capsule de porcelaine. Au moyen d'une spatule en platine on détache les chlorures, on lave la capsule avec un peu d'acide chlorhydrique qu'on évapore ensuite dans un creuset de platine; on ajoute au résidu de cette évaporation les chlorures détachés précédemment et on broie le tout dans le creuset avec un petit pilon en verre. On fond ensuite avec une partie de carbonate de sodium sec et une partie de salpêtre. On reprend par 80 centimètres cubes d'eau bouillante et on additionne la solution de 3 ou 4 gouttes d'alcool. Lorsque les oxydes de fer et de manganèse sont déposés, on filtre et on lave par décantation en évitant de mettre de l'oxyde de fer sur le filtre. On traite le liquide filtré contenant le chrome et le silicium par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on ajoute alors de l'ammoniaque et l'on chauffe presque jusqu'à l'ébullition. Le précipité formé renferme l'oxyde de chrome et la silice. On recueille ce précipité sur un filtre et on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, puis on évapore la solution à sec pour rendre la silice insoluble.

On reprend le chlorure de chrome par 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au 1/10, puis on ajoute de l'ammoniaque à la solution et on chauffe à une température voisine de l'ébullition. Il se précipite maintenant de l'oxyde de chrome pur que l'on recueille, sèche, calcine et pèse.

3° *Procédé de Rud. Schæffel.* — Pour les métaux contenant moins de 8 p. 100 de chrome (1).

On commence par éliminer la majeure partie du fer

---

(1) *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1879, p. 1864. — Frésenius, *Anai. quant.*, 1885, p. 954.

en traitant la matière en poudre par le chlorure double de cuivre et d'ammonium, ce qui laisse un résidu poreux ne renfermant plus que peu de fer avec tout le chrome. On filtre, puis on fond ce résidu séché avec le mélange de carbonate de sodium et de salpêtre. La matière fondue est mise à digérer avec de l'eau jusqu'à ce que le résidu soit pulvérulent, ce qui décompose en même temps l'acide manganique, s'il y en a, puis on filtre. — La solution renferme le chrome à l'état de chromate alcalin. Si le liquide ne renferme que peu de silice, comme cela se présente avec les aciers, on peut le neutraliser avec précaution par de l'acide azotique et précipiter par l'azotate mercurieux pour doser le chrome sous forme de chromate mercurieux que l'on calcine. — Si la quantité de silice est plus forte, il faut commencer par la séparer suivant la méthode habituelle; pour cela, on neutralise la solution de la matière fondue avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute quelques gouttes d'alcool et l'on évapore à sec. Après avoir séparé la silice, on précipite le chrome à l'état d'oxyde hydraté. Après la pesée, on s'assure que l'oxyde de chrome est exempt d'alumine.

Le *Carbone combiné* peut être dosé dans les aciers chromés par la méthode de Eggertz (page 112); la solution est toujours un peu grise; il faut faire usage, pour les comparaisons, d'un acier chromé type dans lequel on aura dosé avec soin le carbone par combustion directe (1).

#### B. — *Analyse des ferrochromes.*

1° *Méthode employée au Creusot.* — Suivant la richesse de l'alliage, on en pèse de 0,5 à 1 gramme, après l'avoir finement pulvérisé et tamisé. Dans une capsule de platine, on fait fondre environ 2 grammes d'azotate de sodium

---

(1) *Mon. scient. du D<sup>r</sup> Quesneville*, 1890, p. 602.

qu'on laisse ensuite refroidir, puis on répand la poudre métallique sur la surface du sel figé. La capsule est de nouveau chauffée dans un moufle ou sur une lampe jusqu'à ce que l'azotate soit en fusion tranquille; on retire alors du feu, pour ajouter 2 à 3 grammes de carbonate de sodium fondu. On porte ensuite la capsule à une température un peu plus élevée et, après douze à quinze minutes, on la laisse refroidir. Pour éviter les pertes par projections et pour avoir le moyen de recueillir le sel qui monte le long des parois, la première capsule de platine doit être placée dans une autre plus grande. — Après refroidissement, on reprend le tout par l'eau en faisant bouillir. — Si l'alliage contient du manganèse, la liqueur peut renfermer du manganate en même temps que du chromate alcalin; dans ce cas, on ajoute un peu d'alcool, puis on filtre et on lave le résidu à l'eau chaude.

Une seule fusion est rarement suffisante pour attaquer le produit à fond. Il faut donc sécher le filtre avec le résidu, incinérer et recommencer l'attaque jusqu'à ce que le liquide ne renferme plus de chromate.

Après avoir réuni toutes les liqueurs filtrées, on les évapore avec un léger excès d'acide sulfurique en chauffant jusqu'à l'apparition des premières fumées blanches. On reprend ensuite par de l'eau, on fait bouillir, puis on recueille sur un filtre la *silice* que l'on pèse.

La liqueur séparée de la silice renferme le chrome à l'état de sel de sesquioxyde; pour être bien certain de la réduction totale du chromate, il est bon d'ajouter encore quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux, puis de faire chauffer pendant quelques instants. On précipite ensuite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque en faible excès et à l'ébullition, on le sèche et on le pèse. — Le poids d'oxyde multiplié par 0,685 donne le poids du métal.

Le résidu obtenu par l'épuisement de la masse fondue primitive contient de la *silice* avec des *oxydes de fer* et

de manganèse. Pour en faire l'analyse, on l'attaque par l'acide chlorhydrique concentré et chaud après avoir brûlé le filtre. On évapore ensuite à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau et l'on détermine le poids de cette silice pour l'ajouter à la première portion déjà pesée. L'ensemble donnera le poids du silicium contenu dans le métal.

Dans la liqueur filtrée, on précipite le *peroxyde de fer* en présence d'acétate de sodium (voir page 139), puis le *manganèse* par le brome, à 80°. (Voir page 141.)

*Dosage du carbone.*— Les ferrochromes n'étant pas attaqués par les acides, ni par le bichlorure de mercure, ni par les sels de cuivre, on a recours à la combustion en présence de l'oxyde de cuivre. Le métal en poudre fine tamisée est mélangé avec l'oxyde, et le tout est introduit dans un tube à combustion. L'opération est conduite comme une analyse organique faite dans un courant d'oxygène; elle dure assez longtemps et peut être considérée comme terminée quand il n'y a plus d'augmentation de poids dans deux pesées successives du tube qui retient l'acide carbonique.

Le dosage du *soufre* se fait, comme pour les autres produits métalliques, par la méthode *Rollet* (page 244).

Pour le dosage du *phosphore*, on fait fondre le métal avec de l'azotate et du carbonate de sodium, comme il a été dit précédemment. On reprend ensuite par l'eau, on acidifie la liqueur filtrée avec de l'acide azotique, on évapore pour séparer la silice, on reprend par l'eau et l'on filtre. — La liqueur filtrée est reçue dans une solution de molybdate d'ammonium, etc. (Voir page 231.)

2<sup>o</sup> *Dernière méthode de Zeigler* (1). — Dans un creuset d'argent, on met 0,5 de la substance en poudre

---

(1) *Dinglers polyt. Journ.*, 1891, p. 163. — *Monit. scient. du Dr Quesneville*, 1891, p. 705.



fine tamisée, en y ajoutant 6 grammes d'hydrate de potasse ou de soude pur et 3 grammes d'azotate de potassium ou de sodium également pur. Les composés du sodium sont d'ailleurs préférables à ceux du potassium, parce que ces derniers sont moins solubles que les premiers. — Le creuset doit être assez grand, d'une contenance de 50 centimètres cubes environ et pesant 45 à 46 grammes. On chauffe sur une flamme réductrice (éclairante), en fermant les orifices de tirage d'un bec Bunsen avec du papier dans lequel on perce des petits trous, pour ne laisser pénétrer qu'une faible quantité d'air dans l'intérieur; le bec doit en outre être muni d'une cheminée. — Le chauffage est conduit de manière à élever lentement la température et, pendant toute la fusion, le creuset doit rester couvert de noir de fumée. Si l'on a bien opéré, l'attaque est terminée après une demi-heure environ. — Pendant le refroidissement, et un peu avant que la matière ne se fige, il est bon de l'étendre sur les parois du creuset pour la diviser; on place ensuite le creuset dans une capsule en porcelaine et on le remplit d'eau. En remuant avec une tige de platine, on peut augmenter un peu la vitesse de la dissolution pendant laquelle il se dégage une faible quantité de gaz.

Après que la dissolution est effectuée, le creuset étant bien nettoyé, tout le liquide est versé dans un gobelet, avec le dépôt de peroxyde de fer, et traité pendant une demi-heure environ par un courant d'acide carbonique. On évapore ensuite dans une capsule de porcelaine, au bain-marie, jusqu'à siccité, on reprend par l'eau et l'on filtre. Si l'opération a été conduite en observant toutes ces recommandations, la séparation du chrome d'avec les autres métaux de l'alliage peut être regardée comme complète. — Les parois du creuset sont ordinairement recouvertes d'une mince couche rouge qui paraît être du chromate d'argent et que l'acide chlorhydrique décompose

facilement. On peut réunir cette solution chlorhydrique à la masse principale ou y faire un dosage séparé.

La solution filtrée renfermant du chromate est ensuite amenée à un volume déterminé; on en prend une portion mesurée que l'on évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'alcool pour séparer la silice et, dans le nouveau liquide filtré, on précipite deux fois le sesqui-oxyde de chrome par l'ammoniaque.

Le résidu, obtenu en traitant la masse fondue par l'eau, renferme tout le *fer*, le *manganèse*, la majeure partie du *silicium*, etc. On le dissout sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique chaud étendu de 2 parties d'eau, en ayant soin de couvrir l'entonnoir, puis on lave avec de l'acide chlorhydrique au 1/100. (La plupart du temps, on voit à ce moment si l'attaque a été complète.) Cette solution chlorhydrique est évaporée à sec, le résidu est repris par le même acide et de l'eau, et, après filtration, on obtient une solution de chlorures de fer et de manganèse dans laquelle les dosages s'effectuent comme d'habitude. — Il est bon, toutefois, d'essayer le précipité d'oxyde de fer, en le fondant comme la matière primitive, pour s'assurer qu'il ne renferme plus de chrome. La silice éliminée dans le cours des opérations doit être traitée par l'acide fluorhydrique pour voir si elle laisse un résidu contenant du chrome ou du manganèse dont il faudrait tenir compte dans les résultats.

Pour doser le *silicium*, le plus simple est d'attaquer 0,5 de la substance avec du bisulfate de sodium, dans une capsule de platine, pendant deux à trois heures, en ayant soin de ne pas trop élever la température afin d'éviter la formation de sulfates basiques difficilement solubles. En opérant bien, la matière fondue se dissout totalement, sauf la silice, dans de l'eau chaude additionnée d'un peu d'acide sulfurique après une digestion plus ou moins longue. La silice ainsi obtenue n'est cependant jamais

pure, elle doit être traitée, pour plus de sûreté, par l'acide fluorhydrique.

Pour doser le *phosphore*, on prend 2 grammes de la substance que l'on traite par 9 grammes d'azotate de sodium et 18 grammes d'hydrate de potasse. La matière fondue est reprise par l'acide azotique étendu avec un peu d'acide chlorhydrique, après quoi on transforme ce liquide en solution azotique en évaporant plusieurs fois avec de l'acide azotique concentré. On neutralise partiellement avec de l'ammoniaque, puis on précipite l'acide phosphorique comme d'habitude.

Le *soufre* peut être dosé de la même façon.

3° *Procédé de J. Clark* (1). — On attaque 1 gramme de ferrochrome en poudre fine par 5 grammes d'un mélange composé de 2 parties de magnésie fraîchement calcinée et de 3 parties de soude caustique finement pulvérisée. Le tout est intimement mélangé dans un creuset de platine que l'on chauffe sur une petite flamme dont la pointe seule doit toucher le fond. L'oxydation commence aussitôt; elle est si active que le contenu du creuset devient incandescent. Après une demi-heure de chauffage à cette température sans remuer la matière, on augmente la flamme de façon à chauffer fortement pendant une autre demi-heure. On porte ensuite le contenu du creuset dans une capsule en porcelaine et on le traite pendant une minute par de l'eau bouillante pour dissoudre le chromate. Pour décomposer le manganate, on ajoute goutte à goutte de l'eau oxygénée jusqu'à ce que la couleur du liquide ne change plus, puis on fait bouillir pendant quelques minutes pour décomposer l'excès de ce réactif. Le liquide filtré est ensuite acidulé avec de l'acide

---

(1) *Journ. of appl. and anal. Chem.*, 1892, p. 413. — *Stahl und Eisen*, 1893, p. 392.

sulfurique et le chrome est dosé par addition d'un excès de sulfate double de fer et d'ammonium dont on titre la portion non oxydée par l'acide chromique au moyen d'une solution de bichromate de potassium. (Voir page 160.)

Bien que la majeure partie du chrome entre en dissolution après une première fusion, une partie de ce métal échappe cependant toujours à l'oxydation. Pour cette raison, le résidu insoluble resté sur le filtre doit être calciné, broyé dans un mortier d'agate et chauffé de nouveau avec le double de son poids de mélange magnésien pendant une demi-heure. Le chromate formé est dosé comme précédemment. Pour oxyder les dernières traces du chrome, le nouveau résidu est traité dans un gobelet par de l'acide sulfurique étendu afin d'enlever l'excès de magnésie, puis, après dessiccation, on le fond encore une fois avec le mélange alcalin.

4° *Procédé de Zeigler par le bisulfate* (1). — On opère sur 0<sup>gr</sup>,5 de ferrochrome pulvérisé et tamisé. Le métal est introduit dans un creuset que l'on a rempli à moitié environ avec du bisulfate de sodium préalablement fondu. Le mélange est ensuite amené à fusion avec précaution, à basse température, en couvrant le vase et en maintenant la fusion pendant deux à trois heures. Après refroidissement, la masse fondue est traitée par l'eau chaude, puis on sépare, à l'aide d'un filtre à succion, un résidu jaune verdâtre d'avec la solution ordinairement colorée en vert.

Cette solution, placée dans un matras d'un litre environ, est additionnée d'une solution d'hypophosphite de sodium (200 gr.  $H^2NaPO^2$  + 400 gr. d'eau), puis soumise à une ébullition prolongée jusqu'à ce que tout le

---

(1) *Dingl. polyt. jour.*, t. CCLXXV, p. 91. — *Mon. scient. du D<sup>r</sup> Quesneville*, 1890, p. 603.

fer soit réduit au minimum. On ajoute alors un léger excès d'oxyde de zinc pur délayé dans de l'eau et, après avoir agité fréquemment, on laisse déposer et l'on filtre par succion la liqueur qui doit être incolore. — A l'aide d'acide chlorhydrique étendu et chaud, on dissout sur le filtre le mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome, en recevant la liqueur dans le vase même où s'est effectuée la précipitation par l'oxyde de zinc.

Le résidu de la première fusion est attaqué en le fondant deux fois avec un mélange de carbonate de sodium (240 parties) et d'azotate de potassium (160 parties). Les solutions obtenues après ces deux opérations sont ajoutées au liquide précédent qui contient déjà du chrome avec du zinc. On évapore ensuite le tout à siccité, on chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu et l'on filtre pour séparer la silice. — Le liquide filtré, qui contient encore de petites quantités de fer, est précipité deux fois par l'ammoniaque pour éliminer la majeure partie du zinc; le précipité d'oxyde de chrome est calciné, puis fondu avec de l'azotate pour le purifier et, après réduction, l'oxyde de chrome est enfin reprécipité deux fois par l'ammoniaque et pesé.

Au lieu de fondre avec le mélange alcalin le résidu laissé par la première fusion au bisulfate, on peut le chauffer quelque temps avec de l'acide chlorhydrique concentré, évaporer, reprendre par l'acide chlorhydrique étendu, filtrer et laver ce qui reste. Le nouveau résidu doit naturellement être essayé pour voir s'il est bien exempt de chrome. Le liquide chlorhydrique résultant de ce traitement peut être employé avantageusement à la dissolution du précipité formé par l'oxyde de zinc, mais il faut dans ce cas se débarrasser une seconde fois du fer et du manganèse, comme précédemment.

Ce procédé est avantageux surtout parce que les vases en platine n'y sont pas attaqués.

## DOSAGE DU TUNGSTÈNE DANS LES FONTES ET ACIERS

1<sup>o</sup> *Méthode employée au Creusot.* — Suivant la teneur, l'opération est faite sur 1, 2 ou 4 grammes de métal en poudre. La matière est attaquée par de l'eau régale formée de parties égales d'acide chlorhydrique concentré et d'acide azotique ( $d = 1,34$ ); le vase qui renferme le tout doit être couvert d'un verre de montre et chauffé vers 100° pendant cinq à six heures. Lorsque l'attaque est terminée, on évapore à siccité. On reprend ensuite par de l'acide chlorhydrique moyennement étendu et l'on filtre. Pour éviter le passage de l'acide tungstique, on lave d'abord le résidu avec de l'eau à 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, puis on achève en lavant deux fois avec de l'eau pure pour enlever l'acide. Sur le filtre se trouvent : la *silice*, l'*acide tungstique*, le *graphite* avec des traces d'*oxyde de fer*. On peut ensuite procéder de deux façons pour continuer l'opération.

α). On sèche le résidu lavé, on le calcine au moufle, de façon à brûler en même temps le graphite; puis on pèse. Soit  $p$  le poids du mélange de  $\text{SiO}_2 + \text{TgO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La matière est ensuite placée dans une nacelle de platine tarée que l'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique. En quelques minutes le peroxyde de fer et l'acide tungstique sont volatilisés; on les recueille en faisant passer les gaz dans un vase contenant de l'eau. Dans la nacelle reste la *silice* que l'on pèse après refroidissement. Soit  $p'$  son poids.

Le liquide dans lequel ont passé les gaz à la sortie du tube est mis à bouillir, puis est additionné d'ammoniaque en excès, de manière à précipiter le peroxyde de fer que l'on recueille et que l'on pèse; soit  $p''$  son poids.

L'acide tungstique est donné par la différence  $p - (p' + p'')$ . En multipliant ce poids par 0,793, on obtient le tungstène.

β). Le mélange  $\text{SiO}_2 + \text{TgO}_3 + \text{Fe}^2\text{O}_3 +$  graphite est fondu avec des carbonates alcalins additionnés d'un peu d'azotate de potassium. Après refroidissement, on dissout la masse fondue dans l'eau et l'on évapore plusieurs fois à sec avec de l'acide chlorhydrique pour décomposer les silicates et les tungstates alcalins. Après avoir chauffé le résidu pendant quelque temps à  $120^\circ$  dans une étuve, on reprend par de l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et on lave le résidu avec de l'eau à 5 p. 100 d'acide chlorhydrique. Le graphite est ainsi brûlé et le fer passe dans la solution; quant au résidu, il est formé de silice et d'acide tungstique. Après l'avoir séché et pesé, on le chauffe dans un creuset de platine avec un peu de fluorure d'ammonium et quelques gouttes d'eau; la silice se volatilise et l'on peut peser l'acide tungstique seul en ayant soin de le calciner de nouveau. La silice est ici déterminée par différence.

Le dosage des autres éléments se fait par les méthodes ordinaires.

*Remarque.* — Le procédé est applicable aux minerais attaquables par l'eau régale.

2° *Méthode indiquée par J. Parry et J.-J. Morgan*, pour le dosage du tungstène dans les fers et les aciers (1). — On dissout l'essai dans de l'eau régale, on évapore à sec et l'on traite plusieurs fois le résidu par de l'acide chlorhydrique en évaporant chaque fois à siccité. On reprend ensuite par de l'acide chlorhydrique et de l'eau chaude afin de recueillir sur un filtre la silice et l'acide tungstique restés insolubles. Après lavage suffisant, les

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 897.

deux acides sont chassés avec le moins d'eau possible, dans un gobelet, où ils sont mis à digérer pendant assez longtemps et à douce température avec de l'ammoniaque concentrée. Lorsque l'acide tungstique est dissous, on filtre pour séparer la silice qu'on lave. Le liquide est recueilli dans une capsule de platine et évaporé à siccité ; le résidu est enfin calciné, puis on pèse l'acide tungstique.

## DOSAGE DU TITANE

*Procédé indiqué par J. Parry et J.-J. Morgan pour les fers et les aciers* (1). — Dans une capsule d'un demi-litre recouverte d'un verre de montre et modérément chauffée, on attaque 6 grammes du métal par 50 centimètres cubes d'eau régale composée de 1 partie d'acide azotique ( $d = 1,42$ ) avec 3 parties d'acide chlorhydrique ( $d = 1,19$ ). Lorsque la dissolution est complète, le verre de montre est rincé à l'eau chaude et le liquide est évaporé à sec ; on chauffe ensuite le résidu sur un brûleur jusqu'à ce qu'il devienne noir. Quand la capsule est totalement refroidie, on reprend par 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde, puis on concentre le liquide jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à la surface. Cette pellicule se dissout par l'addition de 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique, après quoi l'on ajoute à la solution cinq fois son volume d'eau chaude et l'on filtre. Le lavage du filtre est effectué d'abord trois fois avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau.

La silice que l'on sépare ainsi renferme du titane. On la fond, après dessiccation, avec six fois son poids de bisulfate. La masse fondue est ensuite pulvérisée et traitée par l'eau froide, de manière à faire entrer l'acide

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 898. .



titanique en solution tandis que la silice demeure insoluble. La liqueur filtrée est réunie à la première.

Dans ce liquide, on réduit le peroxyde de fer presque complètement avec du sulfite de sodium, on neutralise avec de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide ne soit plus que faiblement acide et, après addition d'acétate d'ammoniaque, on fait bouillir. Le précipité formé d'acétate ferrique basique et d'acide titanique doit être filtré rapidement et séché. Ce précipité est de nouveau fondu avec six fois son poids de bisulfate, puis la masse pulvérisée est dissoute dans l'eau froide. On réduit ensuite le peroxyde de fer par du sulfite de sodium, on neutralise presque complètement et l'on fait bouillir pendant quatre heures ; le liquide est enfin abandonné jusqu'à clarification. Il ne reste plus qu'à recueillir l'acide titanique précipité pour le calciner et le peser.

Pour l'analyse des *fontes*, on peut opérer de la manière suivante qui conduit plus rapidement au but. On attaque 20 grammes de fonte par 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué ; après un certain temps, on ajoute 100 centimètres cubes d'acide concentré et l'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Le résidu est ensuite recueilli sur un filtre, lavé d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de la lessive de potasse et enfin avec de l'eau. Le filtre avec son contenu est incinéré pour brûler le graphite, après quoi la matière est fondue avec du bisulfate et traitée comme cela est indiqué dans ce qui précède.

#### DOSAGE DES OXYDES DU FER DANS LES FERS ET ACIERS

La méthode employée par J. Parry et J.-J. Morgan (1) est fondée sur ce que les oxydes du fer sont insolubles

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1892, p. 897.

dans un mélange de bichromate potassique et d'acide sulfurique, tandis que le fer se dissout dans ce réactif.

On traite 10 grammes de métal par 500 centimètres cubes d'une liqueur formée d'une partie d'acide sulfurique concentré avec 6 parties d'une solution saturée de bichromate de potassium; le mélange est porté à 90-100° et doit être agité continuellement. Après avoir laissé déposer, on décante le liquide clair sur un filtre et on lave plusieurs fois le résidu par décantation avec de l'eau. Pour enlever la silice, on fait digérer avec de la potasse, puis on ajoute de l'eau et l'on fait passer le liquide et le dépôt sur un filtre. Celui-ci est encore lavé plusieurs fois avec une lessive de potasse diluée, puis enfin avec de l'eau. Le résidu formé des oxydes de fer est calciné et pesé.

#### DOSAGE DES SCORIES DANS LES PRODUITS MÉTALLIQUES

Les méthodes généralement employées pour le dosage du *silicium*, de l'*aluminium*, du *calcium*, etc., fournissent en bloc la quantité totale de ces éléments présents dans un produit métallique; il est quelquefois nécessaire de doser les *scories* qui ont pu y demeurer après le travail auquel il a été soumis, afin de se rendre compte de ce qui est réellement combiné avec le métal lui-même.

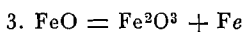
1° *Procédé au chlore par voie sèche* (1). — On chauffe environ 5 grammes du métal en petits morceaux dans un courant de chlore, qui doit être absolument privé d'air, d'humidité et d'acide chlorhydrique. La nacelle en porcelaine qui renferme le métal est introduite dans un tube

---

(1) Frésenius, *Anal. quant.*, 1885, p. 957.

de verre assez long pour qu'il ne puisse pas se boucher et l'excès de chlore est absorbé par de la chaux éteinte placée dans un grand ballon. Avant de commencer l'expérience, on chasse l'air qui se trouve dans l'appareil par un courant d'acide carbonique. Lorsque les chlorures sont volatilisés, on enlève de la nacelle par l'eau ce qui peut se dissoudre ( $MnCl^2$ ,  $CaCl^2$ ), on la sèche et on la chauffe dans un courant d'oxygène pour brûler le charbon, après l'avoir introduite dans un autre tube. Pour plus de certitude, Frésenius recommande de chauffer ensuite dans un courant d'hydrogène, puis de reprendre encore une fois les traitements par le chlore, l'eau et l'oxygène, comme il a été dit précédemment. On pèse enfin le résidu de scories restées dans la nacelle.

On admet dans cette méthode que les scories ne sont pas attaquées par le chlore pur dans les conditions où l'on opère. D'après une communication de T. Turner (1), cela paraît être le cas pour les scories contenues dans les fontes, ces scories étant généralement pauvres en fer; mais il en serait tout autrement avec les fers puddlés. Les scories de ces fers, chauffées dans un courant de chlore, changent de couleur et perdent de leur poids tandis qu'il se volatilise du fer sous forme de perchlore; le protoxyde qui se trouve dans le composé primitif semble se changer en peroxyde et fer métallique;



ce qui permet d'expliquer la production du perchlore.

L.-L. de Koninck prétend que ces altérations ne doivent pas faire rejeter la méthode, parce que l'on peut arrêter le courant de chlore à l'instant où les dernières portions

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1892, p. 886.

de chlorure de fer se volatilisent <sup>(2)</sup> et éviter ainsi l'action du gaz sur le résidu de scories (1).

*Méthodes par voie humide. — 1° Attaque du métal par l'iode, suivant Eggertz (2).*

Dans un gobelet de 100 centimètres cubes environ, on place 3 grammes du métal en poudre aussi fine que possible, avec 15 centimètres cubes d'eau fraîchement bouillie et 15 grammes d'iode sublimé. On agite fortement le vase recouvert d'un verre de montre pour détacher les bulles d'air adhérentes à l'iode et on le place dans de l'eau maintenue à 0°. Pendant tout le temps de l'opération, il faudra avoir soin d'empêcher le liquide de dépasser cette température; durant la première heure, il faut remuer souvent le contenu du gobelet, plus tard il n'est pas nécessaire de le faire aussi fréquemment.

Lorsque le fer est dissous, on ajoute 30 centimètres cubes d'eau aussi froide que possible et l'on jette sur un filtre. Afin de s'assurer que le résidu noir et lourd qui reste dans le gobelet, après la décantation du liquide, ne renferme plus de fer, on l'additionne de 5 centimètres cubes d'eau aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique; s'il ne se dégage pas d'hydrogène, tout le fer a été dissous; dans le cas contraire, on ajoute un peu d'iode, du carbonate de sodium et de l'eau pour compléter l'attaque. — Le liquide étendu est ensuite passé rapidement sur le filtre avec les scories, puis on lave avec de l'eau froide jusqu'à ce que le liquide ne renferme plus de fer. — La matière qui se trouve sur le filtre peut être formée de scories, de silice produite par le silicium du métal et de carbone.

A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le tout dans

---

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, p. 872.

(2) *Zeits. für anal. Chem.*, t. VII, p. 500. — Post. Trad. Gauthier, p. 219.

un grand creuset de platine, on ajoute une solution concentrée de carbonate de sodium et l'on chauffe pendant une heure sur un bain-marie bouillant, en remuant de temps en temps avec un fil de platine. Le liquide est ensuite décanté sur un filtre et le résidu est chauffé de nouveau pendant une heure avec de la solution de carbonate de sodium étendue de deux fois son volume d'eau. Toute la silice provenant du silicium contenu dans le métal est ainsi dissoute. Quant au résidu, on le lave, on le sèche et, après avoir incinéré pour brûler le filtre et le charbon, on le pèse.

L'auteur fait remarquer que le fer et le manganèse siliceux ne sont pas toujours totalement décomposés, le poids du résidu est donc trop fort dans ce cas.

2° Eggertz a également indiqué l'emploi du brome pour la même opération (1) (Creusot). On prend ici le métal en copeaux exempts de limaille pour éviter une attaque trop vive et un échauffement subséquent.

Dans un flacon à large col, de 150 centimètres cubes environ de capacité, on introduit 3 grammes de l'essai avec 40 centimètres cubes d'eau froide, puis 1 centimètre cube de brome et l'on place le tout dans de l'eau glacée. Il ne doit pas se produire d'attaque brusque reconnaissable à l'échauffement et au bouillonnement du liquide. Après une heure de repos, on ajoute encore 1 centimètre cube de brome et l'on abandonne le flacon pendant six à douze heures. Au bout de ce temps, on agite et l'on cherche avec une baguette de verre s'il reste encore des copeaux métalliques inattaqués ; si oui, on verse encore un peu de brome et l'on attend de nouveau pendant quelques heures.

Lorsque l'attaque est complète, on achève comme cela est dit précédemment. Quelquefois, pour rendre l'opéra-

---

(1) *Zeitsch. loc., cit.*, p. 502.

tion plus rapide, on recueille le dernier résidu sur un filtre taré où on le sèche à 100° pour le peser. Dans ce cas, le carbone reste avec les scories et compte avec elles.

Cette méthode donne ordinairement des nombres un peu plus faibles que l'attaque par le chlore, car il est probable que les scories ne sont pas tout à fait inattaquables par l'acide bromhydrique formé (1).

3° *H. Rose* faisait usage de bichlorure de mercure pour dissoudre le fer.

*H. Turner* recommande d'attaquer les fers puddlés par le chlorure de cuivre et de sodium, en évitant la formation de sels basiques. Le résidu de l'attaque est lavé plusieurs fois avec de petites quantités du réactif lui-même, puis réuni sur un petit filtre. On brûle ensuite le carbone et l'on pèse (2).

#### ANALYSE DES LAITIERS

1° *Méthode employée au Creusot.* — On attaque 1 gramme de matière pulvérisée par l'acide azotique et l'on évapore à siccité, pour séparer la silice rendue insoluble, on reprend par l'acide chlorhydrique et l'eau, puis on filtre. — La liqueur filtrée est neutralisée par le carbonate de sodium, additionnée de 60 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate de sodium et mise à bouillir. Lorsque le précipité est bien formé, on filtre et on lave avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acétate de sodium (3). Pour débarrasser le précipité des sels qu'il a pu retenir, on le redissout sur le filtre par un peu

---

(1) Wertg, *Commun. part.*

(2) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 856.

(3) Cette séparation, très bonne lorsque l'alumine est accompagnée d'une quantité notable de fer, convient moins bien quand l'alumine est presque seule. (Voir Frésenius.)

d'acide chlorhydrique et on le reprécipite par l'ammoniaque. Le *peroxyde de fer* et l'*alumine* ainsi obtenus sont calcinés et pesés ensemble. En chauffant ensuite le mélange dans l'acide chlorhydrique gazeux (p. 135), on volatilise  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  et l'alumine peut être pesée seule ; ou bien on dose le fer par le caméléon dans un autre essai et l'on calcule l'alumine par différence.

La liqueur séparée du précipité de  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3$  contient le *manganèse*, la *chaux* et la *magnésie*. On s'assure d'abord que l'ammoniaque n'y produit pas de précipité (alumine), puis on précipite le *manganèse* par quelques gouttes de brome, en chauffant entre 60 et 80°. Dans le cas où le liquide resterait rose, il faudrait ajouter quelques gouttes d'ammoniaque. (Voir page 141.)

Après la séparation du bioxyde de manganèse, on précipite la *chaux* par l'oxalate d'ammoniaque, on lave le précipité et on le calcine ; ou bien on le dissout par l'acide sulfurique étendu pour titrer par le caméléon (p. 136).

Dans le liquide séparé de l'oxalate de calcium, la *magnésie* est précipitée par le phosphate de sodium et l'on dose volumétriquement l'acide phosphorique du précipité par la liqueur d'urane (p. 137).

Le *phosphore* est précipité à l'état de phosphomolybdate après séparation de la silice et le *soufre* est dosé par la méthode Rollet (p. 244).

*Remarque.* — Les laitiers pouvant contenir du soufre à l'état de sulfate à côté des sulfures, les méthodes qui consistent à traiter l'essai par un acide pour en dégager de l'hydrogène sulfuré, que l'on dose, donnent dans certains cas des résultats trop faibles.

2° *Analyse partielle.* — La *silice* et la *chaux* pouvant être considérées comme caractérisant le laitier

d'un lit de fusion de composition connue, il suffit souvent de doser ces deux éléments.

On attaque la matière et l'on sépare la silice comme en (1°). Dans la liqueur filtrée, on ajoute de l'acide tartrique ou de l'acide citrique pour empêcher la précipitation du peroxyde de fer et de l'alumine, on ajoute de l'ammoniaque et l'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en faisant bouillir. Comme le précipité entraîne un peu de manganèse, on le redissout pour le précipiter une deuxième fois; il peut alors être regardé comme pur. Après lavage complet, on le reprend par l'acide sulfurique étendu et l'on dose l'acide oxalique par le caméléon.

3° *O. Textor* a indiqué le procédé suivant pour effectuer rapidement l'analyse des laitiers, en vue du contrôle de la marche des hauts fourneaux. Il dose la *silice*, l'*alumine*, la *chaux*, la *magnésie* et le *soufre* qui sont les éléments les plus importants (1).

On pèse pour cela *trois* essais qui seront traités en même temps. Dans un gobelet (n° 1) on introduit 1<sup>gr</sup>,325 de matière pour doser la chaux et la magnésie; dans un autre gobelet (n° 2) on met 0<sup>gr</sup>,5 pour la silice et l'alumine; enfin dans un dernier gobelet (n° 3), on place 0<sup>gr</sup>,5 pour le dosage du soufre.

Dans le n° 1 on verse d'abord 25 centimètres cubes d'eau chaude, on chauffe à l'ébullition, puis on ajoute 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Le tout est mis à bouillir jusqu'à ce que la matière soit complètement attaquée.

Le gobelet n° 2 est traité de même, sauf qu'il ne faut y mettre que 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Le liquide y est concentré à l'ébullition aussi longtemps que cela est possible, puis le vase est placé sur une

---

(1) *Journ. of anal. and appl. Chem.*, 1893.—*Stahl und Eisen* 1894, p. 39.



plaque à évaporation (ou un bain de sable) ; on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide azotique et on laisse évaporer jusqu'à ce que tout le liquide ait disparu. Le gobelet est ensuite chauffé sur une toile d'amiante jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

Pendant le traitement du n° 2, on ajoute au n° 1 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et quelques gouttes d'acide azotique, on étend à 300 ou 350 centimètres cubes avec de l'eau froide et l'on ajoute 25 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée, de manière à maintenir la magnésie en solution. Le liquide est ensuite étendu à 550 centimètres cubes et passé sur un filtre sec. De la solution filtrée on prélève 250 centimètres cubes (= 0,625 de mat.) pour le dosage de la magnésie, et 200 centimètres cubes (= 0,5 de mat.) pour le dosage de la chaux. Les deux portions sont chauffées à l'ébullition, puis dans la première on verse 25 centimètres cubes d'oxalate d'ammoniaque et dans la seconde on en verse 20 centimètres cubes. Après avoir prolongé l'ébullition pendant quelques secondes, on place le vase destiné au dosage de la magnésie dans l'eau froide, pour ramener le liquide à la température ordinaire. Pendant ce temps, on filtre l'oxalate de calcium fourni par l'autre portion, on le lave complètement à l'eau chaude et on le fait tomber dans un gobelet pour le décomposer par l'acide sulfurique et titrer par le caméléon (p. 136).

La portion pour magnésie, refroidie, est introduite dans un ballon jaugé de 300 centimètres cubes et complétée à ce volume. Après l'avoir passée sur un filtre sec, on en prélève 240 centimètres cubes (= 0,5 de mat.) que l'on introduit dans un gobelet contenant déjà 10 centimètres cubes de phosphate de sodium et 10 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. Pour rendre la précipitation plus rapide, on fait passer un courant d'air à travers le liquide pendant dix minutes. Le précipité est ensuite

filtré, lavé et placé tout humide dans un creuset que l'on chauffe d'abord doucement sur une petite flamme jusqu'à incinération du filtre, puis à une température plus élevée de manière à amener le pyrophosphate de magnésie dans l'état où il doit être pesé.

Entre temps, le n° 2 a été chauffé assez longtemps ; avant de filtrer la magnésie du n° 1, on l'avait placé dans une corbeille en toile métallique suspendue, pour faciliter son refroidissement, après quoi le résidu a été chauffé doucement avec 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir terminé la magnésie, on étend maintenant le liquide du n° 2 avec de l'eau chaude et l'on fait bouillir. La silice est recueillie sur un filtre et le gobelet qui la contenait est lavé quatre ou cinq fois avec de l'eau chaude, puis débarrassé de toutes les particules de silice adhérentes à ses parois. La silice est placée humide dans un creuset, calcinée et pesée. La solution filtrée contenant l'alumine, réunie aux eaux de lavage, est portée à l'ébullition et additionnée d'ammoniaque en excès que l'on ajoute par petites portions. Le précipité est aussitôt filtré par succion, lavé, calciné humide et pesé. En général, il renferme assez peu d'oxyde de fer pour qu'on puisse ne pas tenir compte de ce composé ; s'il y en a beaucoup, il faut doser le fer séparément par le caméléon dans un gramme de matière et retrancher l'oxyde correspondant du poids total trouvé. La quantité de manganèse est aussi très faible ordinairement, on en trouve une partie précipitée avec la magnésie.

Dans le gobelet n° 3 destiné au dosage du soufre, on introduit 150 centimètres cubes d'eau chaude, un peu d'empois d'amidon, 15 centimètres cubes d'une solution titrée d'iode telle que 1 centimètre cube = 0,1 p. 100 de soufre, puis 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Quand la réaction est terminée, l'iode

restant est titré avec de l'hyposulfite de sodium ; la différence disparue donne la quantité de soufre de l'essai. (On suppose que tout le soufre est à l'état de sulfure ; voir la remarque page 303.)

## ANALYSE DES CALCAIRES ET DOLOMIES

Ces matériaux sont toujours attaquables par l'acide chlorhydrique étendu ; pour le dosage de leurs éléments, on se reportera aux procédés indiqués pour l'analyse des minerais.

## DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LES SCORIES THOMAS

1° *Analyse des scories riches.* — On attaque 1 gramme de la matière, finement pulvérisée, par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, puis on reprend par l'acide chlorhydrique et l'eau. Après filtration, on peroxyde le fer en ajoutant par petites portions au liquide bouillant 5 centimètres cubes environ d'acide azotique et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. Le liquide est ensuite additionné d'ammoniaque jusqu'à trouble permanent. puis on verse une solution d'acide citrique à 25 p. 100, en agitant constamment, jusqu'au moment où le précipité formé s'est redissous. On ajoute ensuite de nouveau de l'ammoniaque par petites portions. Si la solution renferme assez d'acide citrique, elle demeure parfaitement limpide ; si au contraire l'addition d'ammoniaque produit un trouble, il faut ajouter de nouveau de l'acide citrique, puis de l'ammoniaque, jusqu'au moment où le liquide reste limpide tout en étant ammoniacal.

Lorsque ce résultat est obtenu, on ajoute encore

15 centimètres cubes d'ammoniaque, puis 15 centimètres cubes d'une solution de chlorure de magnésium à 10 p. 100, on agite et on laisse reposer le phosphate ammoniaco-magnésien pendant douze heures. Après ce temps, on le recueille pour le calciner et le peser comme à l'ordinaire (voir page 31).

2° *Pour les scories pauvres en acide phosphorique*, il vaut mieux faire la précipitation par le molybdate d'ammoniaque, en opérant sur 0<sup>gr</sup>,5 de matière. Après avoir séparé la silice comme précédemment, on évapore le liquide à 2 ou 3 reprises avec de l'acide azotique, jusqu'à ce que le chlore soit totalement éliminé.

Dans la liqueur azotique, on verse le réactif molybdique et l'on pèse l'acide phosphorique sous forme de pyrophosphate de magnésium, ou bien en déterminant directement le poids du précipité jaune (voir page 33).

(MUNTZ. *Encyclop. de Frémy*. Méthodes anal. appl. aux subst. agricoles, pages 1 et 22.)

---

# TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION . . . . .	1
------------------------	---

## PREMIÈRE PARTIE

### ESSAI ET ANALYSE DES COMBUSTIBLES

#### *Combustibles solides :*

Prise de l'échantillon . . . . .	1
Poids spécifique. . . . .	3
Porosité . . . . .	5
Cohésion. . . . .	5
Humidité. . . . .	6
Cendres : du bois . . . . .	8
— des houilles, cokes, etc.. . . . .	9
Essai pour coke. . . . .	12
Dosage du carbone et de l'hydrogène. . . . .	17
— de l'azote. Procédé de Kjeldahl. . . . .	22
— du soufre. Procédé d'Eschka . . . . .	27
— du phosphore. Procédé rigoureux. . . . .	29
— — Procédé plus rapide . . . . .	33
— de l'oxygène . . . . .	34
Pouvoir calorifique . . . . .	34
Calcul d'après la règle de Dulong. . . . .	35
Méthode de Berthier. . . . .	37
Mesure par les procédés calorimétriques . . . . .	39
— la bombe de M. Mahler. . . . .	40
— les essais de vaporisation. . . . .	58
Résultats à indiquer après l'analyse d'un combustible. . . . .	60

Expression de la valeur relative des houilles destinées à la fabrication du gaz. . . . .	60
<i>Combustibles gazeux :</i>	
Prise de l'échantillon. . . . .	62
Appareils Orsat. . . . .	66
Burette de Bunte . . . . .	72
Appareil de Thœrner . . . . .	78

## DEUXIÈME PARTIE

## ESSAI ET ANALYSE DES MINÉRAIS

Échantillonnage. . . . .	83
Essai par voie sèche. . . . .	83
Appréciation de la facilité de réduction. Procédé de Wiborg. . . . .	92
— — — — — Hydromètre de Naumann. . . . .	94
Dosage de l'humidité; de l'eau combinée. Perte au feu . . . . .	97
— de l'acide carbonique . . . . .	99
— du fer total. Méthode par le protochlorure d'étain . . . . .	101
— — — — — Procédé Marguerite par le permanganate. . . . .	106
— — — — — Procédé de Penny par le bichromate . . . . .	117
— du protoxyde et du peroxyde de fer réunis . . . . .	119
— de la baryte . . . . .	120
— des alcalis. . . . .	121
— du soufre . . . . .	123
— du phosphore . . . . .	128
— de l'arsenic . . . . .	129
— du phosphore et de l'arsenic dans le même essai. . . . .	130
— de la silice, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie dans les minerais non manganésés . . . . .	134
— de la silice, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie dans les minerais manganésés . . . . .	138
— du manganèse . . . . .	139, 252 266
— du zinc . . . . .	141
Minerais renfermant du plomb, du cuivre et du manganèse . . . . .	142
Dosage du plomb et du cuivre . . . . .	143
Analyse des minerais par voie mixte. . . . .	144
— des minerais fluorifères. Dosage du fluor. Procédé de M. Carnot. . . . .	145

Analyse des minerais fluorifères. Dosage du fluor. Procédé de M. Penfield . . . . .	151
— des minerais fluorifères. Dosage du fluor. Procédé de M. H. Rose . . . . .	152
— des minerais fluorifères. Dosage de la silice . . . . .	153
— des minerais contenant de l'acide titanique. . . . .	154
Dosage du chrome dans les fers chromés. Procédé volumétrique . . . . .	159
Dosage du chrome dans les fers chromés. Procédé par pesées.	161
— du tungstène. . . . .	162
Analyse des minerais de nickel oxydé. . . . .	164

## TROISIÈME PARTIE

ANALYSE DES PRODUITS MÉTALLIQUES, FERS,  
FONTES ET ACIERS

<i>Prise de l'échantillon</i> . . . . .	167
Mortiers d'Abich. . . . .	169
Numéros des tamis pour poudres à analyser. . . . .	170
<i>Dosage du carbone</i> . . . . .	171
Carbone total. Méthode au chlore de Wœhler . . . . .	172
— Séparation du carbone par les sels de cuivre . . . . .	174
Carbone total. Oxydation du carbone; pesée de CO <sup>2</sup> . Appareil de Classen. . . . .	176
Carbone total. Oxydation du carbone, pesée de CO <sup>2</sup> . Appareil de Corleis. . . . .	181
Carbone total. Oxydation du carbone, mesure de CO <sup>2</sup> en volume. Méthode et appareil de Reinhardt. . . . .	185
Carbone total. Tables pour calculer le carbone de CO <sup>2</sup> mesuré. . . . .	197
Carbone total. Méthode de Boussingault. . . . .	201
— Méthode employée au Creusot . . . . .	204
Graphite. Dosage direct. . . . .	
— par différence entre deux pesées. . . . .	205
Carbone combiné. Dosage direct. Procédé de Frésenius.	207
— Méthodes colorimétriques d'après Eggertz. . . . .	209

*Dosage du silicium :*

Méthode de Stockmann . . . . .	219
— de Boussingault . . . . .	221
— américaine à l'acide sulfurique. . . . .	225
Dans les ferro-siliciums et les silico-spiegels. . . . .	225
Dans les ferro-manganèses. . . . .	226

*Dosage du phosphore :*

Dans la solution séparée de $\text{SiO}_2$ d'après Stockmann . . . . .	227
Méthode de Agthe . . . . .	228
— de Pattinson et Steadt. . . . .	230
— de Cook pour les métaux basiques. . . . .	231
— de Spuller et Kalmann . . . . .	232
— de Eggertz pour évaluer le phospho-molybdate. . . . .	235
— de Max Mauermann — . . . . .	236

*Dosage du soufre :*

Méthode de Frésenius et Moffat-Johnston. . . . .	238
— d'Eggertz en poids . . . . .	241
— de Boussingault. . . . .	242
— de M. Rollet. . . . .	244
— colorimétrique d'Eggertz . . . . .	247

*Dosage de l'arsenic :*

Procédé dérivé de celui de Graeger . . . . .	248
— de Houzeau. . . . .	250

*Dosage du manganèse :*

Par différence. . . . .	252
Par pesées. Séparation par l'acétate de sodium. . . . .	253 et 256
— — — $\text{KClO}_3$ d'après M. Rollet. . . . .	255
Méthode volumétrique de Wolhard au permanganate. . . . .	256
— — — de Hampe et Ukena au chlorate . . . . .	262
Méthode colorimétrique de M. Osmond. . . . .	269

*Dosage de l'aluminium :*

En petite quantité. Méthode de M. Carnot. . . . .	272
Dans les ferro-aluminiums. Méthode du Creusot. . . . .	274
— — — Méthode de Ziegler. . . . .	275

*Dosage du nickel :*

Dans les fontes et les aciers. . . . .	277
--	-----

*Dosage du cuivre :*

Par pesées. . . . .	279
---------------------	-----



TABLE DES MATIERES

313

Procédé de A. von Reis . . . . .	280
Méthodes colorimétriques . . . . .	281
<i>Analyse des métaux chromés :</i>	
Procédé de A. Blair . . . . .	283
— J.-O. Arnold . . . . .	284
— Rud. Schaeffel . . . . .	285
— employé au Creusot . . . . .	286
Dernière méthode de Ziegler . . . . .	288
Procédé de J. Clark . . . . .	291
— Ziegler au bisulfate . . . . .	292
<i>Dosage du tungstène :</i>	
Méthode employée au Creusot . . . . .	294
— de J. Parry et J.-J. Morgan . . . . .	295
<i>Dosage du titane :</i>	
Procédé de J. Parry et J.-J. Morgan . . . . .	296
<i>Dosage des oxydes du fer dans les fers et aciers . . . . .</i>	
297	
<i>Dosage des scories :</i>	
Par voie sèche. Procédé au chlore . . . . .	298
— humide. Par l'iode suivant Eggertz . . . . .	300
— humide. Par le brome suivant Eggertz . . . . .	301
<i>Analyse des laitiers :</i>	
Complète . . . . .	302
Partielle . . . . .	303
Rapide suivant O. Textor . . . . .	304
<i>Analyse des calcaires et des dolomies . . . . .</i>	
307	
<i>Dosage de l'acide phosphorique dans les scories Thomas :</i>	
Riches . . . . .	307
Pauvres . . . . .	308