

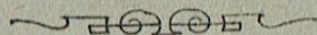
Barollet
Société des Lettres, des Sciences, des Arts, de l'Agriculture
et de l'Industrie de Saint-Dizier.

ESSAI D'ANALYSE
PRATIQUE ET RAISONNÉE DES
MINERAIS DE FER
DE LA HAUTE-MARNE

PAR

M. F. BAROLLET

professeur au Collège de Saint-Dizier.



SAINT-DIZIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE HENRIOT ET GODARD

1882

ESSAI D'ANALYSE pratique et raisonnée des minerais de fer de la Haute-Marne, par M. F. BAROLLET, professeur au collège de Saint-Dizier.

Les minerais de fer de la Haute-Marne contiennent ordinairement :

1° Du *sesquioxyde de fer hydraté* (Fe^2O^3 , HO), avec de petites quantités de *phosphate de fer* [$(\text{FeO})^3$, Pho^5 + Aq] et de *carbonate de protoxyde* (FeO , CO^2).

2° De la *silice*, ou *sable*. (SiO^2).

3° Du *silicate d'alumine*, c'est-à-dire de l'argile (Al^2O^3 , 2 SiO^2 , 4 HO) plus ou moins mélangée d'*hydrate d'alumine* (Al^2O^3 , 2 HO).

4° Des *phosphate et carbonate de chaux* [$(\text{CaO})^3$ Pho^5 . — CaO , CO^2].

5° Du *carbonate de magnésie*. (MgO , CO^2).

6° Enfin, on y a signalé le *phosphate d'alumine* (2 Pho^5 + $3 \text{ Al}^2\text{O}^3$ + 12 HO).

On trouve en outre dans de nombreuses minières des quantités notables d'*oxyde de manganèse* (1). Les flammes bleues et violacées qui apparaissent au moment de la coulée sont, dit-on, un indice de la présence de ce métal.

Le soufre se présente en faible quantité à l'état de *sulfate de chaux*. On le rencontre soit en paillettes dis-

(1). Ces minières sont celles de : *Mâthons, Vallerest, Guindrecourt-aux-Ormes, Chatonrupt, Bettancourt, Eurville, Wassy, Voillecomte, Pont-Varin, Doulevant-le-Petit, Sommevoire, — Orges, Bricon, Blessonville.*

séminées dans la masse (1) soit en fragments irréguliers, soit encore en cristaux incolores et transparents.

L'arsenic ne se montre que très rarement. Ce n'est que plus rarement encore que l'analyse a pu constater des traces de la présence du chrome.

L'existence de l'oxyde de zinc dans les géodes formées à la partie supérieure des hauts-fourneaux, ainsi que dans les poussières (cadmies) déposées par les gaz sur leur surface extérieure, accuse la présence de faibles quantités de zinc.

On constate également la présence du plomb dans le minerai. On le rencontre à l'état métallique à la naissance des étalages dans le haut-fourneau (2) et à l'état d'oxyde dans les attaches du gueulard.

Ajoutons encore que des matières organiques peuvent se trouver engagées dans la masse métallifère.

Enfin, la plupart des minerais de fer renferment, comme on le sait, du titane à l'état d'acide titanique.

Les minerais de l'arrondissement de Wassy et des environs de Saint-Dizier sur les départements de la Marne et de la Meuse ne font point exception. On a trouvé dans la sole du haut-fourneau de Sermaize, où l'on brûlait des minerais de Cheminon, des quantités très appréciables de titane métallique.

Lorsqu'on fait un essai par voie sèche sur les minerais de la Haute-Marne, l'intérieur du creuset brâqué se couvre ordinairement d'une teinte rougeâtre qui atteste la présence du titane.

(1). La propriété qu'elles ont de réfléchir les rayons lumineux les rend visibles sur le tas de minerai par un beau soleil.

(2). En réparant le haut-fourneau de Thonnance-les-Joinville, à plusieurs reprises, les ouvriers trouvèrent du plomb métallique qu'ils convertirent en plomb de chasse.

Avant d'exposer les règles à suivre pour doser ces différents corps, je dois, tout d'abord, indiquer par quelle méthode doit se faire une prise de minerai sur la masse désignée à l'analyse.

PRISE DE MINERAI.

On prend sur le tas une certaine quantité de la matière à analyser en choisissant toutes les sortes de minerais comprises dans le tas, et, autant que possible, dans la proportion de leur mélange ; s'il y a moitié gros et moitié fin, il faut encore que la prise soit faite sur cette base de composition. Cela fait, on rapporte le tout au laboratoire et l'on expose les morceaux dans l'étuve placée sous le fourneau afin de les dessécher. L'eau mécaniquement interposée ou hygrométrique se vaporise. Pour que la dessiccation soit complète, la température de l'étuve ne doit pas être inférieure à 100°.

Lorsqu'on juge le minerai entièrement sec, on le retire et on le porte à l'endroit réservé au pilonnage (1). Là, on réduit les gros morceaux en de plus petits de la grosseur d'une noix au plus et on mélange le

(1) Il ne faut point maintenir trop longtemps le minerai à l'étuve, autrement la matière organique, si elle existe, serait en partie décomposée, et, dans la recherche de la perte au feu (1^{re} opération), on obtiendrait des résultats inexacts. L'expérience apprend que le minerai perd de plus en plus de son poids, à mesure qu'on en prolonge la dessiccation. On doit l'interrompre lorsque le minerai est suffisamment sec pour pouvoir être réduit en poudre.

tout avec soin. On en élimine moitié, puis on soumet le reste à un premier pilonnage. Après avoir fait passer le minerai concassé dans un premier tamis renfermant quatre trous par centimètre carré, et dit pour cela tamis de quatre, on en ôte la moitié que l'on jette. On réduit alors la seconde moitié en parcelles plus petites en les brisant au pilon.

Après avoir bien mélangé le tout, on fait passer ce minerai dans un second tamis, dit de douze; puis, on en retranche encore la moitié. On procède ainsi par éliminations de moitié, en faisant passer successivement la matière dans des tamis de plus en plus fins. Après avoir fait passer le minerai par un tamis de 25, on termine par un tamis de soie ayant 120 trous par centimètre carré.

Il arrive souvent qu'au dernier pilonnage les grains de minerai les plus durs résistent à l'action du pilon et, par suite, restent sur le tamis de soie. Le chimiste doit bien se garder de les rejeter, car ces parcelles sont le plus souvent très riches en fer ou en silice. Il faut donc les reprendre afin de les broyer finement pour les tamiser ensuite. Sans cette précaution, le résultat de l'analyse serait inexact.

La prise de minerai étant convenablement faite, voici les règles à suivre pour en faire une analyse complète.

Afin de donner, autant que possible, la composition exacte d'un minerai de fer, il faut en déterminer:

1° *La perte au feu.*

2° *La quantité de sable et d'argile.*

3° Il faut y doser *la silice*. On en déduira *l'alumine non attaquée*.

4° » *le mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine attaquée.*

- 5° » *la chaux.*
6° » *la magnésie.*
7° » *le fer métallique, On en déduira le poids du fer à l'état de sesquioxyde et par différence : l'alumine attaquée. (Opération IV^e).*
8° » *le fer, à l'état de protoxyde et de sesquioxyde.*
9° » *l'acide phosphorique.*
10° » *l'acide sulfurique.*
11° » *l'oxyde de manganèse.*
12° » *l'arsenic s'il y a lieu.*

I^{re} OPÉRATION.

Détermination de la perte par calcination.

L'eau se trouve sous deux états dans les minerais de fer hydratés ; elle y existe comme mécaniquement interposée entre les différentes parties du minerai, c'est ce qu'on appelle l'*Eau hygrométrique* ; elle y existe encore comme eau de *constitution* ou de *combinaison*.

On a déjà fait disparaître l'eau hygrométrique en desséchant le minerai à l'étuve (1).

Pour expulser totalement l'eau de constitution, on

(1) Dans le cas où l'on voudrait doser l'eau hygrométrique, on mettrait 5 grammes de minerai dans une capsule qu'on maintiendrait à 100° pendant quelques heures ; la différence de poids indiquerait généralement celui de l'eau hygrométrique.

calcine dans une capsule en porcelaine, ou mieux de platine, cinq grammes de la poudre ferrugineuse.

Avant d'y verser le minerai, on doit chercher le poids exact de la capsule au moyen de la balance de précision et noter sur un livre nommé le livre des tares et le poids obtenu et la date de la pesée. Il est à remarquer que quelques matières s'attachent souvent aux parois de la capsule et font différer son poids parfois de quelques milligrammes d'une expérience à la suivante. Ici, comme toujours, on doit préférer la méthode des doubles pesées.

Le minerai étant calciné, on obtient de la sorte : l'élimination de l'eau de constitution ou d'hydratation,

— de l'acide carbonique,

— des matières volatiles et organiques.

Cette calcination se fait dans le moufle du fourneau à la température rouge (1). L'opération est terminée au bout d'une demi-heure environ.

On saisit alors, à l'aide de pinces, la capsule, et, avant de la placer sur le plateau de la balance, on la laisse refroidir sur un grillage servant de couvercle à un vase renfermant de l'acide sulfurique et recouvert par une cloche. Si la capsule rouge était abandonnée à l'air libre, elle pourrait augmenter de poids par suite de l'action de la vapeur d'eau sur le minerai et la pesée n'aurait plus l'exactitude voulue. Par cette précaution, l'acide sulfurique très avide d'eau supprime la cause d'erreur.

Lorsqu'on juge la capsule refroidie, on la pèse.

(1) Afin que la volatilisation ne projette rien des matières solides hors de la capsule, on ne doit chauffer que *progressivement*. Pour cela on place tout d'abord la capsule à l'entrée du moufle ; quelque temps après, on l'avance plus profondément et ainsi de suite jusqu'à ce que la capsule ait pris la couleur du vaisseau.

Supposons, comme exemple, que le poids de la capsule ait été de 10 gr. 508; en y ajoutant 5 grammes de minéral, on avait avant la calcination 15 gr. 508. Supposons qu'après calcination on ait trouvé 14 gr. 753; en retranchant ce poids du poids total, on obtient 0,755 pour la perte au feu, de 5 grammes, ou 0,151 pour celle d'un gramme; c'est-à-dire 15,10 0/0. On note ce résultat sur le livre des analyses.

II^e OPÉRATION.

Dosage du mélange de sable et d'argile.

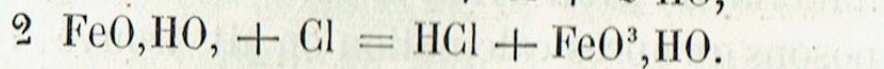
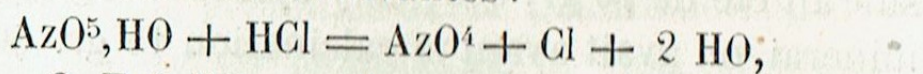
On prend un ballon parfaitement net (1) dans lequel on verse deux grammes de minéral tiré du flacon où il se trouve broyé et tamisé.

Le minéral à introduire doit tomber au fond du ballon sans adhérer aux parois du col.

On attaque le minéral par l'acide chlorhydrique pur, additionné d'un peu d'acide azotique qui détruit les matières organiques et amène les sels de protoxyde au maximum. L'attaque se fait dans deux ballons à la fois de crainte d'accident.

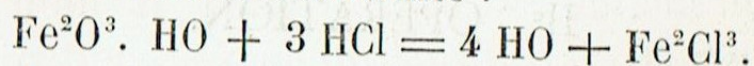
(1) Pour le nettoyage d'un ballon, on peut employer le procédé suivant: on y introduit des rognures de papier à filtrer sur lesquelles on verse une quantité suffisante d'acide chlorhydrique du commerce. Le papier se désagrège et forme une pâte dont le contact suffit, après quelque agitation, pour faire disparaître les impuretés adhérentes au verre. — L'emploi du sable quartzeux donne encore de meilleurs résultats; cependant, comme il s'attache aux parois du ballon, on préfère généralement le premier procédé.

Les réactions produites dans ce cas sont exprimées sous les deux formules suivantes :

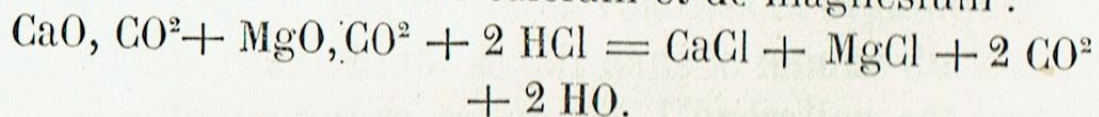


On voit que le chlore devenu libre agit ici comme oxydant. En s'emparant de l'hydrogène de l'eau, il met en liberté de l'oxygène à l'état naissant, c'est-à-dire dans l'état le plus favorable à s'unir à d'autres corps et principalement au fer.

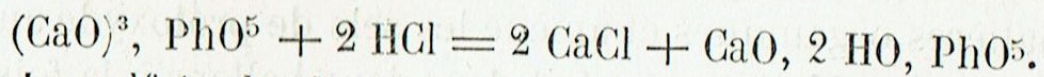
Mais l'acide chlorhydrique transforme en même temps le sesquioxyde de fer en sesquichlorure, ce qu'exprime la formule suivante :



Les carbonates de chaux et de magnésie sont transformés en chlorures de calcium et de magnésium :



Les phosphates de chaux, de fer et d'alumine sont dissouts. La chimie, en effet, nous apprend que tous les phosphates sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique. Entre le phosphate de chaux et l'acide chlorhydrique il se forme du chlorure de calcium et du phosphate monobasique de chaux solubles :



Le sulfate de chaux se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique et devient à la faveur de cet acide beaucoup plus soluble dans l'eau.

Enfin, l'argile est partiellement attaquée ; on sait, en effet, que les acides puissants lui enlèvent de l'alumine (1). Avec l'acide chlorhydrique, il s'est formé du chlorure d'aluminium.

(1) Les acides azotique et chlorhydrique, même à une tempéra-

Quant à l'alumine libre, les acides ne l'attaquent pas, ou ne l'attaquent que très difficilement, en raison de sa grande cohésion.

On transvase (1) ordinairement dans une capsule de porcelaine le contenu du ballon afin de l'évaporer à sec. On a soin de mettre sur la capsule une étiquette indiquant le N° de l'analyse et la formule du contenu.

L'évaporation doit se faire à une température voisine de 100°. A une température supérieure à 110°, les chlorures d'aluminium et de fer se volatiliseraient. Pour plus de sûreté, il est prudent de faire deux opérations au lieu d'une. On expose pour cela pendant vingt-quatre heures la capsule sous le fourneau dans la première étuve et on la recouvre d'une plaque de verre, afin qu'aucun corps étranger ne vienne s'y ajouter.

Lorsqu'on doit opérer plus rapidement, on peut, à la rigueur, se contenter d'une évaporation à sec de 12 heures à une température un peu au-dessous de 110° (2). Pour cela on expose généralement la capsule à

ture voisine de l'ébullition, n'attaquent qu'en partie la plupart des argiles. on n'a pu encore séparer nettement l'alumine de la silice, même en prolongeant l'action des acides et en évaporant plusieurs fois à siccité. — L'action de l'acide sulfurique est plus énergique, mais elle n'est encore que partielle.

(1) Pour cette opération, on imprime au liquide un mouvement de rotation. Retournant ensuite rapidement le col du ballon dans le fond de la capsule, on laisse d'abord sortir une portion du liquide; puis, plongeant l'extrémité du col dans le liquide écoulé, on agite le ballon afin que le sable soit entraîné. On soulève ensuite légèrement le ballon afin de permettre à une nouvelle quantité du liquide de s'écouler; on plonge de nouveau le col dans le liquide et l'on agite comme précédemment. On recommence deux ou trois fois cette opération, jusqu'à ce que tout le sable et le liquide soient transvasés. On lave même avec une pissette remplie d'eau distillée et filtrée l'extrémité du col, afin de faire disparaître le sable qui pourrait y adhérer encore. Sans cet ingénieux procédé, le sable s'attacherait au ballon dont on ne pourrait l'en détacher qu'avec difficulté. Pour y arriver, il faudrait faire usage d'un pinceau placé à l'extrémité d'un fil de platine, puis laver le pinceau sur la capsule.

(2) A cette température, les chlorures se volatilisent *un peu*, et l'o-

l'étuve, le soir, avant de quitter le laboratoire et après avoir activé le feu et augmenté le combustible. L'évaporation à sec se fait pendant la nuit, et la silice, que les acides ordinaires n'attaquent pas, devient gélatineuse. Il faut qu'au lendemain matin le résidu soit entièrement sec. Si, en le remuant avec une baguette de verre, on remarque qu'il soit un peu pâteux, il faut renouveler le feu et chauffer jusqu'à complète siccité. L'évaporation est terminée lorsqu'on ne sent plus les vapeurs chlorhydriques.

Après l'évaporation, on reprend par l'acide chlorhydrique très étendu, on filtre en ayant soin d'étiqueter l'entonnoir des symboles SiO^2 , Al^2O^3 et du numéro de l'analyse ; on lave enfin trois fois avec l'eau distillée de la pissette.

Le filtrage étant achevé, on calcine le résidu au rouge blanc dans une capsule en platine couverte. Ce résidu est formé uniquement de silice, d'alumine libre, de l'argile inattaquée et d'une très faible quantité d'oxyde de fer (1). On pèse et l'on retranche du poids trouvé celui du filtre et celui de la capsule. La différence exprime sensiblement le poids de la gangue.

Quant à la liqueur filtrée, elle contient des chlorures de fer, de calcium, d'aluminium, de magnésium,... avec de faibles quantités de phosphate de chaux, d'alumine et de fer ; on a soin de placer sur le ballon qui

pération IV^e où l'on aura à doser le mélange d'oxyde de fer et d'alumine à l'aide de la liqueur filtrée ici, n'est plus susceptible de fournir des résultats précis. La volatilisation des chlorures étant d'autant plus faible que la température est plus basse et l'évaporation plus lente, il sera toujours préférable d'évaporer vers 100° et pendant 24 heures ; toutefois, vers 110° et pendant 12 heures, la perte est peu sensible.

(1) Quand l'opération est bien faite, il ne reste pas d'oxyde de fer.

l'a reçue une étiquette avec les symboles FeCl , Al^2Cl^3 , et le numéro de l'analyse.

Remarque. — Si le minerai contenait des sulfates de baryte et de strontiane, ils resteraient avec la silice et demanderaient une recherche spéciale. Tous deux, comme on le sait, sont insolubles dans l'eau, résistent, comme tous les sulfates, à l'action des acides et ne sont décomposables que très difficilement par l'action de la chaleur. J'indiquerai dans l'opération XI^e comment le chimiste est amené à supposer la présence de ces sels dans le minerai.

III^e OPÉRATION.

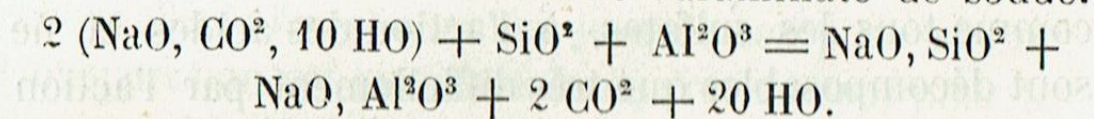
Dosage de la silice.

Pour déterminer le poids de la silice seule, on met le résidu de sable et d'argile dans un creuset de platine avec environ quatre fois (1) son poids de carbonate de soude pur et on chauffe au moufle porté à la température rouge, en ayant soin de couvrir le creuset d'un couvercle également de platine. Il vaut mieux cependant chauffer au gaz avec le soufflet, ce qui permet de surveiller l'opération. On saisit, à l'aide de pinces, le creuset par le milieu; on l'agite sur la flamme en lui imprimant un mouvement circulaire, afin qu'en fondant le carbonate de soude se répartisse sur les parois du creuset, précaution qui permettra de détacher plus facilement la croûte formée quand, tout à l'heure, on reprendra le résidu par l'eau bouillante.

(1) En employant moins de carbonate, une partie seulement de l'alumine se combinerait avec la soude.

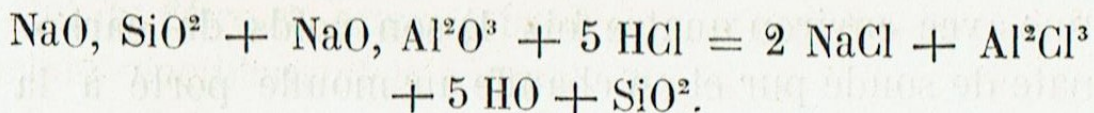
On s'aperçoit que l'on a suffisamment chauffé quand la masse est tellement claire qu'on voit apparaître le fond du creuset.

On maintient ensuite durant 20 minutes environ le produit au rouge vif dans le moufle du fourneau (1). Il se forme alors du silicate et de l'aluminate de soude.



Pour détacher les deux sels, on ajoute, comme nous l'avons dit, de l'eau bouillante, en ayant soin de remuer avec une baguette de verre. On les détache plus facilement encore en plongeant totalement le creuset dans une capsule contenant de l'eau. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence et on laisse reposer environ douze heures. Par de fréquents lavages, on détache la silice adhérente aux parois du creuset.

Il s'est formé des chlorures de sodium et d'aluminium solubles :



On évapore à sec à 110°. Cette fois encore, on place la capsule à l'étuve, le soir, avant de se retirer.

On reprend le lendemain le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, on passe au filtre de cinq, on lave une dizaine de fois au moins, on calcine, on pèse et on obtient le poids de la silice.

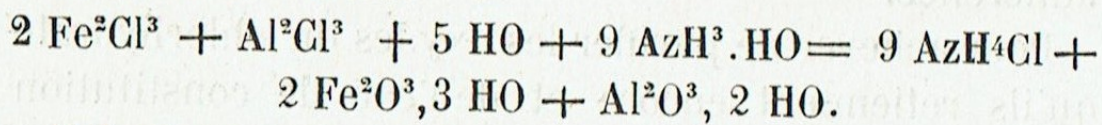
En retranchant le poids trouvé du mélange de sable et d'argile précédemment obtenu, on obtient le poids de l'alumine laissée libre par les acides.

(1). Sans cette précaution, il arriverait souvent qu'une partie seulement de l'alumine se combinerait avec l'alcali. On constate ce fait en traitant par l'eau la matière refroidie, une portion de l'alumine reste indissoute lorsque le creuset n'a pas été ainsi exposé.

IV^e OPÉRATION.

Oxyde de fer et d'alumine.

On porte à l'ébullition la liqueur filtrée dans l'opération II^e. Rappelons-nous qu'elle contient des chlorures de fer, de calcium et de magnésium avec de faibles quantités de quelques phosphates. Après avoir ajouté quelques grammes de chlorure d'ammonium, on précipite par *un peu* d'ammoniaque. Il se forme du chlorure d'ammonium et des précipités d'oxyde de fer hydraté ($\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$), d'alumine, de phosphates d'alumine et de fer.



Il faut verser le moins possible d'ammoniaque, parce que l'alumine s'y dissout légèrement. De plus, trop d'ammoniaque donnerait naissance à une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui s'attacherait au filtre et qu'on ne pourrait séparer des oxydes que difficilement, souvent même avec perte d'une fraction plus ou moins notable du précipité. On fait bouillir pour chasser en cas de doute l'excès d'ammoniaque. Cela fait, on laisse reposer le ballon et le précipité se dépose. En versant de nouveau quelques gouttes d'ammoniaque, la présence ou l'absence du précipité jaune brun connu d'hydrate de sesquioxyde indique si la liqueur renferme encore du fer non précipité. Dans le cas où l'ammoniaque accuserait encore la présence du métal, on le précipiterait par une nouvelle quantité toujours faible du réactif, puis on ferait bouillir comme précédemment. On recommence l'opération jusqu'à ce que l'ammoniaque soit sans action sur la liqueur. On

termine en faisant bouillir une dernière fois pour chasser l'excès d'ammoniaque.

On met durant quelques instants le ballon au repos et le précipité se dépose. On filtre ensuite en employant le filtre de 10 en raison de la quantité de précipité (1).

On peut encore séparer le liquide du précipité au moyen d'un siphon et le transvaser dans un ballon. Après avoir ajouté de l'eau au précipité, on le verse sur le filtre (2).

En lavant à l'eau bouillante et sur le filtre deux ou trois fois le précipité, on le débarrasse en grande partie du chlorhydrate d'ammoniaque qu'il retient par adhérence.

Pour achever de purifier les oxydes du chlorhydrate qu'ils retiennent encore et de l'eau de constitution qu'ils contiennent, on fait sécher le filtre à 100° durant deux heures au moins; on en détache le précipité et on brûle le papier à part. Les cendres et le précipité desséchés sont *porphyrisés* dans un mortier en agate puis *calcinés* au rouge vif dans une capsule de platine (3).

(1) Il faut autant que possible filtrer une liqueur tandis qu'elle est encore suffisamment chaude, car, alors, le filtrage s'opère plus rapidement. Pour séparer facilement le précipité de la liqueur, on a soin en déposant le ballon sur le valet de paille, de l'incliner de manière que le liquide approche de l'extrémité du col. Quand le précipité sera déposé, il suffira d'un léger mouvement pour faire sortir le liquide sans remuer le dépôt.

(2) Pour éviter les erreurs qui pourraient se produire lorsqu'on fait plusieurs analyses à la fois, placez une étiquette sur l'entonnoir avec les symboles FeO , Al_2O_3 et le numéro de l'analyse; — appliquez de même une seconde étiquette avec les symboles MgCl , CaCl sur le ballon contenant la liqueur filtrée.

(3) On sait que le sesquioxyde de fer *fortement* calciné perd un peu de son oxygène et passe à l'état d'oxyde magnétique (Fe^{304}). Ici la calcination, n'ayant pour but que de chasser l'eau et le sel ammoniac des oxydes, n'est pas poussée assez loin pour transformer le peroxyde en oxyde magnétique. Cette calcination n'en modifie donc pas la constitution.

On pèse la capsule refroidie et on déduit du poids trouvé celui de la capsule vide et des cendres du filtre. La différence indique le poids des oxydes sur 5 gr. de minerai, et par suite sur un gramme.

La porphyrisation, la calcination et la pesée sont ici trois opérations qui exigent une certaine attention.

1° Il arrive souvent qu'en porphyrisant le précipité quelques grains sont projetés en dehors du mortier; pour pouvoir les recueillir facilement, on doit placer le mortier sur une très grande feuille de papier verni.

2° Les oxydes porphyrisés ne doivent être chauffés que progressivement jusqu'au rouge vif, car, comme ils retiennent encore une petite quantité de chlorure d'ammonium, ils seraient en partie projetés hors de la capsule, si le sel était trop rapidement volatilisé.

3° Après la calcination, l'alumine anhydre attire en peu de temps la vapeur d'eau atmosphérique : il faut donc la laisser se refroidir sous la cloche où l'air est desséché par l'acide sulfurique. On pèse ensuite la capsule sur une balance de précision enfermée dans une cage de verre où l'air est maintenu constamment sec par des fragments de chlorure de calcium ou de chaux vive. Du reste, on a déjà dû prendre la même précaution dans les opérations I^{re} et II^e.

L'ammoniaque ayant neutralisé l'acide chlorhydrique, les phosphates de la liqueur ont cessé d'être solubles; ils se trouvent donc engagés dans les oxydes. On n'en tient pas compte le plus souvent. On pourrait cependant le faire en dosant le phosphore par la méthode que nous indiquons plus loin (opération IX^e).

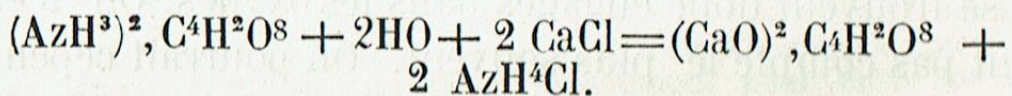
L'ammoniaque n'ayant pas d'action sur les sels de chaux et n'attaquant jamais les sels de magnésie quand la liqueur contient un sel ammoniacal en quantité suffisante, il en résulte que les chlorures de calcium et de

magnésium restent en dissolution dans la liqueur filtrée dans cette opération.

V^e OPÉRATION.

Dosage de la chaux.

On dose la chaux dans la liqueur de laquelle on vient de précipiter l'oxyde de fer et l'alumine. Cette liqueur contient, comme nous l'avons dit, des chlorures de calcium et de magnésium avec du chlorhydrate d'ammoniaque formé dans l'opération précédente et il faut en précipiter la chaux tout en maintenant en dissolution la totalité du chlorure magnésien. Or, la chimie nous apprend qu'un sel de magnésie est en dissolution parfaitement stable lorsqu'il se trouve dans une liqueur à l'état de sel double ammoniacal ; il suffira donc, dans la plupart des cas, d'ajouter à la liqueur une quantité suffisante de sel ammoniac. Mais ici cette précaution devient inutile, puisque le chlorure d'ammonium se trouve naturellement dans le liquide. La dissolution est donc toute prête à recevoir le réactif qui doit précipiter la chaux. Ce réactif n'est autre que l'oxalate d'ammoniaque, qui forme un précipité d'oxalate de chaux.



Il faut que, dans cette opération, on sente l'odeur ammoniacale, indice certain de la décomposition de l'oxalate.

On laisse reposer le ballon pendant au moins 24 heures, afin de permettre à l'oxalate de chaux de se

déposer; le dépôt ne se formant que lentement et difficilement, on a remarqué qu'une température de 40 à 50° facilitait le précipité d'oxalate. C'est pourquoi on dépose le ballon sur la banquette du bain de sable, c'est-à-dire assez loin pour que la température ne soit pas trop élevée et assez près cependant pour que la température soit la plus favorable au dépôt du sel calcaire.

On passe au filtre de Suède (1) en faisant usage du filtre de 7. On ne jette d'abord sur le filtre que la partie claire de la liqueur; on jette ensuite le précipité.

On calcine au rouge blanc l'oxalate de chaux avec le filtre qui le contient. Le sel est décomposé; l'acide oxalique se réduit en acide carbonique, oxyde de carbone et acide formique et la chaux reste. On peut la doser à l'état de chaux caustique en menant assez vivement l'opération. C'est le procédé le plus rapide. Cependant, pour plus de sûreté, on la dose ordinairement à l'état de sulfate de chaux.

L'acide carbonique de l'air se combine en effet rapidement avec la chaux, si l'on apporte quelque lenteur dans le dosage. Dès lors, le poids obtenu n'exprime plus celui de la chaux proprement dite. On évite cette source d'erreur en dosant l'alcali à l'état de sulfate. Pour cela,

(1) Il existe principalement quatre sortes de filtres. Les premiers en papier gris ordinaire, les seconds en papier anglais, d'autres en papier de Suède, d'autres enfin en papier dit de Berzelius.

Les premiers ne sont généralement pas employés dans les opérations qui exigent quelque précision; on se sert de préférence de filtres en papier anglais ou en papier de Suède. En faisant usage de papier anglais, la liqueur passe généralement bien, le tissu en est plus serré que dans le papier gris, sans cependant l'être trop. — Lorsqu'il faut filtrer une liqueur renfermant une substance caustique en dissolution, il est préférable de faire usage de papier de Suède. Son tissu est plus serré que celui des papiers précédents et moins attaquant par les solutions caustiques.

Dans tous les cas, le papier Berzelius serait le meilleur, ses fibres sont plus serrées que celles des autres papiers et les solutions alcalines même très concentrées ne l'attaquent pas. Le seul inconvénient que présente son emploi c'est que l'opération du filtrage dure un temps trop long.

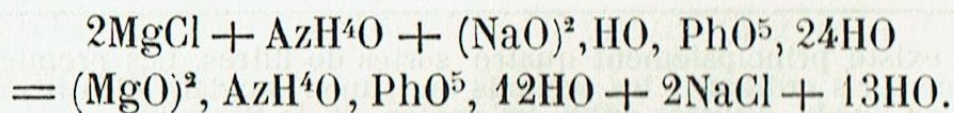
on attaque la chaux par l'acide sulfurique étendu, on fait évaporer dans un ballon, on calcine modérément, puis on pèse. Du poids du sulfate de chaux, on tire celui de la chaux qui en forme les 7/17^{es}.

VI^e OPÉRATION.

Dosage de la magnésie.

La chaux étant séparée, la liqueur filtrée ne contient plus que des chlorures de magnésium et d'ammonium. On dose la magnésie à l'état de pyrophosphate de magnésie : $(\text{MgO})^2$, PhO_5 .

Pour cela, on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque en excès, on y verse ensuite un excès d'une dissolution froide (1) de phosphate de soude. On agite avec une baguette de verre sans toucher les parois du ballon, autrement le sel s'y attacherait avec force et ne pourrait être enlevé qu'avec difficulté. Laissant alors reposer (2) pendant 12 heures, il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien :



Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est un peu soluble dans l'eau pure. Autrefois, on en tenait compte, mais on sait maintenant qu'un volume d'ammoniaque avec trois parties d'eau donnent une dissolution où il est complètement insoluble.

On réunit le précipité sur un filtre et on le lave avec

(1) Dans le cas contraire, la liqueur ne resterait pas ammoniacale.

(2) L'endroit où repose le ballon ne doit pas être trop chaud.

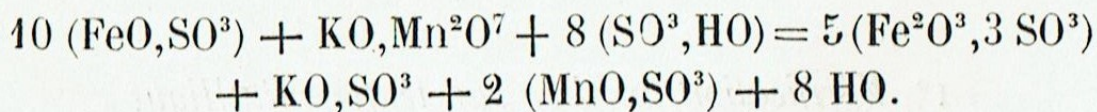
la solution d'un volume d'ammoniaque pour *trois* d'eau. On le sèche à 100° et on le sépare du filtre. Le papier est brûlé et le phosphate calciné au rouge. A cette température, le précipité abandonne de l'ammoniaque et de l'eau et laisse un résidu de pyrophosphate de magnésie : $(\text{MgO})^2, \text{PhO}^5$. On pèse ensemble et ce résidu et les cendres du papier.

Faisant la correction du poids du filtre, on obtient celui du pyrophosphate, renfermant 36,036 pour 100 de magnésie, ou les $\frac{40}{111}$

VII^e OPÉRATION.

Dosage du fer. — Déduction de l'alumine attaquée par les acides.

On le dose au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse. Le procédé est établi sur ce fait que, quand on ajoute du permanganate de potasse ou caméléon à une solution d'un sel de protoxyde de fer contenant un excès d'acide, le permanganate est réduit, une partie de son oxygène se porte sur le protoxyde de fer et le suroxyde :



Dans cette formule, l'équivalent du fer est 280, celui du permanganate est 158 ; donc, pour transformer 280 de fer de protoxyde en peroxyde, il faudra 158 de caméléon et, par suite, pour transformer un gramme de fer, il faudra $\frac{158}{280}$ ou 0 gr. 5643 du réactif.

Si donc on dissolvait 5 gr. 643 de permanganate

dans un litre d'eau distillée, on aurait une liqueur capable de transformer 10 grammes de fer en sesquioxyde. — 100 centimètres cubes pourraient donc en transformer un gramme. Le nombre de centimètres cubes employés pour opérer la peroxydation du fer permettra de déduire la quantité inconnue de fer contenue dans un gramme de la matière essayée.

On nomme *titre* de la dissolution de caméléon le poids de fer transformé par 100 centimètres cubes de cette liqueur.

Pour préparer la liqueur de permanganate, il n'est point nécessaire de mettre par litre le nombre rigoureux 5 gr. 643, il suffit de dissoudre dans l'eau distillée approximativement 5 à 7 grammes de caméléon cristallisé et d'étendre pour faire un litre. On cherche ensuite le *titre* du réactif ainsi préparé.

Ce titre se conserve bien durant quelques jours ; mais, comme, à chaque fois qu'on ouvre le flacon, les poussières organiques de l'air exercent sur la liqueur une action réductrice, il est prudent de le vérifier de nouveau après qu'on en a fait usage durant un temps relativement notable,

Cette vérification peut se faire par le *fer métallique* ou par le *sulfate de fer ammoniacal*.

1° *Vérification du titre par le fer métallique*

OU : PROCÉDÉ DE MARGUERITTE.

On prendra 1 gr. de fil de fer clavecin frotté avec du papier à l'émeri très fin, on le mettra dans un ballon avec 100 centimètres c. d'acide sulfurique ou chlorhydrique pur étendu d'eau, on ajoutera un gramme de carbonate de soude pour créer une atmosphère d'acide car-

bonique. On chauffera lentement, puis, quand tout le fer sera dissous, on laissera refroidir. On complètera enfin un litre avec l'eau distillée en ayant soin d'agiter afin de bien mélanger. Prenant alors à l'aide d'une pipette 100 centimètres cubes de ce liquide représentant $\frac{1}{10}$ du poids du fer, c'est-à-dire un centigramme, on les versera dans un vase en verre et on les étendra d'eau de façon à faire un volume environ double du premier.

Cela fait, on remplit une burette graduée en centimètres cubes et dixièmes de la solution de caméléon ; la burette la plus avantageuse pour cet usage est celle de Mohr. On laisse couler le réactif goutte à goutte dans la solution de fer, en ayant soin de remuer constamment avec une baguette de verre. Au commencement, la teinte rouge du permanganate disparaît par l'agitation ; bientôt, la liqueur prend une teinte un peu jaunâtre, mais, à mesure qu'on laisse tomber les gouttes du corps oxydant, la couleur jaune s'accroît de plus en plus, une dernière goutte enfin fait virer le liquide au rouge permanent. C'est alors qu'il faut mettre fin à l'écoulement au moyen de la pince de la burette, et noter avec soin le nombre de centimètres cubes et de dixièmes de cent. cub. employés à peroxyder un centigramme de fil de fer clavecin et, par suite, un gramme.

On fera un second essai en prenant 100 nouveaux centimètres cubes de la dissolution du fer. Si l'on emploie pour la peroxydation le même nombre de centimètres cubes de caméléon, ou une différence qui ne dépasse pas $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, on s'en tiendra là. Dans le cas contraire, on fera un troisième, puis un quatrième essai, et l'on prendra la moyenne des der-

niers nombres de centimètres cubes qui diffèrent le moins.

Si le fer clavecin dissous était parfaitement pur, on connaîtrait déjà le titre de la liqueur oxydante, c'est-à-dire la quantité de fer que 100 centimètres cubes de permanganate font passer à l'état de sesquioxyde. Mais il n'en est pas ainsi. Le fil clavecin contient, en général, 99,5 pour 100 de fer pur avec 0,4 de carbone, il n'entraîne donc que 0 gr. 996 de fer pur dans la quantité de fil que nous avons pesée; et, comme, dans chaque essai, nous n'opérons que sur 100 c. cubes, c'est-à-dire sur le $\frac{1}{10}$ de la dissolution totale, nous ne soumettons à l'expérience que 0 gr. 0996 de fer pur.

Admettons que nous ayons employé en moyenne 10 cent. cub. 2, de caméléon, nous dirons:

10 cent. cubes 2, transforment. . . . 0,0996 gr.

1 cent. cube, transformera $\frac{0,0996}{10,2}$

Et 100 c. c. transformeront: $\frac{0,0996 \times 100}{10,2} = 0,97647.$

2° *Vérification du titre par le sulfate de fer ammoniacal.*

Le sulfate de fer ammoniacal est un sel non efflorescent et non peroxydable à l'air; on le recommande principalement pour établir rapidement le titre de la liqueur de permanganate. La formule de ce sel s'établit de la manière suivante:



Si l'on y remplace chaque symbole par son équivalent, on trouve 196 pour l'équivalent de ce corps.

Si donc 196 gr. du sel contiennent 28 gr. de fer,

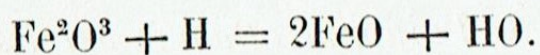
1 gr. en contiendra $\frac{28}{196}$ ou $\frac{1}{7}$.

Ce résultat étant connu, on pèsera exactement 14 décigrammes du sel pur. On le fera dissoudre dans un mélange d'environ 200 cent. cubes d'eau et de 20 cent. cub. d'acide sulfurique étendu ; on achèvera en y faisant couler goutte à goutte la dissolution de caméléon jusqu'à ce que la couleur rose permanent du liquide marque la fin de l'opération.

Le nombre de centimètres cub. employés indiquera la quantité de permanganate correspondante à 2 décigrammes de fer. Une simple proportion donnera la quantité de fer correspondante à 100 cent. cubes de caméléon. Ce sera le titre de la dissolution (1).

Ceci posé, veut-on déterminer la quantité de fer contenu dans un minerai ? Voici la marche de l'expérience :

Première méthode. — Versez sur un gramme de minerai broyé et tamisé 30 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu ; faites bouillir pendant 2 ou 3 heures, laissez refroidir, puis ajoutez environ cent cent. cub. d'eau. Inclinez le ballon et faites glisser le long du col environ 6 grammes de zinc exempt de fer, il se dégage de l'hydrogène qui transforme le peroxyde en protoxyde :



Le dégagement ne devra pas être trop rapide ; on pourra favoriser la réaction en faisant chauffer légèrement le ballon au bain de sable, et, comme l'action devra durer 3 ou 4 heures, on ajoutera un ou deux morceaux de zinc si cela est nécessaire.

(1) Avant d'employer le sulfate de fer ammoniacal, il est prudent d'en vérifier la pureté, en s'assurant si un gramme du sel renferme bien exactement 2 décigr. de fer. On se servira pour cela d'une solution de permanganate dont le titre a été obtenu par le procédé Margueritte.

Le fer étant ramené au minimum, procédez aussi rapidement que possible à sa suroxydation au moyen de la solution de caméléon. Toutefois, avant d'en faire l'essai, assurez-vous que la liqueur est acide en y ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. Chaque goutte de la solution transformera, en se décolorant, le protoxyde en sesquioxyde.

La première goutte non décolorée indiquera que la solution ferrugineuse ne renferme plus de protoxyde. De la quantité du corps oxydant employé, vous déduirez la richesse en fer.

Supposons, par exemple, la liqueur de permanganate titrée comme précédemment et admettons qu'il ait fallu employer 30 cent. cub. 9 de caméléon dans l'essai d'un minerai, nous poserons :

$$\text{de } \frac{100}{30.9} = \frac{0,97647}{x}, \text{ on tire : } x = 0,30173,$$

ou, d'une manière générale :

$$\frac{N}{N'} = \frac{0,97647}{x}.$$

Il y a donc en fer 30,173 p.0/0 dans le minerai essayé.

Dosage de l'alumine attaquée par les acides.

La proportion de fer connue, il nous sera facile de faire le dosage de l'alumine combinée aux acides. Rappelons-nous que l'opération IV^e nous a donné le poids du mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine anhydre. Il reste donc à chercher le poids de sesquioxyde que peut fournir le fer obtenu. On aura par différence le poids de l'alumine combinée aux acides.

Or, pour calculer le poids du fer transformé tout entier en sesquioxyde, on raisonnera comme il suit :

Dans le sesquioxyde anhydre (Fe^2O^3), les quantités

pondérables de fer et d'oxygène étant entre elles comme 56 et 24, ou, plus simplement, comme 7 et 3, on dira :

7 de fer se combinant avec 3 d'oxygène,

1 se combinera id. $\frac{3}{7}$ id.

et 30,173 se combineront avec $\frac{3 \times 30,173}{7}$ ou 12,931

Donc (30,173 + 12,931) ou 43,104 représenteront la proportion de sesquioxyde de fer p. 0/0 contenue dans le poids du mélange cherché dans l'opération IV^e. Une simple différence donnera le poids de l'alumine attaquée par les acides.

Deuxième méthode. — Attaquez un gramme de minéral par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, faites bouillir comme précédemment et laissez refroidir. Versez ensuite goutte à goutte environ 25 centimètres cubes d'acide sulfurique pur ; puis faites bouillir pendant 2 heures au moins ; la liqueur doit prendre une teinte blanchâtre et se réduire en grande partie. Cela fait, ajoutez de l'eau comme dans la première méthode, puis du zinc ; laissez dégager de l'hydrogène, suroxydez par le permanganate et dosez (1).

Troisième méthode(2). — On attaque dans un creuset de platine 1 gr. de minéral par 4 gr. de carbonate de soude au moufle ou à la lampe à gaz. On s'assure que

(1) On reconnaît généralement que l'on a assez ajouté de zinc lorsque la liqueur est décolorée et prend une teinte blanchâtre. Cette marque toutefois est insuffisante: il faut, si l'on veut s'assurer de la réduction totale du sesquioxyde de fer, faire usage du sulfocyanure de potassium qui donne une coloration rouge-sang à toute liqueur qui n'en contiendrait même qu'une fraction très minime.

(2) Cette méthode est préférable dans quelques cas, parce qu'elle désagrége complètement les hématites rouges et brunes qui, dans d'autres conditions, sont difficilement attaquées par les acides.

la masse est totalement fondue. Après avoir laissé refroidir pendant quelque temps, on détache avec l'eau bouillante et l'on verse le tout dans un ballon de moyenne grandeur à l'aide d'une capsule en porcelaine.

On verse alors de l'acide sulfurique goutte à goutte jusqu'à ce que l'on n'entende plus un bruit analogue à un fer rouge plongé dans l'eau et l'on chauffe assez fortement pour obtenir une vive ébullition et une réduction rapide. On retire ensuite le ballon, on laisse refroidir et on y verse de l'eau de manière à le remplir à-demi. Faisant bouillir de nouveau, on ajoute, pendant l'ébullition, quelques grammes de sulfite de soude ($\text{NaO} ; \text{SO}^2$) qui remplit le même rôle que le zinc dans les méthodes précédentes, c'est-à-dire qu'il transforme le sesquioxyde de fer en protoxyde, en lui prenant de l'oxygène pour se changer en sulfate de soude. Pendant l'opération, il faut de temps en temps s'assurer, à l'aide du papier bleu de tournesol, que la liqueur est encore acide, sans quoi il faudrait ajouter un peu d'acide sulfurique et faire bouillir de nouveau.

On cesse de chauffer et d'ajouter du sulfite lorsque la liqueur est devenue claire et transparente. On laisse refroidir et on ajoute un peu d'acide sulfurique avant de faire le titrage au permanganate.

VIII^e OPÉRATION.

Dosage du peroxyde et du protoxyde de fer dans le minéral.

Pour déterminer dans un minéral le fer à ses deux états, il faut, après avoir trouvé la quantité totale de

fer par l'opération précédente, rechercher la quantité de protoxyde existant dans le minerai.

Pour cela, on attaque par l'acide sulfurique, sans ajouter de zinc, un gramme de minerai et l'on titre par le permanganate de potasse. Une simple proportion indiquera la quantité de fer à l'état de protoxyde.

En retranchant le poids du fer obtenu du poids du fer total, on trouve celui du peroxyde par différence.

IX^e OPÉRATION.

Dosage de l'acide phosphorique.

Première méthode. — On dose l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie. Mais, avant de subir cette transformation, on doit le séparer sous la forme de phosphate molybdo-ammoniacal. C'est ce qui s'opère au moyen de la *solution* azotique de molybdate d'ammonium ($\text{AzH}^4\text{O}, \text{MoO}^3$). Voici le moyen de préparer ce réactif.

Prenez environ 50 grammes de cristal de molybdate d'ammoniaque; faites-les dissoudre dans 200 grammes d'ammoniaque étendue, puis versez peu à peu cette dissolution dans un litre d'acide azotique. De la sorte, l'acide nitrique se trouve en excès et l'acide molybdique forme les $\frac{5}{100}$ environ de la solution. Si la liqueur reste un peu trouble, ou si tout le sel ne se dissout pas, filtrez la dissolution sur un entonnoir contenant de l'amiante. Vous aurez ainsi la liqueur molybdique dans laquelle une liqueur acide contenant des phosphates en dissolution forme un précipité jaune com-

posé d'acide molybdique, d'*acide phosphorique*, d'ammoniaque et d'eau (1).

Ce réactif est très propre à reconnaître même de faibles quantités d'acide phosphorique ou de phosphore dans les analyses de fontes et de minerais.

Il faut préparer la solution peu de temps avant l'opération, car, quand on conserve la solution azotique de molybdate pendant un certain temps, il se dépose toujours de l'acide molybdique. Dans le cas où l'on ferait usage d'une solution azotique molybdo-ammoniacale un peu ancienne, il faudrait l'essayer sur un minerai composé artificiellement.

Pour cela, faites avec de l'eau chaude une dissolution de sulfate de fer, filtrez et ajoutez quelques gouttes d'acide azotique.

Dans la liqueur, faites dissoudre environ un décigramme de phosphate de soude, puis versez la solution molybdique. Si, en chauffant à 40°, vous obtenez un précipité, vous pouvez faire usage de la solution molybdique.

Pour déterminer maintenant la quantité d'acide phosphorique contenue dans un minerai, on en attaque 1 gr. par l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique. On fait évaporer à 110° et on reprend par l'acide chlorhydrique étendu. On filtre pour séparer la gangue.

Quant à la liqueur, on l'évapore à un très petit volume (15 à 20 cent. cubes au plus).

(1) Suivant Seligsohn, ce composé serait formé en moyenne de:

Acide molybdique. . .	90,744
Acide phosphorique. .	3,142.
Oxyde d'ammonium. .	3,570
Eau.	2,544
	100

Alors, on précipite par la solution azotique molybdo-ammoniacale, en ayant soin d'en mettre environ 4 fois le volume de la liqueur restée. On obtient un précipité jaune vif de phospho-molybdate d'ammonium. Ce précipité reste assez longtemps en suspension; c'est pourquoi, pour le rassembler, on laisse reposer la liqueur durant 24 heures dans une étuve dont la température ne dépasse pas 40°. Une partie du phosphate ammoniaco-molybdique se dépose, une autre surnage. Avec une forte loupe on reconnaît que le précipité est en grains cristallins.

On décante la liqueur à travers un filtre de 5. On lave quatre fois au moins le précipité avec un mélange composé de 100 parties de la solution de molybdate d'ammonium pour 20 d'acide nitrique et 80 parties d'eau.

Après chaque lavage, on décante à travers le même filtre. Cela fait, on dissout le précipité jaune dans un peu d'ammoniaque et l'on fait passer la dissolution à travers le filtre précédent afin d'y dissoudre les parties du précipité qui y seraient restées adhérentes. On lave avec un mélange de 3 parties d'eau et une d'ammoniaque, et l'on réunit à la dissolution les eaux de lavage. Enfin on précipite par une solution magnésienne de la composition suivante :

Mixture magnésienne.	{	Eau.	17 cent. cubes.
		Sulfate de magnésie.	110 grammes.
		Chlorhydrate d'ammoniaque.	140 gr.
		Ammoniaque	300 gr. (Wurtz).

Il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Après l'avoir calciné et pesé, on dose l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de

magnésie : $(\text{MgO})^2, \text{PhO}_5$, renfermant les $\frac{71}{111}$ d'acide phosphorique, c'est-à-dire 63,96 0/0.

2° *Méthode.* — DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MINERAIS, SCORIES, LAITIERS ET FONTES, *procédé indiqué par M. A. DE VATHAIRE, anciennement ingénieur à St-Dizier.*

« La présence de l'alumine est un obstacle au dosage du phosphore dans les minerais et les produits d'art. L'alumine existe aussi dans les fontes. La présence d'une grande quantité de fer augmente encore la difficulté. Quand il y a peu d'alumine, la méthode suivante, due à Fresenius, est la plus pratique et suffisamment exacte. Elle est fondée sur ce fait que les oxydes de fer et d'alumine ne sont pas précipités par l'ammoniaque en présence des acides organiques, tels que l'acide tartrique et l'acide citrique. Le dosage du phosphore se fait de la manière suivante :

« Les minerais, scories, laitiers ou fontes sont attaqués par l'eau régale ; on sépare la silice par évaporation à siccité. On précipite ensuite par l'ammoniaque ; le fer et l'aluminium à l'état d'oxydes et de phosphates sont lavés sur le filtre et redissous dans une solution d'acide tartrique en grand excès. On rend ammoniacal, puis on ajoute un *sel de magnésie* et on abandonne pendant plusieurs jours la liqueur où se dépose lentement, mais à peu près complètement, le phosphate ammoniaco-magnésien souvent impur, si surtout la liqueur était concentrée. On décante le liquide, on redissout le précipité par de l'acide tartrique, on étend d'eau, on ajoute de l'ammoniaque et, après 48 heures, on recueille sur un filtre le phosphate ammoniaco-magnésien qui, cette fois, est parfaitement pur et donne

le poids de phosphore dont le phosphate calciné contient 28 pour 0/0. »

« Quand il y a peu de phosphore et beaucoup d'alumine, il n'y a pas de précipitation, ou le poids trouvé est trop faible. »

Troisième méthode. — MÉTHODE DE M. EUG. PERROT, soumise au jugement de l'Académie des sciences en 1881.

Cette méthode donne un grand degré de netteté et semble plus rapide que celles qu'on a jusqu'ici proposées. Elle a pour base les faits suivants :

« 1° La propriété que possèdent les phosphates de chaux d'être précipités par l'ammoniaque.

« 2° La solubilité des phosphates de chaux et de magnésie dans l'acide acétique, et l'insolubilité des phosphates de fer et d'alumine dans ce réactif.

« 3° La propriété dont jouissent les phosphates solubles, acides ou basiques, de précipiter les sels d'argent, sous forme d'un précipité jaune de phosphate tribasique d'argent $(\text{AgO})^3$, PhO^5 . Ce précipité jaune-citron est insoluble, excepté dans l'ammoniaque.

« 4° Enfin, la facilité avec laquelle on peut doser l'argent non employé à la réaction.

D'après ce qui précède :

« On prépare une solution d'argent, en dissolvant 6 gr. 895 d'azotate d'argent pur dans l'eau distillée ; on complète le volume pour faire 1,000 centimètres cubes, ce qui correspond à 4 gr. 565 d'argent par litre ; 1,000 c. c. de cette liqueur précipitent 0 gr. 710 d'acide phosphorique. D'autre part, on dissout 5 gr. 414 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, et l'on complète le volume 2,000 c. c. ;

« 100 c. c. de cette solution précipitent 0 gr. 500 d'argent.

« Les liqueurs étant convenablement préparées, on peut procéder au dosage. A cet effet, on attaque la matière phosphatée par l'acide azotique. La solution filtrée, on lave la partie insoluble à l'eau distillée chaude; les eaux de lavage réunies à la liqueur acide, on sursature celui-ci par l'ammoniaque.

« Le précipité formé, qui contient tous les phosphates, est lavé à l'eau distillée ammoniacale; ce lavage une fois terminé, sur un très petit filtre sans pli, on dissout le précipité sur le filtre même (en changeant de récipient), en l'arrosant avec l'acide acétique; les phosphates de chaux et de magnésie sont seuls dissous. On lave la partie insoluble avec de l'acide acétique dilué; la liqueur filtrée est de nouveau additionnée d'ammoniaque, jusqu'à formation d'un précipité ne se dissolvant plus par l'agitation; on fait disparaître ce précipité par une goutte d'acide acétique. Cette liqueur a dû être recueillie dans un flacon de 250 c. c. se bouchant à l'émeri; on y verse, au moyen d'une pipette graduée, 100 c. cub. de la solution d'argent désignée ci-dessus; on agite, et il se produit aussitôt le précipité jaune caractéristique de phosphate d'argent; ce précipité déposé, on verse la solution salée, au moyen d'une burette graduée en dixièmes de cent. cub., jusqu'à cessation complète du précipité cailleboté ou du louche de chlorure d'argent; on opère du reste comme pour l'essai d'une monnaie; on lit sur la burette le volume de liqueur salée employé.

« Si l'on a en vue de doser séparément l'acide phosphorique soluble, il est entendu qu'il suffit de traiter la matière par l'eau, sans traitement par l'acide.

« Si l'on cherche l'acide rétrogradé, on l'isolera d'abord
« par le citrate d'ammoniaque, en se conformant d'ail-
« leurs aux méthodes connues.

« Malgré l'abondance des détails, cette méthode est
« rapide, puisque l'on n'a pas à attendre le dépôt tou-
« jours long du phosphateammoniac-magnésien; elle
« présente de plus l'avantage d'une réaction nette et
« précise. » (Comptes-rendus).

X^e OPÉRATION.

Dosage du manganèse.

Il est facile de s'assurer qu'un minerai renferme du manganèse. On fait fondre, pour cela, de la potasse dans un creuset en platine; on y verse ensuite la poudre à analyser; s'il y a du manganèse, la potasse prend une coloration verdâtre caractéristique. Ce procédé révèle la présence de quantités même très faibles de manganèse.

Cela fait, on dose le manganèse par l'une des méthodes suivantes. — La seconde méthode est surtout recommandable.

Première méthode. — En raison de la faible teneur de manganèse qui existe dans la plupart des minerais de la Haute-Marne, l'attaque se fait sur 3, 4 ou 5 grammes par l'eau régale. On fait ensuite évaporer à une température voisine de 100° et l'on reprend par l'acide chlorhydrique étendu. On filtre pour séparer la gangue. La liqueur acide contient surtout des chlorures de fer, d'aluminium, de calcium, de magnésium et de manganèse. Pour la neutraliser, on ajoute de

l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle soit de couleur brun rouge (1); puis de l'acétate de soude (2) jusqu'à ce que la teinte soit rouge foncé. On ajoute du succinate d'ammoniaque (3) en chauffant *légèrement* (4). L'alumine se précipite complètement avec le peroxyde de fer changé en succinate de fer (Fe^2O^3 , $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6$). Après refroidissement, on sépare le précipité brunâtre par filtration. On lave le filtre avec de l'eau froide (5). Pour séparer ensuite le manganèse de la chaux et de la magnésie, on le précipite par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque jaune, saturé d'acide sulfhydrique. On remplit complètement le ballon avec de l'eau, on laisse déposer le sulfure de manganèse précipité et on le sépare par filtration. Le sulfure de manganèse est ensuite transformé en oxyde rouge par grillage et calcination. On le pèse à cet état en tenant compte des cendres du filtre.

Deuxième méthode. — La méthode précédente ne donne généralement pas des résultats rigoureusement exacts en raison de la difficulté de séparer totalement le manganèse du fer. Le 5 février 1881, à la réunion de la société minéralogique de St-Etienne, M. Rollet, membre de cette société, exposait, pour le dosage du manganèse, une méthode par pesées, ayant pour elle

(1) Il faut bien se garder d'en trop verser, autrement le chlorure de manganèse se précipiterait avec le chlorure brun de fer. La coloration indique la mesure.

(2) L'acétate de soude a pour propriété de précipiter le peroxyde de fer et l'alumine qu'il sépare de leurs dissolutions salines à la température de l'ébullition.

(3) Mais, comme tout le fer n'est pas précipité, on ajoute du succinate d'ammoniaque qui achève la précipitation du peroxyde de fer combiné avec lui.

(4) Car les chlorures se volatiseraient.

(5) A chaud, un tiers de l'acide succinique serait mis en liberté en entraînant en dissolution un peu de succinate de fer.

les avantages de la rapidité et d'une grande exactitude. Voici son procédé :

« Quelle que soit la matière dans laquelle on doit doser le manganèse, fer, fonte, aciers ou minerais, l'attaque se fait sur un poids de 1, 2 ou 3 grammes (suivant les teneurs supposées) par 30 centimètres cubes d'acide azotique à 25° plus 20 centimètres cubes d'eau pour faciliter l'attaque. (Si le minerai est inattaquable par l'acide azotique, on le rend attaquable par une fusion au carbonate de soude.) On fait chauffer pour faciliter l'attaque en évitant de provoquer une trop grande évaporation du liquide. On opère de préférence dans une capsule en porcelaine de 250 centimètres cubes environ ; lorsque l'attaque est terminée, ou à peu près, on ajoute 8 à 10 gr. de chlorate de potasse en cristaux, on fait chauffer à la température de l'ébullition pendant 10 à 15 minutes, puis on étend de 50 à 100 centimètres cubes d'eau ; on filtre et on lave un peu. »

« Le filtre est repris à chaud dans la capsule qui a servi à l'attaque, par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide azotique ; après dissolution du précipité et neutralisation un peu incomplète par l'ammoniaque, on ajoute 10 cent. cub. d'une dissolution concentrée d'acétate d'ammoniaque et on fait bouillir pendant 5 à 10 minutes. La silice et le fer qui étaient restés avec le manganèse dans la première opération sont seuls précipités. On filtre et on lave. »

« Dans la liqueur filtrée et rendue ammoniacale, on précipite le manganèse par une dissolution de brome, 100 cent. cubes pour les aciers et 200 cent. cubes pour les ferro-manganèse. »

« On filtre après avoir agité pour hâter le dépôt du

précipité, on sèche, on calcine et on pèse à l'état d'oxyde rouge. »

Nota. — « Pour les matières siliceuses, les fontes et certains aciers, il ne faudrait pas faire bouillir trop longtemps pour la dissolution par l'acide azotique et l'eau, le liquide filtrerait trop lentement. Il est bon d'ailleurs de faire usage de papier filtre assez poreux. »

Voici quelques résultats obtenus par la méthode de M. Rollet, mis en parallèle des résultats obtenus sur les mêmes matières par l'autre méthode :

			1 ^{re} méthode.	2 ^e méthode.
Fonte Bessemer.	Dosage sur	3 gr.	3 mill. 100	3 mill. 249
Scories Bessemer.	---	1 gr.	2 mill. 630	2 mill. 750
Acier Bessemer.	---	3 gr.	0 mill. 864	0 mill. 916
Ferro-manganèse.	---	1/2 gr.	73 mill. 296	73 mill. 296

La différence des résultats provient de ce que, par une méthode, il reste encore un peu de manganèse avec le fer.

Avec la méthode de M. Rollet, un seul opérateur peut faire 7 à 8 dosages de manganèse en 2 h. 1/2 ou 3 heures au plus.

XI^e OPÉRATION.

Dosage de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique entre dans les minerais de la Haute-Marne surtout à l'état de combinaison avec la chaux, et quelquefois, mais rarement, avec de faibles quantités de baryte.

Pour en effectuer le dosage, on pulvérise 10 grammes de minerai qu'on met dans un ballon avec trois litres

d'eau distillée. On le laisse en contact avec le liquide pendant deux jours au moins, en prenant soin d'agiter très fréquemment de manière à mettre la matière pulvérulente en suspension. Au bout de ce temps, quand la partie nondissoute est bien rassemblée au fond du matras, on décante la liqueur claire et l'on reprend le résidu par une nouvelle quantité d'eau pure. On laisse prolonger pendant un jour au moins l'action du liquide en ayant soin d'agiter encore. Après ce temps, on peut considérer comme complète la dissolution du sulfate de chaux.

On décante une dernière fois et l'on reçoit sur un filtre la matière insoluble qu'on lave à l'eau froide.

On partage alors en deux parties égales toutes les liqueurs décantées et filtrées. Pour s'assurer que le mesurage s'est fait avec exactitude, on le contrôle par la balance.

Dans l'une des fractions on dose la chaux par l'oxalate d'ammoniaque qui donne un précipité d'oxalate de chaux. (Voir plus haut, 5^e opération. — Dosage de la chaux).

Dans l'autre, on dose l'acide sulfurique par le chlorure de barium. On obtient un précipité de sulfate de baryte insoluble. On fait bouillir ce précipité, autrement la filtration serait des plus difficiles.

Après l'avoir recueilli sur un filtre, on le lave ; on le calcine ensuite, puis on le pèse.

L'équivalent du sulfate de baryte étant 116,50, celui de l'acide sulfurique 40, on aura le poids de l'acide en prenant les $\frac{400}{1165}$ ou les $\frac{80}{233}$ du poids total, c'est-à-dire en le multipliant par 0,34334 cent millièmes.

Presque toujours, les résultats obtenus en dosant et la chaux et l'acide concordent avec ceux qu'indique la

formule CaO, SO_3 ; c'est-à-dire qu'ils sont entre eux comme 28 et 40, équivalents respectifs des deux corps.

Lorsque cette concordance n'est pas à peu près rigoureuse, c'est que le dosage a été mal fait ou que le minéral renferme une autre base que la chaux. On est conduit à présumer la présence de la baryte ou plus rarement de la baryte et de la strontiane.

XII^e OPÉRATION.

Dosage de l'arsenic.

Les minerais de la Haute-Marne ne renferment généralement pas d'arsenic. Cependant, on l'a rencontré dans plusieurs minières du canton de Poissons (1).

Pour obtenir des évaluations exactes de ce corps, on se servira de l'appareil de Marsh (2), en usage dans les recherches de médecine légale.

Cet appareil se compose d'un flacon à deux tubulures dans lequel on place de l'eau et un peu de zinc très pur. Dans la tubulure centrale se trouve engagé un tube de sûreté muni d'un entonnoir par lequel on introduit les liquides dans le flacon. A l'autre tubulure, on a adapté un tube recourbé effilé à son extrémité libre.

L'appareil étant préparé, traitez par l'eau régale un gramme du minéral supposé arsénical, vous obtenez un mélange d'acide arsénieux et d'acide arsénique. Dans la liqueur, versez de l'ammoniaque jusqu'à satu-

(1) Ces minières sont : Poissons, Montreuil, Thonnance, Noncourt.

(2). Marsh, chimiste anglais, qui le premier proposa cet appareil (1836) pour constater même les plus petites quantités d'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

ration des acides ; le peroxyde de fer, l'alumine, etc., se précipiteront à l'état de sous-arséniates. — Filtrez, lavez le précipité à l'eau bouillante, faites sécher, détachez du filtre, pulvérisez pour mettre en digestion avec un peu d'acide sulfurique. En chauffant vers 80 degrés, l'acide sulfurique déplacera l'acide arsénique en donnant lieu à des sulfates de fer, d'alumine, etc.

Cela fait, on commence par produire un dégagement de gaz hydrogène en versant dans l'appareil un peu d'acide sulfurique pur. Lorsque le dégagement du gaz hydrogène a duré environ dix minutes et qu'on suppose l'air chassé du flacon (1), on peut enflammer le jet de gaz qui sort du tube et s'assurer que les réactifs employés ne peuvent donner des taches arsénicales en présentant à la flamme une soucoupe en porcelaine froide. Celle-ci doit rester parfaitement blanche et se couvrir seulement d'eau condensée.

Quand ce résultat est obtenu, on laisse le dégagement du gaz diminuer de rapidité et, quand la flamme paraît près de s'éteindre, on introduit par le tube entonnoir la liqueur sulfurique qui contient l'arsenic après l'avoir un peu étendue d'eau.

Il se forme immédiatement de l'hydrogène arsénié qui se répand dans le mélange gazeux et se décompose à la sortie du tube sous l'influence de la chaleur de la flamme. Les vapeurs d'arsenic, produit de la décomposition, sont recueillies sur une soucoupe froide en porcelaine où elles se condensent sous la forme de taches brunes et miroitantes.

(1) On doit savoir qu'une explosion pourrait avoir lieu en approchant la flamme de l'extrémité du tube, si l'air de l'intérieur du flacon n'était pas complètement expulsé et remplacé par de l'hydrogène.

Pour ne perdre aucune trace d'arsenic et arriver par suite à une évaluation exacte, plusieurs précautions sont indispensables.

1° Il ne faudra verser la liqueur sulfurique arsénicale que par intervalles et par petites portions, afin de régler le dégagement du gaz de manière que la flamme ait tout au plus un centimètre de longueur. Lorsque la flamme est trop longue, la porcelaine s'échauffe vite et bientôt les vapeurs d'arsenic cessent de se condenser.

2° Il faudra écraser la flamme obliquement par la soucoupe, afin de présenter aux vapeurs une plus grande étendue de surface froide.

3° Il faudra promener la soucoupe de manière à prévenir l'échauffement du point sur lequel la flamme s'applique.

4° Il faudra faire usage d'une porcelaine épaisse, par conséquent lente à s'échauffer.

5° Enfin, il faut que le zinc employé soit parfaitement pur, non-seulement nécessairement exempt d'arsenic, mais encore de carbone et de soufre. En effet, ces deux derniers corps donnent naissance à un carbure d'hydrogène et de l'acide sulfhydrique qui se décomposent pendant la combustion à l'extrémité du tube en formant sur la porcelaine des taches noires et jaunâtres qu'il serait facile de confondre avec des taches d'arsenic.

Par quel moyen maintenant pourra-t-on évaluer la proportion d'arsenic que contient le minerai ? J'indiquerai le procédé suivant recommandable par sa simplicité.

Faites des essais préliminaires en plaçant respectivement dans cinq appareils de Marsh 1 milligr., 1 milligr. $\frac{1}{2}$, 2 milligr., 2 milligr. $\frac{1}{2}$, enfin 3 milligr.

d'arsenic et recueillez les taches noires sur le fond d'autant d'assiettes en porcelaine en ayant soin d'imprimer un mouvement circulaire à l'assiette de manière à former au moyen des taches des couronnes concentriques et sensiblement de même intensité.

En comparant ces taches pour l'intensité, la rapidité de la production et l'étendue avec celles que fournira la liqueur sulfurique renfermant le minerai en solution, on pourra évaluer avec une grande approximation des quantités très faibles d'arsenic. Il faut toutefois se placer, à chaque expérience, dans des conditions identiques, savoir : même longueur de flamme, porcelaine de même épaisseur, même manière d'opérer et à distances égales de l'extrémité du tube, absence de courant d'air, taches de même intensité, etc. Cependant l'appareil de Marsh ne donne plus d'indications certaines quand la quantité d'arsenic introduite est supérieure à 3 milligrammes. Les taches alors sont tellement fortes qu'il devient difficile d'en faire la comparaison avec des taches d'un poids connu.

Pour évaluer dans ce cas le poids de l'arsenic, il faudrait adapter à l'extrémité du tube effilé un premier tube renfermant du chlorure de calcium destiné à dessécher le gaz, puis, à la suite, un second tube en verre de petit diamètre contenant du cuivre divisé, obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène sur l'oxyde.

En passant sur le cuivre chauffé, l'hydrogène arsénié est décomposé et il se forme de l'arséniure de cuivre.

On pèse le tube quand il est refroidi, l'augmentation de poids donne la quantité d'arsenic combinée.

ADDITIONS.

I°

Recherche du silicium dans une fonte.

Première méthode. — Dans une capsule de platine (1), on attaque par l'eau régale 4 à 5 grammes de fonte réduite en sable fin (2). On chauffe au bain de sable jusqu'à dissolution complète en ayant soin de graduer lentement la température. Le silicium passe entièrement à l'état de silice ; une partie se sépare à l'état gélatineux, l'autre partie reste dans la liqueur acide. L'évaporation doit durer une demi-journée environ.

On évapore alors dans une capsule en porcelaine à l'étuve jusqu'à dessiccation complète. Comme la fonte contient au moins des traces de calcium, d'aluminium et de magnésium, le résidu peut renfermer, outre l'oxyde de fer, un peu d'alumine, de chaux et de magnésie. En le reprenant par l'acide chlorhydrique, on dissout l'acide et les terres alcalines, mais il reste probablement un peu d'alumine avec la silice. Après avoir filtré, on calcine au moufle la gangue qui renferme la silice, puis on pèse.

Pour séparer l'alumine de la silice, on suit la marche indiquée dans l'opération III^e, c'est-à-dire qu'on attaque à la température rouge la gangue par quatre

(1) Si la dissolution de la fonte avait lieu dans une capsule de verre ou de porcelaine, on ne pourrait être certain du dosage du silicium.

(2) Il est assez difficile de réduire la fonte en sable fin ; cette opération serait même impossible avec certaines fontes, la fonte truitée grise, par exemple ; il faut, pour obtenir cette poudre, soumettre la fonte à une machine à percer. On utilise pour l'analyse les débris du perforage *intérieur*. Les débris de la surface contenant le *sable* qui y adhère doivent tout d'abord être rejetés.

fois son poids de carbonate de soude. Il se forme du silicate de soude et d'alumine qu'on fait dissoudre par l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique dans une capsule en porcelaine. En mettant à évaporer pendant 12 heures au moins, on obtient des chlorures de sodium et d'aluminium solubles.

On reprend par l'acide chlorhydrique et on filtre. On calcine le filtre qui renferme la silice et l'on pèse.

Connaissant le poids de la silice, on en déduit le silicium par la méthode suivante :

$$\frac{\text{Equiv. SiO}^2}{\text{Eq. Si}} = \frac{\text{silice (fonte)}}{x \text{ silicium (fonte)}}$$

Supposons que les opérations précédentes aient conduit à 4 centigr. 20 de silice, on posera :

$$\frac{30}{14} = \frac{4,20}{x}, \text{ d'où } x = 1,96 \text{ 0/0.}$$

Deuxième méthode. — PROCÉDÉ BROWN, PAR LES TROIS ACIDES. — Il y a quelques jours seulement (1), un journal allemand publiait, pour la recherche du silicium dans le fer et l'acier, une méthode des plus simples. Ce procédé, dû à un savant nommé Brown, était tiré d'une revue pharmaceutique russe. La voici dans toute sa brièveté.

« Brown traite un gramme de la substance dans une capsule, par 25 cent. cub. d'acide azotique (Densité 1, 2.) et il ajoute, après réaction, 25 à 30 c. c. d'acide sulfurique dilué (1 partie d'acide pour 3 d'eau). Il chauffe jusqu'à ce que l'acide azotique soit complètement chassé.

Après refroidissement, on ajoute avec précaution de

(1) Octobre 1881.

l'eau et on chauffe jusqu'à dissolution du sel. Le liquide est filtré à chaud ; le résidu est lavé, d'abord avec de l'eau, puis avec 25 à 30 cent. cubes d'acide chlorhydrique (D: 1, 2), et enfin avec de l'eau chaude.

Après dessiccation et calcination, on obtient la silice tout à fait blanche et en petits grains.

II°

Recherche du soufre dans la fonte.

Première méthode. — Après avoir obtenu la poudre fine des divers échantillons (1) de fonte à examiner, on en pèse 0 gr. 05 centigr. environ de chaque sorte qu'on met dans autant de petites conserves en verre et l'on recouvre chacun des récipients d'un papier d'acétate de plomb. Afin de fermer convenablement l'orifice de la conserve, on place sur le papier réactif un tampon de papier de soie blanc puis une plaque de verre suffisamment lourde.

Pour préparer le papier d'acétate, on verse une dissolution de sel de saturne dans une cuve en porcelaine où l'on trempe chacune des feuilles qu'on met à part sur le tampon préparé.

Prenant alors un mélange de 4 parties d'eau pour une d'acide sulfurique pur, on en mesure 25 centimètres cubes environ que l'on verse sur la fonte de chaque conserve ; on la recouvre aussitôt avec le papier d'acétate, le tampon et la plaque de verre, afin

(1) Les sulfures métalliques n'étant pas disséminés régulièrement dans la fonte, il faudra former l'échantillon à essayer avec différentes parties de la masse ; on devra pour cela pratiquer les perforations sur différents côtés.

que l'hydrogène sulfuré qui se dégage vienne frapper le papier d'acétate en le colorant plus ou moins en noir.

On compare cette coloration avec des papiers types préparés avec une fonte dont l'analyse était connue.

Nota. — Ce procédé ne donne pas un résultat suffisant avec les ferro-manganèse ; il faudra lui préférer l'une des deux méthodes suivantes.

Deuxième méthode. — Dans un ballon, attaquez par l'eau régale cinq grammes de la fonte réduite en poudre fine. Lorsque la fonte sera dissoute, versez le liquide dans une capsule en porcelaine, puis faites évaporer à sec. Le soufre sera passé à l'état d'acide sulfurique. En reprenant par l'acide chlorhydrique étendu, et filtrant, on sépare la silice insoluble. Il n'y a plus qu'à verser dans la liqueur filtrée du chlorure de barium et l'acide sulfurique se trouve précipité à l'état de sulfate de baryte. On filtre, on lave le précipité, on incinère, puis on pèse.

L'équivalent du sulfate de baryte étant 116,5, celui du soufre 16, on obtiendra le poids du soufre en prenant les $\frac{160}{1165}$ ou les $\frac{32}{233}$ du poids trouvé, ou en multipliant le poids total par 0,137339.

Nota. — L'eau régale ne fait jamais passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique ; de plus, il y a toujours à craindre la formation d'une petite quantité d'acide sulfhydrique. La méthode suivante donnera une plus grande approximation.

Troisième méthode. — Dans un ballon, on verse sur la fonte en poudre de l'acide chlorhydrique assez étendu, puis on chauffe très doucement jusqu'à ce que la fonte soit totalement attaquée. Le soufre passe à l'état

d'acide sulfhydrique et reste en très grande partie dissous dans le liquide. Pour l'expulser, on adapte au ballon un tube à dégagement qu'on fait arriver dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre et l'on chauffe progressivement et pendant longtemps la liqueur chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré se dégage et vient précipiter le chlorure de cuivre à l'état de sulfure de cuivre :



On filtre et on traite le sulfure de cuivre par l'acide azotique, réactif oxydant, qui transforme le soufre en acide sulfurique. On le précipite par le chlorure de barium et on pèse le sulfate de baryte comme précédemment.

TABLE DES MATIÈRES.

	PAGES
Composition des minerais de fer de la Haute-Marne.	3
Règle à suivre pour faire une prise de minerai . . .	5
ANALYSE :	
1 ^{re} OPÉRATION. — Détermination de la perte au feu. .	7
2 ^e OPÉRATION. — Dosage du mélange de sable et d'argile	9
3 ^e OPÉRATION. — Dosage de la silice	13
Déduction de l'alumine laissée libre par les acides .	14
4 ^e OPÉRATION. — Dosage du mélange d'oxyde de fer et d'alumine	15
5 ^e OPÉRATION. — Dosage de la chaux	18
6 ^e OPÉRATION. — Dosage de la magnésie	20
7 ^e OPÉRATION. — Dosage du fer métallique.	21
Vérification du titre de la dissolution de permanga- nate de potasse par le fer métallique ;	22
Par le sulfate de fer ammoniacal	24
Déduction de l'alumine attaquée par les acides . . .	26
8 ^e OPÉRATION. — Dosage du peroxyde et du protoxyde de fer	28
9 ^e OPÉRATION. — Dosage de l'acide phosphorique (pro- cédés divers)	29
10 ^e OPÉRATION. — Dosage du manganèse	35
11 ^e OPÉRATION. — Dosage de l'acide sulfurique . . .	39
12 ^e OPÉRATION. — Dosage de l'arsenic	40
ADDITIONS :	
1 ^o Recherche du silicium dans la fonte	44
2 ^o Recherche du soufre dans la fonte (procédés divers)	46
