

## Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre ([www.eclydre.fr](http://www.eclydre.fr)).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](https://cnum.cnam.fr))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment possible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

## NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Auteur(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Bulletin du Laboratoire d'essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines du Conservatoire National des Arts et Métiers
Adresse	Paris : Librairie Polytechnique Ch. Béranger, éditeur, 1903-1931
Nombre de volumes	23
Cote	CNAM-BIB P 1329-A
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.fr/039047083">https://www.sudoc.fr/039047083</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-A">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-A</a>
<b>LISTE DES VOLUMES</b>	
	<a href="#">N° 1 - Tome I (1903-1904)</a>
	<a href="#">N° 2 - Tome I (1903-1904)</a>
	<a href="#">N° 3 - Tome I (1903-1904)</a>
	<a href="#">N° 4 - Tome I (1903-1904)</a>
	<a href="#">N° 5 - Tome I (1903-1904)</a>
	<a href="#">N° 6 - Tome I (1905-1906)</a>
	<a href="#">N° 7 - Tome I (1905-1906)</a>
	<a href="#">N° 8 (1906)</a>
	<a href="#">N° 9 (1906)</a>
	<a href="#">N° 10 (1907)</a>
	<a href="#">N° 11 (1907)</a>
	<a href="#">N° 12 (1907)</a>
	<a href="#">N°13 (1908)</a>
	<a href="#">N°14 (1908)</a>
	<a href="#">N°15 (1908)</a>
	<a href="#">N°16 (1911)</a>
<b>VOLUME TÉLÉCHARGÉ</b>	
	<a href="#">N°17 (1917)</a>
	<a href="#">N°18 (1919)</a>
	<a href="#">N°19 (1919)</a>
	<a href="#">N° 20 (1922)</a>
	<a href="#">N° 21 (1924)</a>
	<a href="#">N°22 (1927)</a>
	<a href="#">N°23 (1931)</a>

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Auteur(s) volume	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Bulletin du Laboratoire d'essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines du Conservatoire National des Arts et Métiers
Volume	<a href="#">N°17 (1917)</a>
Adresse	Paris : Librairie Polytechnique Ch. Béranger, éditeur, 1917
Collation	1 vol. (48 p.) : fig. ; 24 cm
Nombre de vues	52
Cote	CNAM-BIB P 1329-A (17)
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Thématique(s)	Histoire du Cnam
Typologie	Revue
Langue	Français
Date de mise en ligne	10/04/2025
Date de génération du PDF	10/04/2025
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.fr/039047083">https://www.sudoc.fr/039047083</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-A.17">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-A.17</a>

BULLETIN  
DU  
**LABORATOIRE D'ESSAIS**  
MÉCANIQUES, PHYSIQUES, CHIMIQUES ET DE MACHINES

DU  
CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS

N° 17

ÉTUDE  
SUR LES  
**ESSAIS CHIMIQUES  
DES VERRES**

PAR

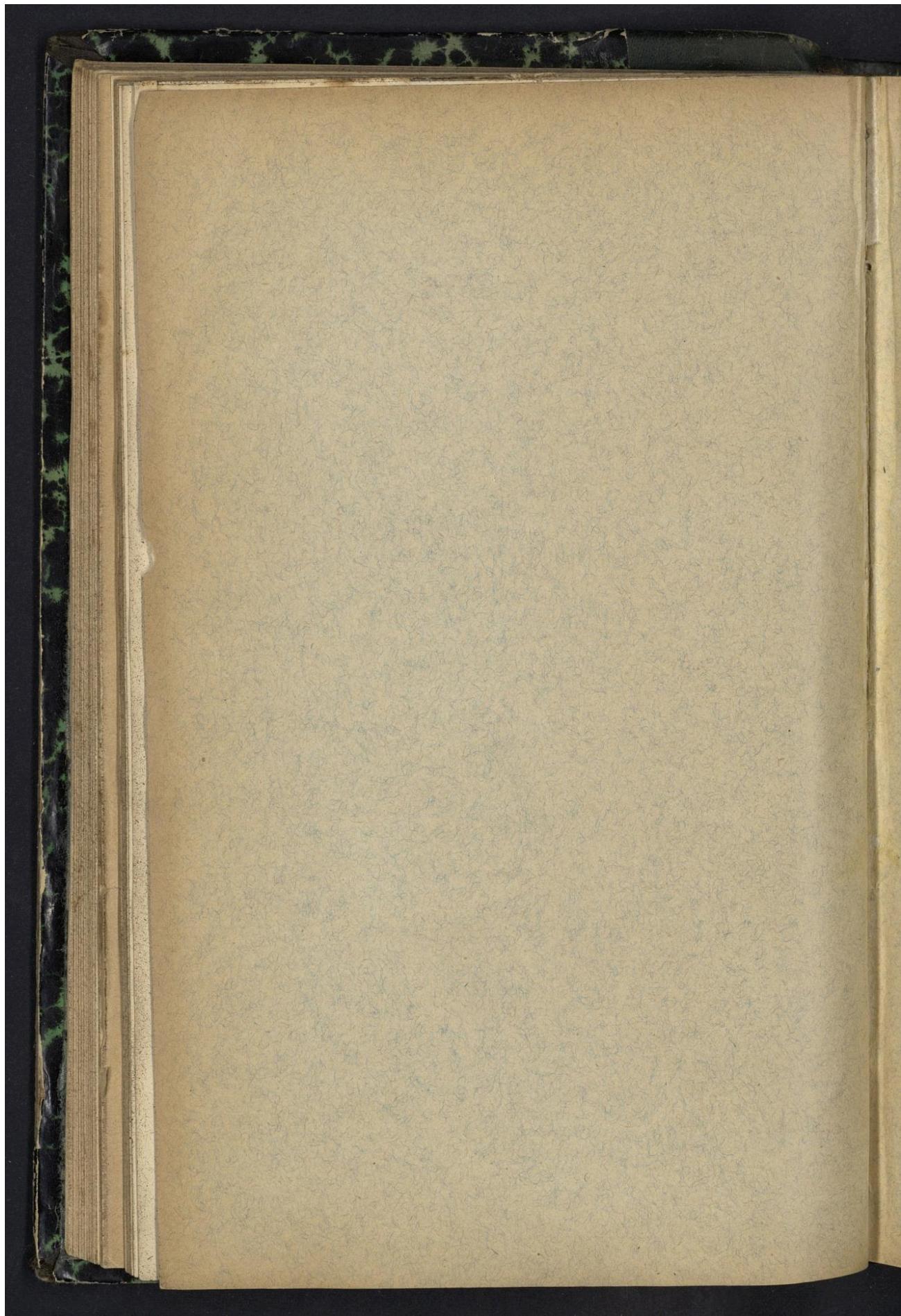
**Ch. GRIFFITHS**

Ex-Préparateur du Cours de Métallurgie et Travail de  
Chef de la Section de Chimie au Laboratoire d'Essais  
du Conservatoire National des Arts et Métiers

PARIS  
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER, ÉDITEUR  
Successeur de BAUDRY & C<sup>o</sup>  
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15  
MÊME MAISON A  
21, RUE DE LA RÉGENCE

917

Droits réservés



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

## AVANT-PROPOS

Au moment de la déclaration de guerre, en août 1914, l'activité du Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers s'est brusquement trouvée très réduite, par suite de la mobilisation d'une grande partie de son personnel et de l'arrêt de la vie industrielle de la Nation. La publication du *Bulletin* de ce Laboratoire a dû, par suite, être interrompue.

Après quelques mois de guerre, le rôle important qu'avaient à jouer la Science et la Technique dans l'industrie est nettement apparu. Tandis que s'organisait l'industrie, sur des bases que l'on n'eût pas pu soupçonner, les recherches, les inventions et les moyens de sécurité et de contrôle augmentaient sans cesse, pour développer et améliorer les procédés de l'art de la guerre moderne.

Le Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers fut ainsi appelé, par le Ministre de la Guerre, d'accord avec le Ministre du Commerce et de l'Industrie, dont il dépend, à collaborer aux travaux de la Défense Nationale, en apportant le concours que ses importantes ressources de laboratoire industriel lui permettaient d'offrir.

Depuis lors, presque tous les travaux du Laboratoire — études, essais et expériences — ont intéressé immédiatement la poursuite de la guerre ; ceux-là n'ont comporté aucune publicité.

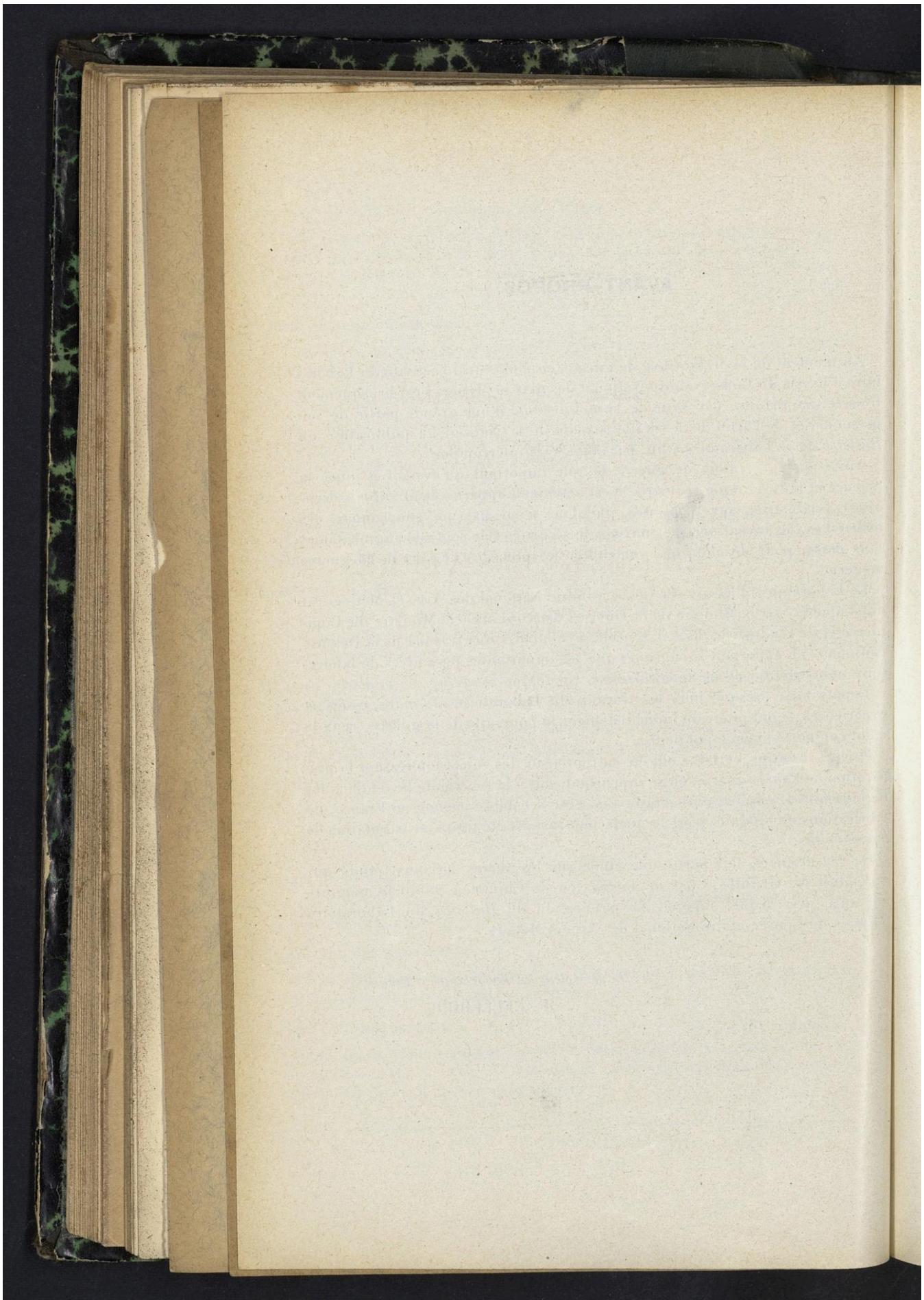
Parmi ces autres, certains ont été entrepris sur des sujets intéressant la préparation de l'après-guerre, ou se rapportant, soit à la reprise de la vie dans les régions que le combat aura éprouvées, soit à l'établissement, en France, de fabrications de produits pour lesquels nous avions été jusqu'ici tributaires de nos ennemis.

De ces derniers, fait partie une étude sur les verres spéciaux, étude qui a conduit M. Griffiths, Chef de la Section de Chimie, à établir le mémoire qui suit, avec lequel reprend la publication du *Bulletin* du Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers.

*Le Directeur du Laboratoire d'Essais,*

F. CELLERIER

5 octobre 1917.



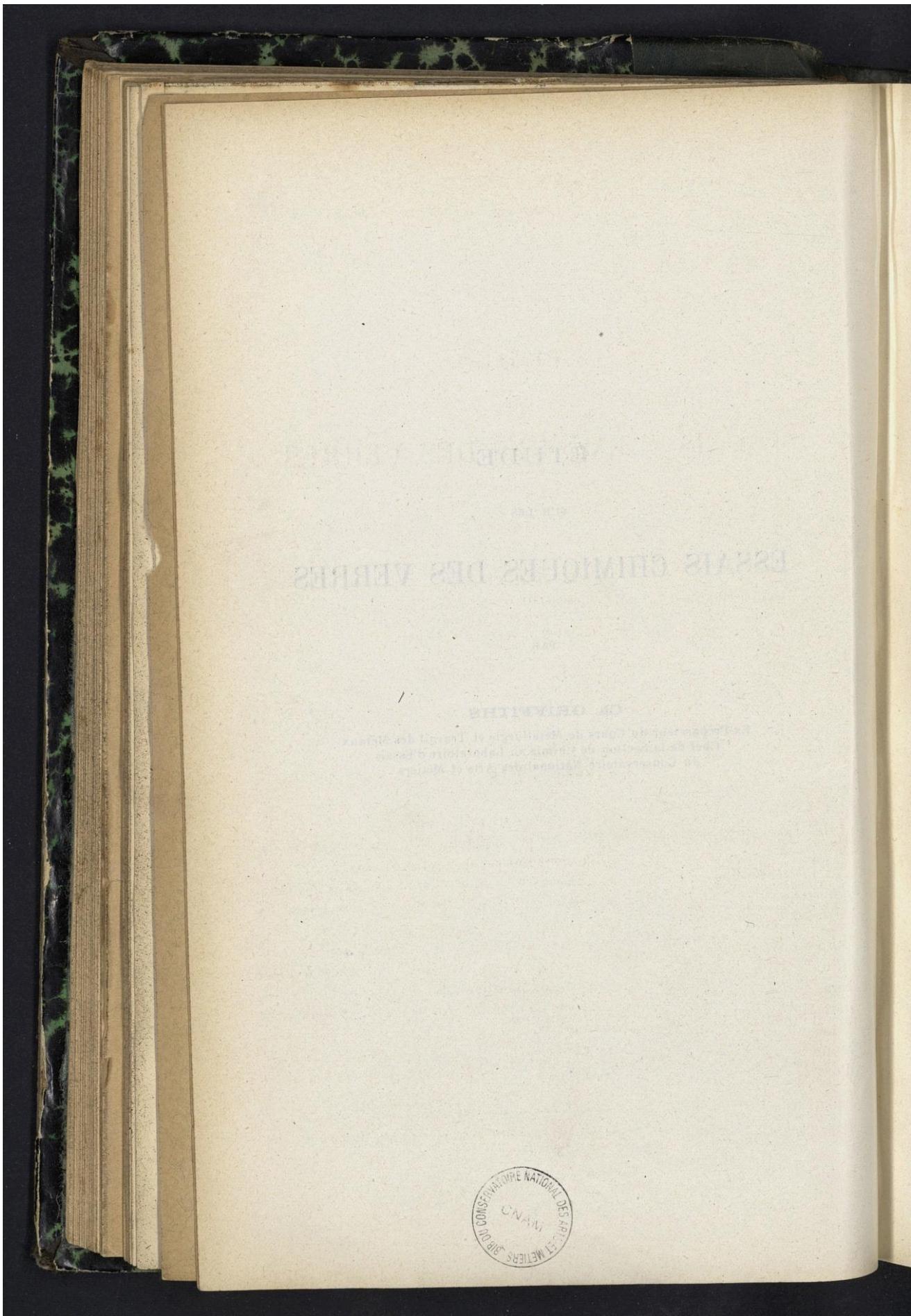
Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

ÉTUDE  
SUR LES  
ESSAIS CHIMIQUES DES VERRES

PAR

**Ch. GRIFFITHS**

Ex-Préparateur du Cours de Métallurgie et Travail des Métaux  
Chef de la Section de Chimie au Laboratoire d'Essais  
du Conservatoire National des Arts et Métiers



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

## ÉTUDE

SUR LES

## ESSAIS CHIMIQUES DES VERRES

PAR

**Ch. GRIFFITHS**

Ex-Préparateur du Cours de Métallurgie et Travail des Métaux,  
Chef de la Section de Chimie au Laboratoire d'Essais  
du Conservatoire National des Arts et Métiers.



## AVANT-PROPOS

Les essais décrits ci-après s'appliquent principalement à certaines catégories de verres spéciaux, tels que ceux qui répondent aux emplois suivants :

La verrerie fine de laboratoire, ainsi que les tubes employés, dans les laboratoires et dans l'industrie, pour les combustions, l'abduction des gaz et les niveaux d'eaux.

La verrerie dite soufflée, comprenant notamment les vases à double enveloppe, connus sous le nom de vases de Dewar, qui servent à conserver à l'état liquide, à la pression ordinaire, des corps bouillant aux basses températures, comme l'azote, l'oxygène ou l'acide carbonique, et qui permettent également de maintenir chauds les liquides alimentaires.

Les robinets, les appareils en verre soudé, et les ampoules à sérum. Les thermomètres. Le matériel de radiologie. Les verres pour éclairage et les verres d'optique.

Le Laboratoire d'Essais ne prend pas la responsabilité des opinions scientifiques et techniques soutenues par les collaborateurs du *Bulletin*.

Nous nous sommes tout particulièrement étendu sur l'analyse chimique, car, malheureusement, les publications qui traitent de cette question sont assez rares, et souvent incomplètes, surtout en France.

Il n'était pas possible d'établir une méthode générale, applicable dans tous les cas ; l'on choisira le mode opératoire à employer d'après le résultat de l'analyse qualitative.

Cependant, pour faciliter le travail, nous avons partagé les verres en trois catégories : les verres ordinaires ; les verres au plomb et au zinc ; et les verres pouvant contenir de l'étain, de l'antimoine ou de l'arsenic.

On trouvera, en outre, dans des paragraphes spéciaux, le mode opératoire à employer dans la recherche des éléments qui ne peuvent être dosés que sur une prise d'échantillon spéciale, comme la potasse, la soude, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, le bore et le fluor.

Nous ferons remarquer que nous nous sommes surtout placés au point de vue industriel ; nous avons cherché à ne présenter que des méthodes analytiques qui, tout en permettant d'opérer assez rapidement, puissent, cependant, donner des résultats sûrs et suffisants.

Nous indiquons à dessein, plusieurs méthodes pour le dosage d'un même élément ; les unes sont plus rapides ou présentent une plus grande exactitude que les autres ; d'autres enfin, comme les méthodes électrolytiques, ne peuvent être effectuées que par certains laboratoires qui possèdent un outillage spécial.

Toutes ces méthodes ont été étudiées et vérifiées avec soin. Elles répondent, dans tous les cas, aux données que la science analytique offre actuellement sur cette question spéciale. Appliquées couramment au Laboratoire d'Essais, elles y recevront dans la suite et puisque rien n'est immuable, toutes les modifications et tous les perfectionnements que leur emploi pratique et les découvertes ultérieures conseilleront de leur appliquer.

Nous avons été tout particulièrement secondé, dans ce travail, par deux collaborateurs zélés, M. M. Cheval, Assistant à la Section de Chimie du Laboratoire d'Essais, et M. M. Manen, Ingénieur des Arts et Manufactures, nous leur témoignons ici toute notre reconnaissance.

## ANALYSE QUALITATIVE DES VERRES

Les éléments que l'on rencontre dans le verre ordinaire, le cristal et les verres employés dans la fabrication des appareils et instruments de physique et de chimie sont ordinairement : l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le plomb, le sesquioxyde de fer, l'alumine, le manganèse, la chaux, la baryte, la magnésie, le zinc, la potasse, la soude, la silice, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, le bore et le fluor.

Il n'est pas possible d'effectuer la recherche de ces différents corps sur une même prise d'échantillon ; nous conseillons pour obtenir de bons résultats de suivre le mode opératoire suivant.

*Préparation de l'échantillon.* — Le verre étant un corps très dur ne peut être broyé dans un mortier de porcelaine ou de fonte, ces instruments s'useraient et introduiraient dans le verre des éléments étrangers. Pour éviter cet inconvénient, concasser l'échantillon dans un mortier en porcelaine, en prenant la précaution de le recouvrir d'un linge, afin d'éviter les projections, terminer le broyage au mortier d'agate et tamiser ensuite au tamis de 100.

On peut également concasser le verre dans un mortier d'Abich et terminer l'échantillonnage comme il est indiqué précédemment.

Ce dernier mode d'échantillonnage, tout en étant très pratique, a cependant l'inconvénient d'introduire de petites quantités de fer dans le verre.

*Recherche de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic.* — Ces éléments se trouvant ordinairement en faible quantité dans les verres, il est nécessaire d'opérer sur une prise d'échantillon assez forte. A cet effet fondre jusqu'à fusion tranquille 5 gr. de verre finement pulvérisé, dans un creuset en platine avec 15 gr. d'un mélange à poids égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude et laisser refroidir.

Reprendre la masse fondue par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, faire passer le tout dans une fiole conique et chauffer modérément au bain de sable, jusqu'à désagrégation complète. Ajouter de l'ammoniaque en excès et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré. Il se formera du sulfhydrate d'ammoniaque qui précipitera le plomb, le fer, l'aluminium, le manganèse et le zinc, tandis que l'arsenic, l'étain et l'antimoine entreront en solution. Lorsque la précipitation par l'hydrogène sulfuré est complète, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de sulfhydrate d'ammoniaque jaune, pour favoriser la solubilité du sulfure d'étain qui est assez faible dans le monosulfure d'ammonium.

Filtrer sans laver et traiter le filtrat par l'acide chlorhydrique étendu de façon à précipiter les sulfures d'arsenic, d'étain et d'antimoine, qui sont rassemblés à une douce chaleur, puis filtrés et lavés, avec de l'eau distillée, chargée d'hydrogène sulfuré.

Le précipité est traité sur le filtre par une solution de carbonate d'ammoniaque ; le sulfure d'arsenic entre en solution et est caractérisé en acidifiant la liqueur de carbonate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique qui précipite de nouveau du sulfure jaune d'arsenic.

Les sulfures d'étain et d'antimoine restant sur le filtre, sont introduits dans une fiole et traités par l'acide chlorhydrique bromé à chaud jusqu'à dissolution complète. Continuer le chauffage jusqu'à disparition complète du brome et partager la liqueur en deux parties. Dans la première fraction de la liqueur ajouter du zinc pur en grenaille, qui précipitera, l'étain et l'antimoine à l'état métallique. Laver par décantation avec de l'eau distillée le zinc ainsi que le dépôt métallique qui s'est formé, puis dissoudre le tout dans l'acide chlorhydrique concentré. Si la solution ainsi obtenue précipite en blanc le chlorure mercurique et en bleu par un mélange de ferricyanure de potassium et de chlorure ferrique en solutions, on décelle ainsi la présence de l'étain.

Ajouter à la seconde fraction de la liqueur 10 o/o d'oxalate d'ammoniaque, chauffer pour dissoudre le sel et faire passer dans la liqueur chaude un courant d'hydrogène sulfuré qui ne précipite que l'antimoine sous forme de sulfure orangé caractéristique.

*Recherche de la silice, du plomb et de la baryte.* — Fondre 2 gr. de verre avec 10 gr. de carbonates alcalins dans un creuset en platine. Reprendre par l'acide azotique étendu, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporer au bain de sable jusqu'à production de fumées blanches d'acide sulfurique. Reprendre par l'acide azotique étendu d'eau, filtrer et laver.

Le précipité laissé sur le filtre peut contenir de la silice, du sulfate de plomb et du sulfate de baryte. Faire passer ce précipité dans une fiole conique, ajouter une solution concentrée d'acétate d'ammoniaque, faire bouillir et filtrer. Le sulfate de plomb, s'il s'en trouve dans l'échantillon, est entré en solution et il est facile de caractériser le plomb dans la liqueur. Le résidu insoluble dans l'acétate d'ammoniaque est séché, puis calciné pour brûler le papier du filtre.

Le produit de la calcination est additionné d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, puis évaporé à sec et calciné au rouge dans un four à moufle de façon à chasser la silice. Le sulfate de baryte reste alors seul et est fondu avec du carbonate de soude; il se forme du sulfate de soude et du carbonate de baryte, que l'on sépare par un traitement à l'eau et que l'on caractérise ensuite.

*Recherche du sesquioxycarbonate de fer et de l'alumine.* — La liqueur faiblement nitrique privée de silice, de baryte et de la majeure partie du plomb est traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb restant en solution, puis filtrée, chauffée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré et additionnée ensuite de quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer.

Laisser refroidir, neutraliser la liqueur en ajoutant de l'ammoniaque par petites quantités, jusqu'à ce qu'il se forme quelques flocons d'oxyde de fer et d'alumine insolubles par agitation, ajouter de l'acétate de soude et faire bouillir pendant 10 minutes. Filtrer et laver.

Le précipité qui se trouve sur le filtre est constitué par du sesquioxide de fer et de l'alumine. On le traite à chaud par une solution de potasse qui dissout l'alumine que l'on peut caractériser en rendant chlorhydrique la solution de potasse et en précipitant de nouveau l'alumine par l'ammoniaque. Le sesquioxide de fer mis en solution chlorhydrique, donne avec le ferrocyanure de potassium un précipité bleu et avec le sulfocyanure de potassium une coloration rouge sang caractéristique.

*Recherche du manganèse.* — Le filtrat de l'opération précédente est peroxydé par le brome, puis additionné d'ammoniaque et porté à l'ébullition; le manganèse précipite sous forme de bioxyde de manganèse, qui est filtré et lavé.

On peut dissoudre ce précipité dans l'acide azotique au demi et ajouter à la solution froide du tétraoxyde de bismuth en poudre; on obtient une coloration violette due à la formation d'acide permanganique.

*Recherche du zinc.* — La liqueur privée de manganèse est acidifiée par l'acide formique et traitée à une température voisine de 70°C. par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc est séparé par filtration, puis calciné pour le transformer en oxyde de zinc, jaune à chaud et blanc à froid, que l'on caractérise ensuite.

*Recherche de la chaux.* — Le filtrat de l'opération précédente est neutralisé par l'ammoniaque, puis additionné d'oxalate d'ammoniaque. La chaux précipite à l'état d'oxalate de chaux que l'on sépare par filtration, après un chauffage d'une heure ou deux, au voisinage de l'ébullition.

*Recherche de la magnésie.* — La liqueur privée de chaux est additionnée de phosphate de soude et d'un grand excès d'ammoniaque; la magnésie précipite à l'état de phosphate ammoniacal-magnésien. Ce précipité est assez long à se former et la précipitation n'est complète qu'après un repos de 12 heures environ.

*Recherche des alcalis (potasse et soude).* — Peser 2 gr. de verre, les verser dans une capsule en platine, ajouter une petite quantité d'eau, quelques gouttes d'acide sulfurique et environ 20 cm<sup>3</sup> d'acide fluorhydrique. Bien mélanger le tout et chauffer sur un bain de sable, en agitant fréquemment avec un agitateur en platine et évaporer à sec.

Chauffer la capsule et son contenu, dans un fourneau à moufle, d'abord très modérément, jusqu'à complète volatilisation de l'acide sulfurique, puis ensuite au rouge sombre pendant quelques minutes pour volatiliser la silice.

Le contenu de la capsule est repris par l'eau chaude et filtré.

Le filtrat est acidifié par l'acide formique et traité par l'hydrogène sulfuré, pour précipiter le plomb et le zinc lorsque ces éléments se trouvent dans le verre. Le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis peroxydé par le brome, additionné d'ammoniaque et porté à l'ébullition pour précipiter le sesquioxide de fer, l'alumine et le manganèse qui sont séparés par filtration et lavage. On sépare ensuite dans le filtrat la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. Le filtrat est évaporé à sec dans une grande capsule en platine et les sels ammoniacaux chassés par la chaleur.

Le contenu de la capsule renferme les alcalis ainsi que la magnésie à l'état de sulfates. Ces sulfates sont mis en solution dans un peu d'eau à laquelle on ajoute du carbonate d'ammoniaque en solution alcoolique pour précipiter la magnésie. Laisser déposer une demi-heure et filtrer, le filtrat est de nouveau évaporé à sec, puis calciné et repris par un peu d'eau.

Dans une portion de la liqueur on caractérise la potasse à l'état de chloroplatinate de potasse.

Dans une autre portion de la liqueur on caractérise la soude en volatilisant un peu de liquide dans la flamme non éclairante d'un bec Bunsen ; la soude communiquée à cette flamme une coloration jaune intense.

*Recherche de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique.* — Fondre dans un creuset en platine 2 gr. de verre avec un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude, reprendre par l'acide chlorhydrique étendu, évaporer à sec, reprendre de nouveau par l'acide chlorhydrique étendu et filtrer pour séparer la silice.

Le filtrat est partagé en deux parties ; dans l'une on caractérise l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum et dans l'autre on recherche l'acide phosphorique. A cet effet, chauffer la liqueur avec un excès d'acide azotique de façon à chasser complètement l'acide chlorhydrique, reprendre par un peu d'eau et ajouter de la liqueur molybdique chauffée à 70°C. Il se forme un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque dans le cas de la présence de phosphore.

*Remarque.* — L'acide sulfurique peut se trouver à l'état de sulfate de plomb ou de sulfate de baryte avec le précipité de silice. Dans ce cas après avoir calciné le précipité, le fondre avec du carbonate de soude, reprendre par l'eau, filtrer et caractériser l'acide sulfurique dans le filtrat, à l'état de sulfate de baryte.

*Recherche du fluor et du bore* (G. Lunge, Analyse chimique industrielle). — Pour reconnaître la présence du fluor, on fond une partie de verre à essayer avec quatre parties de carbonate sodico-potassique.

La masse fondue est reprise par l'eau, on filtre, concentre par évaporation et laisse refroidir la liqueur. Le liquide est placé dans une capsule en platine, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à faible réaction acide et on abandonne pendant quelque temps pour laisser dégager l'acide carbonique. La solution est saturée par l'ammoniaque, puis filtrée dans un ballon en verre. Le liquide encore chaud est additionné d'une solution de chlorure de calcium, puis on abandonne dans le ballon bouché. S'il se forme un précipité au bout de quelque temps, on le recueille par filtration, on le sèche, puis on le mélange de silice finement pulvérisée.

Le tout est placé dans un petit ballon en verre, muni d'un bouchon à deux tubulures. L'une de ces tubulures arrivant jusqu'au fond du ballon, sert à introduire un courant d'air sec qui ressort par l'autre et passe dans une boule renfermant quelques gouttes d'eau. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique et que l'on chauffe le ballon vers 160°C, il se dégage du fluorure de silicium qui se décompose au contact de l'eau en fournissant de la silice gélatineuse.

Le bore se caractérise de la manière suivante :

Dans un creuset en platine, on verse un peu d'acide fluorhydrique, puis on ajoute environ 1 gr. de verre finement pulvérisé, on agite au moyen d'un fil de platine et on évapore à sec au bain de sable. Après refroidissement, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on agite bien, puis on place le creuset muni de son couvercle sur un triangle en platine. On chauffe le contenu du creuset à l'aide d'un bœuf Bunsen à couronne, en même temps que l'on maintient la flamme non lumineuse d'un second bœuf Bunsen à une faible distance du creuset de façon qu'elle soit traversée par les gaz qui s'échappent.

La présence de l'acide borique ne tarde pas à se manifester par une coloration verte plus ou moins intense de la flamme.

La réaction est si sensible qu'elle permet de reconnaître nettement 0,1 o/o de  $B_2O_3$ .

## ANALYSE QUANTITATIVE DES VERRES

### ANALYSE DES VERRES ORDINAIRES

#### Dosage de la silice, du sesquioxyde de fer, de l'alumine, du manganèse, de la chaux, de la baryte (1) et de la magnésie

*Silice.* — Peser 1 gr. de verre finement porphyrisé et le mélanger intimement dans un creuset en platine avec 6 gr. d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Placer le creuset muni de son couvercle sur un triangle en fil de platine ou en silice fondue.

Chauder très modérément au moyen d'un brûleur Méker ordinaire, en faisant en sorte que la partie inférieure du creuset en platine soit seule portée au rouge ; on soulève de temps en temps le couvercle du creuset, de façon à s'assurer que l'attaque n'est pas trop violente, on évite de la sorte que la matière en fusion ne sorte du creuset. Lorsque le dégagement gazeux cesse et que la matière se trouve à l'état de fusion tranquille, on chauffe un peu plus fortement de façon à maintenir la totalité du creuset au rouge et à permettre aux particules adhérentes à la partie supérieure du creuset, de fondre et de couler au fond ; terminer l'opération en chauffant deux ou trois minutes au bœuf Méker à air comprimé.

Lorsque la fusion est terminée, retirer, sans fermer le gaz, le couvercle du creuset au moyen d'une pince en nickel ; éviter les pinces en fer ou en fer

---

(1) La baryte ne se rencontre ordinairement pas dans les verres ordinaires, c'est pour rendre plus compréhensible, son mode de dosage et de séparation d'avec la chaux, que nous l'avons placée dans cette catégorie de verres.

nickelé, qui pourraient introduire du fer dans le mélange et fausser les résultats.

Eviter que la goutte fondu, qui se trouve au fond du couvercle ne tombe ; maintenir à cet effet le couvercle horizontalement jusqu'à refroidissement presque complet.

Placer le couvercle dans une capsule plate en platine ou en silice fondue, prendre ensuite, au moyen de la pince en nickel, le creuset contenant le mélange en fusion, verser ce dernier dans le couvercle du creuset, placer le creuset dans la capsule à côté du couvercle, recouvrir le tout d'un verre de montre et laisser refroidir.

Prendre une capsule de porcelaine à fond plat, y introduire le creuset ainsi que son couvercle contenant la masse fondu, ajouter de l'eau distillée, recouvrir d'un entonnoir en verre et laisser la matière se désagréger pendant plusieurs heures dans l'eau. Verser ensuite de l'acide chlorhydrique par petites portions et en quantité suffisante, de façon à assurer la dissolution complète de la masse ; retirer et laver le creuset en platine et son couvercle.

Placer la capsule sur un bain-marie et évaporer à siccité.

Cette opération est toujours longue. On peut cependant gagner beaucoup de temps, en ajoutant au liquide une certaine quantité d'alcool.

Lorsque l'évaporation est terminée, on place la capsule pendant une heure dans une étuve maintenue à une température comprise entre 105 et 110°C.

Retirer de l'étuve, laisser refroidir et reprendre par 40 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique au demi en chauffant au voisinage de l'ébullition jusqu'à complète dissolution des chlorures.

Filtrer et laver à l'eau chaude jusqu'à cessation de louche par le nitraté d'argent ; sécher à l'étuve et calciner au four à moufle dans une capsule de platine tarée jusqu'à combustion complète du filtre.

Laisser refroidir dans un dessicateur et peser en prenant soin d'éviter tout déplacement d'air qui entraînerait la silice qui se trouve dans un état extrême de division et de légèreté.

Il est nécessaire de s'assurer que cette silice est bien pure et ne renferme pas d'éléments étrangers provenant d'une attaque incomplète ou bien encore de sels alcalins provenant d'un lavage insuffisant.

Pour cela verser avec précaution dans la capsule en platine, 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, ajouter environ 20 cm<sup>3</sup> d'acide fluorhydrique chimiquement pur et cinq à dix gouttes d'acide sulfurique. Evaporer jusqu'à fumées blanches, mettre ensuite la capsule dans un moufle chauffé vers 350°C et chasser complètement l'acide sulfurique. On chauffera ensuite jusqu'au rouge et le résidu laissé dans la capsule représentera les corps étrangers à la silice.

Comme il est assez difficile de se procurer de l'acide fluorhydrique ne lissant aucun résidu à l'évaporation on peut avantageusement remplacer ce réactif par du fluorure d'ammonium.

Si, après volatilisation de la silice, il restait un résidu dans la capsule, vérifier s'il est constitué par des alcalis ou du verre non attaqué, ce dont on s'assure en

traitant le résidu par l'eau chaude qui enlèvera les sulfates alcalins. Si l'eau chaude laisse un résidu, il est nécessaire de le fondre de nouveau avec les carbonates alcalins et continuer ainsi qu'il est indiqué précédemment. Ajouter à la silice déjà trouvée la petite quantité ainsi récupérée et réunir le filtrat à celui de l'opération précédente.

Lorsque le verre renferme à la fois de la baryte et de l'acide sulfurique, on trouve du sulfate de baryte avec la silice. Il est indispensable dans ce cas de doser l'acide sulfurique et la baryte en se conformant aux indications données plus loin au sujet du dosage de la baryte.

*Remarque.* — Dans le cas des analyses très précises, évaporer à sec une seconde fois, le filtrat provenant de la séparation de la silice, on récupère ainsi une petite quantité de silice qui n'avait pas été insolubilisée lors de la première évaporation à sec.

*Sesquioxycde de fer et alumine.* — Traiter le filtrat provenant de la séparation de la silice, par l'ammoniaque ajoutée avec précaution à la température de 80°-90° C, jusqu'à précipitation complète des oxydes de fer et alumine et une partie du manganèse. Faire bouillir jusqu'à disparition presque complète d'odeur ammoniacale, filtrer et laver complètement.

Faire retomber le précipité d'oxydes, au moyen d'un jet de pissette, dans le vase ayant servi à faire la précipitation.

Redissoindre le précipité à l'ébullition en ajoutant de l'acide chlorhydrique étendu. Procéder ensuite à la neutralisation de la liqueur, avec le plus grand soin. Verser à cet effet de l'ammoniaque goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rougeâtre et qu'il se forme quelques flocons d'oxyde de fer et d'alumine insolubles par agitation, ajouter de l'acétate de soude et faire bouillir pendant 10 minutes. Les oxydes de fer et d'alumine se séparent, filtrer à chaud, laver à l'eau bouillante, sécher, calciner fortement et peser. Le poids ainsi trouvé représente le sesquioxycde de fer et l'alumine contenus dans la prise d'échantillon.

*Séparation du sesquioxycde de fer et de l'alumine (par titrage au permanaganate de potasse).* — Le précipité de sesquioxycde de fer et d'alumine, calciné et pesé, est placé dans un mortier d'agate, et finement broyé, en ayant soin, avant de commencer le broyage, d'humecter le précipité avec quelques gouttes d'eau distillée. Si l'on ne prenait pas cette précaution, l'on serait exposé à perdre de la matière par projection.

Faire passer au moyen d'un jet de pissette et en employant le moins d'eau possible, le précipité dans une fiole conique de 250 cm<sup>3</sup> à étroite ouverture, et munie d'un entonnoir.

Ajouter 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur et concentré et chauffer au bain de sable jusqu'à dissolution complète des oxydes.

Pendant cette opération, il ne faut pas remplacer l'eau évaporée, car la dissolution des oxydes se fera d'autant plus rapidement que la solution acide sera plus concentrée.

Retirer du bain de sable, laisser refroidir, ajouter 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée,

10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur et de 15 à 20 gr. de grenaille de zinc pur. Boucher la fiole avec un bouchon de caoutchouc traversé d'un tube de verre à pointe effilée, dispositif qui permettra à l'hydrogène de s'échapper en évitant toute rentrée d'air.

Le zinc pur étant difficilement attaqué par l'acide sulfurique, la réduction du sel de fer est assez longue à obtenir. Nous conseillons de commencer l'opération le soir et de faire le titrage le lendemain matin.

Cependant, si l'on était pressé d'avoir la teneur en fer, on peut accélérer la réduction en ajoutant au liquide deux à trois gouttes d'une solution de sulfate de cuivre pur. Le fer est complètement réduit après un temps compris entre une heure et deux heures.

La liqueur réduite sera filtrée sur du coton de verre placé dans le fond d'un entonnoir. Laver ensuite avec de l'eau distillée et titrer avec une liqueur de permanganate de potasse, contenant 0 gr. 3955 de ce sel par litre.

Un centimètre cube de cette liqueur correspond à 0 gr. 001 de sesquioxycde de fer ( $Fe^2O^3$ ), soit pour une prise d'échantillon de 1 gr. à une teneur de 0,10 o/o de  $Fe^2O^3$ .

On déduit par différence la teneur en alumine.

*Séparation du sesquioxycde de fer et de l'alumine (méthode de Rothe).* — Dissoudre les oxydes calcinés et pesés, par le moins possible d'acide chlorhydrique fort, évaporer dans une capsule de porcelaine, au bain de sable, jusqu'à consistance sirupeuse, reprendre par l'eau et faire passer dans une éprouvette bouchée à l'émeri, ajouter une solution d'acide chlorhydrique de 1,125 de densité, en faisant en sorte que le volume du liquide soit de 30 à 40 cm<sup>3</sup>. Ajouter 30 cm<sup>3</sup> d'éther sulfurique, boucher et agiter en refroidissant le tube par de l'eau froide. Pendant l'agitation, le chlorure de fer passe dans l'éther, tandis que le chlorure d'aluminium reste dans la solution aqueuse.

Laisser déposer et décanter au moyen d'un petit siphon en verre la couche éthérée. On répétera encore deux fois cette opération et la séparation du fer et de l'alumine sera complète. Il suffira ensuite d'évaporer séparément la solution aqueuse et la solution éthérée ; le produit de l'évaporation de chacune de ces solutions donnera après calcination, d'une part, le poids d'alumine, et d'autre part celui du sesquioxycde de fer contenus dans la prise d'échantillon.

*Dosage du fer par le nitroso-β-naphtol.* — Dissoudre les oxydes calcinés par l'acide chlorhydrique, évaporer à consistance sirupeuse pour chasser la majeure partie de l'acide et reprendre par l'eau.

La liqueur ne doit pas contenir plus de 0 gr. 03 de fer et, quel que soit le cas, le volume de la liqueur ne doit pas dépasser 50 cm<sup>3</sup>. On la neutralise en versant goutte à goutte de l'ammoniaque au 1/5. On agite jusqu'à ce que le précipité qui se forme ne se redissolve plus qu'avec difficulté ; il doit rester quatre à cinq minutes en suspension avant de se redissoudre complètement.

On ajoute à la liqueur son volume d'acide acétique cristallisable et on verse à froid 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de nitroso-β-naphtol, préparée au moment même

et contenant 4 gr. de nitroso- $\beta$ -naphtol, dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisant. Il se forme un précipité noir, grenu de nitroso- $\beta$ -naphtolate de fer ; on le laisse passer la nuit, et, le lendemain, on filtre et lave le précipité avec une solution composée de 1 volume d'acide acétique cristallisant pour 2 volumes d'eau, jusqu'à ce que le liquide filtrant passe incolore.

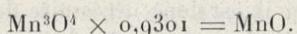
On essore un peu le filtre entre des doubles de papier à filtrer et on l'incinère humide dans un creuset en platine. On calcine en balayant le creuset avec la flamme que l'on retire dès que le filtre commence à flamber ; on laisse le filtre s'éteindre et on recommence à chauffer et ainsi de suite jusqu'à calcination complète au rouge (si on calcinait trop rapidement il se produirait une déflagration et des pertes). On pèse le résidu qui n'est autre que du sesquioxyde de fer.

*Remarque.* — Cette méthode est très sensible et convient tout particulièrement lorsque le verre ne renferme que de très faibles quantités de fer.

*Manganèse.* — La liqueur privée de sesquioxyde de fer et d'alumine est mise à refroidir, puis on y ajoute un excès de brome, en agitant énergiquement jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en rouge et qu'il reste quelques gouttes de brome dans le fond de la fiole.

On ajoute avec précaution un excès d'ammoniaque, on porte à l'ébullition et on laisse reposer 24 h. dans un endroit tiède le peroxyde de manganèse qui est ensuite filtré, lavé, séché, calciné et pesé.

Le manganèse ainsi obtenu est à l'état d'oxyde salin Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, et on l'exprime en MnO dans le résultat de l'analyse.

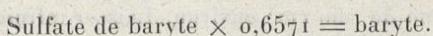


*Remarque.* — Dans le cas d'un verre ne contenant pas de baryte, on peut avantageusement remplacer le brome par le persulfate d'ammoniaque, en ajoutant par petites fractions 2 gr. de ce produit, dans la liqueur légèrement ammoniacale, chauffée à l'ébullition. On évitera avec soin d'avoir un dégagement trop abondant d'oxygène, qui pourrait occasionner des pertes.

Le précipité de peroxyde de manganèse est séparé et pesé ainsi qu'il vient d'être indiqué.

*Baryte.* — Le filtrat provenant de la séparation du sesquioxyde de fer, de l'alumine et du manganèse est additionné d'acide sulfurique, en quantité suffisante, pour précipiter la totalité de la baryte, puis acidifié par l'acide chlorhydrique et maintenu pendant quelques heures sur un bain de sable, pour permettre au précipité de se rassembler. Décanter le liquide clair, et ajouter au liquide contenant le précipité de sulfate de baryte, une certaine quantité d'acide chlorhydrique fort. On est certain de cette façon, qu'il ne reste plus de sulfate de chaux, mélangé au sulfate de baryte.

Le sulfate de baryte est ensuite séparé et pesé.



*Remarque.* — Lorsque le verre renferme à la fois de la baryte et de l'acide sulfurique, il se forme au début de l'analyse du sulfate de baryte qui reste

mélangé à la silice, lorsqu'on sépare ce corps des autres éléments. Le précipité de silice calciné se trouve donc mélangé à du sulfate de baryte et après calcination il représente la somme de ces deux composés. En prendre exactement le poids, puis éliminer la silice par les acides fluorhydrique et sulfurique, calciner et peser de nouveau. La perte de poids représentera la silice.

Le précipité restant dans la capsule étant constitué par du sulfate de baryte, il est facile d'en déduire la baryte que l'on ajoutera à la quantité dosée précédemment.

Si l'on a des doutes sur la composition du résidu considéré comme étant du sulfate de baryte, il est nécessaire de le fondre avec un peu de carbonate de soude, puis de dissoudre le produit de l'attaque dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et ajouter ensuite une petite quantité d'acide sulfurique.

Dans ces conditions la baryte précipite à l'état de sulfate pur qui est séparé et dosé comme précédemment.

*Chaux.* — La liqueur privée de baryte est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'oxalate d'ammoniaque pur et cristallisé. Il se forme un précipité blanc, très fin, d'oxalate de chaux qui passerait au travers de tous les filtres, si l'on essayait de le filtrer aussitôt après la précipitation. Il est nécessaire de l'abandonner au repos pendant 12 heures, ou de le maintenir au bain-marie bouillant pendant une heure, pour obtenir une bonne filtration.

Filtrer et laver avec de l'eau chaude.

L'attaque du verre étant faite avec des carbonates alcalins, le précipité d'oxalate de chaux bien que parfaitement lavé peut retenir des sels alcalins autres que les sels ammoniacaux ; il est donc nécessaire de le dissoudre et de faire ensuite une seconde précipitation. A cet effet faire tomber le précipité dans la fiole qui a servi à faire la précipitation en se servant d'un jet de pissette, dissoudre le précipité en se servant d'acide chlorhydrique au demi et précipiter ensuite par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque.

Continuer ensuite comme ci-dessus et réunir le filtrat à la liqueur destinée au dosage de la magnésie.

Le précipité d'oxalate de chaux étant desséché, est calciné dans un creuset en platine au moyen d'un bec Meker ; il faut chauffer modérément au début de l'opération en ne fermant pas complètement le creuset par son couvercle de façon à permettre l'entrée de l'air, qui brûle complètement le filtre, chauffer ensuite fortement pendant 15 minutes, en employant l'air comprimé, laisser refroidir et peser.

Il est prudent de calciner une seconde fois de façon à s'assurer que la transformation de l'oxalate de chaux en chaux vive est complète.

L'augmentation de poids du creuset représente la teneur en chaux, contenue dans le verre.

*Magnésie.* — La liqueur privée de chaux et de baryte est concentrée à l'ébullition jusqu'au volume de 250 cm<sup>3</sup> environ. Laisser refroidir, ajouter environ 150 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque, puis 25 cm<sup>3</sup> d'une solution de phosphate de soude à 20 o/o.

Agiter énergiquement le liquide au moyen d'un agitateur muni d'un caoutchouc, jusqu'à commencement de précipitation et laisser reposer au moins douze heures, le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien étant très long à se former.

Lorsque la précipitation est complète, filtrer et laver avec de l'eau contenant 10 o/o d'ammoniaque. Le précipité cristallin étant toujours adhérent après les parois de la fiole, on le détache au moyen d'un agitateur muni d'un caoutchouc et l'on recommande l'emploi d'une fiole à large ouverture pour rendre cette opération plus facile.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est, après dessiccation à l'étuve, calciné au four à moufle, en séparant autant que possible le précipité du filtre.

Pendant la calcination le précipité se transforme en pyrophosphate de magnésie, on laisse refroidir dans un dessiccateur et l'on pèse.

Le pyrophosphate de magnésie multiplié par 0,3622 donne la magnésie.

#### Dosage des alcalis (potasse et soude). Méthode de Berzélius

Deux grammes de verre en poudre fine sont versés dans une capsule en platine, ajouter un peu d'eau, 30 à 40 cm<sup>3</sup> d'acide fluorhydrique, ne laissant aucun résidu à l'évaporation et quelques gouttes d'acide sulfurique.

Agiter avec un fil de platine jusqu'à dissolution complète et évaporer doucement à sec sur un bain de sable. Chasser ensuite l'acide sulfurique en excès en chauffant modérément (entre 300 et 400°C), au four à moufle, jusqu'à disparition de fumées blanches d'acide sulfurique ; retirer la capsule du moufle, chauffer ce dernier au rouge, y mettre ensuite la capsule et la maintenir à cette température pendant quelques minutes ; les sulfates alcalins sont très fixes et aucune perte n'est à craindre.

Laisser refroidir la capsule, ajouter ensuite environ 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, chauffer quelque temps pour permettre aux sulfates alcalins d'entrer en solution, filtrer et laver. Le filtrat additionné de quelques gouttes de brome est porté à l'ébullition que l'on maintiendra pendant cinq minutes, ajouter de l'ammoniaque pour précipiter le sesquioxide de fer, l'alumine et le manganèse, puis de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. Faire bouillir pendant 10 minutes, laisser une demi-heure sur le bain de sable, filtrer et laver. Evaporer à sec le filtrat dans une capsule en platine, chauffer modérément dans un four à moufle, pour chasser les sels ammoniacaux et calciner au rouge sombre pendant une minute environ.

Le résidu de la calcination est, après refroidissement, repris par une solution contenant 50 o/o d'alcool éthylique et 50 o/o d'eau, on versera un volume suffisant de cette solution de façon à dissoudre complètement les sulfates et on ajoutera

tera ensuite un excès d'une solution alcoolique de carbonate d'ammoniaque (réactif de Schaffgott) (1) pour précipiter la magnésie.

On laisse déposer une demi-heure, on filtre et on lave avec la solution de carbonate d'ammoniaque. Evaporer ensuite la solution alcoolique, dans la capsule en platine et calciner. Laisser refroidir les sulfates alcalins, ajouter quelques gouttes d'ammoniaque, évaporer au bain de sable et calciner. Répéter cette opération pour être en présence de sulfates neutres et peser finalement. Soit *a* le poids des sulfates.

La proportion d'alcalis se trouvant dans les verres étant de beaucoup supérieure à celle que l'on rencontre ordinairement dans les argiles, principalement comme teneur en soude, il n'est pas possible dans ces conditions de précipiter la potasse à l'état de chloroplatinate de potasse, les alcalis se trouvant à l'état de sulfates, il est nécessaire de les transformer en chlorures en opérant de la manière suivante.

Dissoudre les sulfates alcalins dans une faible quantité d'eau distillée et précipiter la majeure partie de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum ; il est préférable que la transformation des sulfates en chlorures ne soit pas tout à fait complète, on évite ainsi d'ajouter un excès de chlorure de baryum.

A cet effet, connaissant le poids des sulfates, on calculera le poids correspondant d'acide sulfurique en considérant les sulfates comme étant du sulfate de potasse ; calculer ensuite le poids de chlorure de baryum à ajouter au liquide pour précipiter cet acide sulfurique. Le sulfate de baryte est rassemblé, puis filtré et lavé.

Concentrer la liqueur, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique et un excès d'une dissolution aqueuse de chlorure de platine (0 gr. 5 de  $\text{PtCl}_4$  dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau). Evaporer à sec au bain-marie sans faire bouillir. Reprendre par une petite quantité d'eau pour dissoudre la masse et ajouter un excès (50 cm<sup>3</sup>) d'un mélange éthéro-alcoolique (1 volume alcool + 1 volume éther) qui dissout le sel double de sodium et laisse celui de potassium insoluble.

L'alcool ajouté à l'éther pour la précipitation et le lavage du chloroplatinate de potassium doit être de l'alcool à 8° exactement.

Si l'alcool était plus concentré, la dissolution des sels de soude ne serait pas complète et si, au contraire, l'alcool avait une concentration moindre, il serait à craindre que le chloroplatinate ne soit pas complètement insolubilisé.

*Pesée du chloroplatinate de potassium sur filtre taré.* — Filtrer le précipité sur un double filtre taré, laver complètement avec le mélange éthéro-alcoolique, sécher et peser.

Soit *b* le poids (en gr.) du chloroplatinate de potassium

$$\text{K}_2\text{O} \text{ o/o} = b \times 0,1939 \times 50$$

(1) Le réactif de Schaffgott se prépare de la manière suivante :

Ammoniaque . . . . .	180 cm <sup>3</sup>
Eau distillée . . . . .	800 "
Alcool absolu . . . . .	900 "

Cette solution est saturée par du carbonate d'ammoniaque.

Connaissant le poids de potasse, on obtiendra par le calcul le poids de sulfate de potasse correspondant.

Ce poids retranché du poids  $a$  représentant la somme des sulfates alcalins, donnera par différence le poids de sulfate de soude et par suite la soude.

$$\text{Na}_2\text{O} \text{ o/o} = (a - 0,3589 b) \times 0,4368 \times 50$$

*Réduction du chloroplatinate de potassium par le formiate de soude.* — Après pesée du chloroplatinate de potassium, le dissoudre sur filtre par de l'eau bouillante et recevoir le liquide dans une capsule de porcelaine contenant 0 gr. 500 de formiate de soude dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau maintenus à l'ébullition.

Le platine est réduit et se sépare sous forme de poudre noire. Acidifier par l'acide chlorhydrique et faire bouillir jusqu'à ce que le platine se sépare nettement. Filtrer, laver, sécher et calciner. Soit  $b'$  le poids de platine obtenu.

$$\text{K}_2\text{O} \text{ o/o} = b' (\text{en grammes}) \times 0,4841 \times 50$$

$$\text{Na}_2\text{O} \text{ o/o} = (a - 0,8940 b') \times 0,4368 \times 50$$

#### Dosage des alcalis (potasse et soude) par la méthode de Lawrence Smith

*Principe.* — Chauffer le verre en présence de chlorure d'ammonium et de chaux vive, les métaux alcalins passent à l'état de chlorures, les autres y compris le magnésium à l'état d'oxydes et la silice à l'état de silicate de chaux.

Lors de la reprise par l'eau les métaux alcalins et le chlorure de calcium formé, passent en solution, les autres composés restent insolubles.

*Description de l'appareil.* — L'appareil se compose d'un creuset en platine C, ayant environ 80 mm. de longueur et un diamètre de 20 mm. à la partie supé-

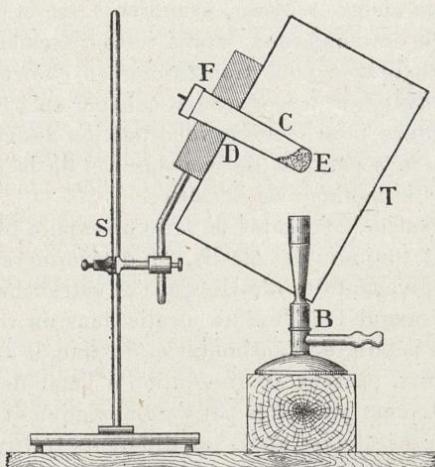


Fig. 1. — Appareil pour le dosage des alcalis (méthode Lawrence Smith).

rieure et 15 mm. à la partie inférieure, il est muni d'un couvercle à rebord de fort recouvrement.

Le creuset est disposé dans une boîte en tôle T, le haut du creuset étant engagé dans une plaque de fonte épaisse F pour empêcher la propagation de la chaleur et le creuset disposé presque horizontalement. La boîte de tôle est maintenue par un support S et le chauffage s'effectue au moyen d'un brûleur à gaz B.

*Mode opératoire.* — Peser 1 gr. de verre en poudre très fine, 1 gr. de chlorure d'ammonium et 4 gr. de chaux vive; mélanger intimement dans un petit mortier en verre et introduire le tout dans le creuset en platine. Lorsque le verre renferme des sulfates on ajoute au mélange 0 gr. 5 de carbonate de baryte pour fixer l'acide sulfurique.

Le creuset muni de son couvercle est placé dans la boîte en tôle et chauffé d'abord doucement en D puis on se rapproche du fond E qu'on chauffe fortement et on maintient au rouge pendant 3/4 d'heure à 1 heure. Les chlorures alcalins formés, se volatilisent partiellement et viennent se condenser dans la partie froide du creuset de sorte qu'aucune perte n'est à craindre.

Le chauffage étant terminé, laisser refroidir, enlever la matière friable avec une tige en acier et faire tomber dans 60 à 80 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Laver plusieurs fois le creuset, réunir les eaux de lavage au liquide contenant le produit de l'attaque et laisser digérer toute la nuit.

Filtrer et laver plusieurs fois le résidu avec de l'eau chaude ; le filtrat contient les chlorures alcalins avec un peu de chlorure de calcium et de chaux.

Dans la liqueur filtrée ajouter du carbonate d'ammoniaque et chauffer au bain de sable, puis filtrer et laver le carbonate de chaux. Ce précipité pouvant retenir des alcalis, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et précipiter de nouveau par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Chauffer le filtrat qu'on additionne d'une petite quantité d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter les dernières traces de chaux, refiltrer, évaporer à sec et calciner légèrement pour expulser les sels ammoniacaux. Après refroidissement ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour transformer en chlorure le carbonate qui aurait pu se former. Evaporer de nouveau et calciner en ayant soin de ne pas dépasser le rouge sombre, pour éviter la volatilisation des chlorures.

En ce qui concerne la séparation de la potasse et de la soude opérer ainsi qu'il est indiqué dans la méthode de Berzélius.

*Remarque I.* — Il est indispensable de faire un essai à blanc car les réactifs employés contiennent toujours des alcalis. On déterminera ainsi les poids de potasse et de soude provenant des réactifs que l'on retranchera de ceux trouvés.

*Remarque II.* — Lorsque l'on dose les alcalis dans un verre spécial, renfermant par exemple de l'étain, de l'antimoine et du zinc, il arrive que de petites quantités de ces métaux, passent en dissolution à l'état de chlorures et ne se trouvent pas complètement précipités par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Il est donc nécessaire après ces différents traitements de rendre la liqueur formique et de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui enlèvera les dernières traces de métaux restés en solution.

### Dosage de l'acide sulfurique

Attaquer 2 gr. de verre par le mélange de carbonates alcalins, en procédant ainsi qu'il est indiqué pour le dosage de la silice.

Reprendre par l'eau, chauffer au bain de sable pour dissoudre tous les éléments solubles dans l'eau. Lorsque la dissolution est complète faire passer le liquide et le précipité dans une fiole jaugée de 200 cm<sup>3</sup> laisser refroidir, compléter à 200 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée, bien mélanger et laisser reposer.

Prélever par décantation ou par filtration 100 cm<sup>3</sup> de liqueur qui représenteront 1 gr. de verre ; les introduire dans une capsule de porcelaine, acidifier par l'acide chlorhydrique en recouvrant la capsule avec un entonnoir pour éviter les projections et évaporer à sec pour insolabiliser la silice.

Reprendre par l'eau et l'acide chlorhydrique, filtrer et laver pour séparer la silice et précipiter l'acide sulfurique dans le filtrat en ajoutant du chlorure de baryum. Faire bouillir une heure, filtrer, calciner et peser.

Le poids de chlorure de baryum multiplié par 0,3429 représentera l'acide sulfurique contenu dans la prise d'échantillon.

*Remarque.* — Lorsque le verre ne renferme ni plomb, ni baryte, on peut reprendre directement par l'eau et l'acide chlorhydrique, le produit de l'attaque aux carbonates alcalins. Evaporer ensuite à sec, séparer la silice par filtration et doser l'acide sulfurique dans le filtrat.

### ANALYSE QUANTITATIVE D'UN VERRE CONTENANT DU PLOMB ET DU ZINC

#### Dosage du plomb

Peser 1 gr. de verre que l'on attaquera dans un creuset en platine par 6 gr. d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude, chauffer très peu au début de l'opération, augmenter ensuite progressivement la chaleur comme pour l'attaque des verres ordinaires, en prenant soin de rester en flamme oxydante, pour éviter la réduction du plomb et par suite la détérioration du creuset en platine. En prenant cette précaution il est inutile d'ajouter de l'azotate de potasse aux carbonates alcalins, ainsi que le conseillent certains auteurs. L'azotate de potasse se décomposant à basse température, dégage des gaz susceptibles d'occasionner des projections, d'autre part l'opération exige un temps très long.

Au lieu de reprendre la masse fondue par l'acide chlorhydrique, la reprendre par 40 cm<sup>3</sup> d'acide azotique au demi ; on évite ainsi la formation de chlorure de plomb qui resterait en grande partie mélangé à la silice. Filtrer dans un vase cylindrique, pour séparer la silice qui est séchée, calcinée et pesée.

Dans le cas d'une analyse rigoureuse, évaporer à sec une seconde fois, la liqueur provenant de la séparation de la silice ; on retrouve ainsi une petite quantité de silice, qui n'avait pas été insolabilisée lors de la première évaporation à sec.

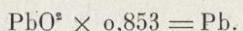
La solution nitrique contenant le plomb est électrolysiée à froid pendant 12 heures avec un courant de 0,5 ampère.

Lorsque le verre contient beaucoup de plomb, dans le cas d'un cristal par exemple, il arrive parfois qu'un peu de plomb se dépose sur la cathode. On peut remédier à cet inconvénient en ajoutant dans la liqueur avant l'électrolyse 0 gr. 8 à 1 gr. de cuivre à l'état de nitrate pur. Dans ces conditions le plomb se dépose complètement sur l'anode à l'état de bioxyde et le cuivre n'a aucune influence sur la marche générale de l'analyse, puisqu'il se dépose complètement sur la cathode et se trouve par suite éliminé.

L'électrolyse étant terminée, préparer deux fioles contenant, la première de l'eau ordinaire et la seconde de l'eau distillée ; ces fioles serviront au lavage des électrodes.

A cet effet retirer rapidement, sans arrêter le courant, le vase contenant le liquide privé de plomb et le remplacer par la fiole n° 1 contenant l'eau ordinaire et ensuite par la fiole n° 2.

Faire sécher l'anode à l'étuve à la température de 180°C, laisser refroidir dans la cage de la balance et peser. L'augmentation de poids de l'anode représente la quantité de bioxyde de plomb déposé



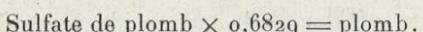
Nous indiquons comme facteur 0,853 (Holland) au lieu de 0,866 à cause de l'eau d'hydratation retenue par le bioxyde de plomb.

Il peut arriver pendant la dessiccation que des parcelles de bioxyde de plomb se détachent de l'électrode. Il est commode pour parer à cet inconvénient de tarer avant l'essai l'anode en la mettant dans un petit cristallisoir en verre. L'électrolyse étant terminée, faire sécher dans le cristallisoir, laisser refroidir dans la cage de la balance et peser.

Le plomb déposé sur l'anode n'est pas exactement sous forme de PbO<sup>2</sup>, il est donc prudent pour avoir un dosage rigoureux du plomb, de dissoudre l'oxyde de plomb par l'acide azotique et de doser le plomb sous forme de sulfate.

Pour cela dissoudre le bioxyde de plomb dans l'acide azotique additionné d'un peu d'eau oxygénée, ce qui facilite beaucoup la dissolution. La solution contenant le plomb est additionnée de 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique et évaporée jusqu'à production de fumées blanches. Laisser refroidir, reprendre par l'alcool, filtrer et laver à l'alcool.

Faire sécher et calciner au rouge sombre dans un four à moufle, dans une capsule en porcelaine en séparant le précipité du filtre.



Lorsque l'on ne possède pas d'installation électrolytique, on dose le plomb de la manière suivante. Le filtrat de la silice, légèrement nitrique est traité par l'hydrogène sulfuré et le sulfure de plomb est ensuite filtré et lavé. Dissoudre le sulfure de plomb dans le nitrate d'ammoniaque fortement nitrique (ammoniaque à 22°Bé 40 cm<sup>3</sup>, acide nitrique à 35°Bé 67 cm<sup>3</sup>). Filtrer si l'on constate

la présence d'un résidu insoluble, acidifier par l'acide sulfurique et évaporer jusqu'à production de fumées blanches. Séparer et doser le sulfate de plomb, ainsi qu'il vient d'être indiqué.

*Remarque.* — Lorsque le verre renferme à la fois du plomb et de l'acide sulfurique, une partie du plomb resterait avec la silice à l'état de sulfate de plomb si l'on employait le mode opératoire précédent. On a intérêt dans ce cas à doser le plomb sur une prise d'essai spéciale, comme il suit :

Attaquer 1 gr. de verre par les carbonates alcalins, reprendre par l'eau, filtrer et laver. L'acide sulfurique passe entièrement dans le filtrat avec un peu de plomb, tandis que le restant du plomb reste sur le filtre à l'état de carbonate de plomb. Faire passer le contenu du filtre dans une capsule en porcelaine, acidifier par l'acide azotique, en évitant les projections, évaporer à sec pour insolubiliser la silice, reprendre par l'acide azotique, filtrer et laver. Séparer d'autre part par l'hydrogène sulfuré, la petite quantité de plomb entrée en solution, lors de la reprise par l'eau, du produit de la fusion avec les carbonates. Dissoudre le sulfure de plomb dans une petite quantité de nitrate d'ammoniaque et d'acide azotique et ajouter cette solution à celle contenant la majeure partie du plomb. Le plomb est alors dosé comme précédemment, soit par électrolyse, soit à l'état de sulfate.

#### Dosage du zinc

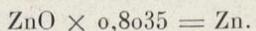
La liqueur privée de plomb est neutralisée par l'ammoniaque et acidifiée avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide formique. Chauffer vers 70°C et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à précipitation complète du zinc. Le sulfure de zinc est maintenu pendant quelques heures à une douce chaleur, filtré et lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Le précipité pouvant retenir des éléments étrangers il est prudent de le dissoudre et de le précipiter une seconde fois.

A cet effet faire passer le sulfure de zinc, au moyen d'un jet de pissette, dans la fiole où a été faite la première précipitation, le dissoudre dans le moins possible d'acide chlorhydrique, neutraliser ensuite par l'ammoniaque et précipiter de nouveau par l'hydrogène sulfuré en milieu formique en prenant les précautions indiquées précédemment.

Retirer de l'entonnoir le filtre contenant le sulfure de zinc, le placer dans une capsule de porcelaine ou de silice tarée, qu'on laissera quelques instants sur un bain de sable pour enlever la majeure partie de l'eau, puis calciner au four à moufle, le sulfure de zinc étant encore humide.

Le sulfure de zinc étant assez difficilement transformable en oxyde, il est indispensable de le calciner assez longtemps. Il est même prudent après une première pesée de le calciner une seconde fois pour s'assurer que la transformation a été complète.



*Remarque I.* — Cette méthode de dosage du zinc est très pratique, elle permet de doser ce métal, avec une grande exactitude et dans un temps très court, le sulfure de zinc obtenu dans ces conditions filtrant très bien et se lavant avec une grande facilité.

*Remarque II.* — La liqueur privée de plomb et de zinc est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis ensuite peroxydée par quelques gouttes d'acide azotique.

On dosera dans la liqueur le fer, l'alumine, le manganèse, la chaux, la baryte et la magnésie, ainsi qu'il a été expliqué pour l'analyse des verres ordinaires.

#### ANALYSE QUANTITATIVE D'UN VERRE POUVANT CONTENIR DE L'ARSENIC, DE L'ÉTAIN ET DE L'ANTIMOINE

##### Dosage de l'arsenic

Fondre 2 gr; 5 de verre finement pulvérisé, dans un creuset en platine, avec 10 gr. de carbonate de soude et laisser refroidir. Reprendre par l'acide chlorhydrique étendu dans une capsule de porcelaine, faire passer le tout dans une fiole jaugée de 250 cm<sup>3</sup> et chauffer au bain de sable. Ajouter de l'ammoniaque en excès et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré ; il se formera du sulfhydrate d'ammoniaque qui précipitera le plomb, le fer, l'aluminium, le manganèse et le zinc s'ils existent, tandis que l'arsenic restera en solution avec l'étain et l'antimoine, si ces éléments se trouvent dans le verre.

Lorsque la précipitation par l'hydrogène sulfuré est complète, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de sulfhydrate jaune et laisser deux heures au bain de sable ; remplir ensuite la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher la fiole, mélanger intimement le liquide avec le précipité et laisser reposer.

Prélever ensuite par décantation suivie de filtration 200 cm<sup>3</sup>, qui représenteront 2 gr. de verre, puis acidifier par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'arsenic à l'état de sulfure. Le sulfure d'arsenic filtré et lavé avec de l'eau distillée servira au dosage de l'arsenic d'après les méthodes suivantes :

1<sup>o</sup> A l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

2<sup>o</sup> A l'état d'arséniate d'argent.

3<sup>o</sup> Réduction de l'acide arsénique par le chlorure ferreux et distillation du chlorure d'arsenic en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

4<sup>o</sup> Par la méthode de Marsh modifiée par G. Bertrand.

##### 1<sup>o</sup> Procédé par précipitation à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien

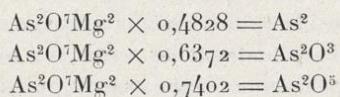
###### A) en présence d'arsenic seul

Lorsque le précipité est uniquement constitué par du sulfure d'arsenic, percer le filtre contenant ce sulfure et le faire tomber dans une petite capsule en porcelaine, puis traiter le précipité par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

Lorsque la dissolution est complète, on ajoute de la mixture magnésienne à raison de 10 cm<sup>3</sup> par 1 gr; 1 d'arsenic, on neutralise ensuite exactement par l'ammoniaque en présence de phénolphtaléine, puis on ajoute ensuite une quantité d'ammoniaque concentrée égale au tiers du volume du liquide.

Après 12 heures de repos, filtrer la solution et laver le précipité avec de l'eau ammoniacale à 2 1/2 o/o, jusqu'à ce que l'on ne constate plus la présence de chlore dans le filtrat. Le précipité séché à l'étuve est calciné, filtre à part, au four à moufle dans une capsule en silice, d'abord entre 400 et 500°C, jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus d'odeur ammoniacale, puis ensuite à la température du rouge que l'on maintiendra pendant environ 20 minutes.

Laisser refroidir dans un dessiccateur le pyro-arséniate de magnésium ainsi formé et peser.



*Remarque I.* — La silice n'ayant pas été insolubilisée après fusion du verre avec le carbonate de soude, dans la crainte de perdre un peu d'arsenic, par suite de l'évaporation à sec du produit en présence d'acide chlorhydrique, il peut se faire qu'une petite quantité de silice, se trouve entraînée avec l'arséniate ammoniaco-magnésien. Pour s'en assurer il suffira de dissoudre après l'avoir pesé le précipité de pyro-arséniate de magnésie, dans un peu d'acide chlorhydrique, évaporer à sec et reprendre ensuite par l'acide chlorhydrique étendu. La silice restée insoluble serait dans ce cas, séparée, pesée et déduite du poids de pyro-arséniate de magnésie trouvé.

*Remarque II.* — La mixture magnésienne se prépare par dissolution de 55 gr. de chlorure de magnésium cristallisé et 70 gr. de chlorure d'ammonium dans 650 cm<sup>3</sup> d'eau. Etendre ensuite cette solution à 1 litre avec de l'ammoniaque concentrée à 22°Bé.

#### B) Procédé par précipitation à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien en présence d'étain et d'antimoine

Lorsque le précipité de sulfure renferme soit du sulfure d'étain, soit du sulfure d'antimoine ou un mélange de ces deux sulfures, opérer de la façon suivante :

Les sulfures sont oxydés par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. Neutraliser la liqueur par l'ammoniaque, ajouter du sulfhydrate jaune et précipiter dans cette liqueur l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Le sulfhydrate d'ammoniaque jaune a pour effet d'éviter la précipitation de l'étain et de l'antimoine.

D'autre part la précipitation de l'arsenic n'est complète que lorsque ce dernier se trouve à l'état d'acide arsénique.

### 2<sup>o</sup> Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate d'argent

Lorsque le précipité de sulfure d'arsenic est accompagné de sulfure d'étain ou de sulfure d'antimoine on le traite sur le filtre encore humide par une solution fraîche de carbonate d'ammoniaque de façon à faire passer l'arsenic dans la solution. La solution ammoniacale est évaporée à sec dans une capsule en porcelaine et l'arsenic transformé en  $\text{As}^2\text{O}_5$  par addition d'acide azotique monohydraté ; ajouter de l'azotate d'argent en excès, saturer par l'ammoniaque, faire passer la liqueur dans une petite capsule de porcelaine et évaporer à sec. Il se produit un enduit rouge foncé d'arséniate tri-argentique, sur les parois de la capsule. Laver par décantation à l'eau tiède qui dissout le nitrate d'argent et laisse insoluble l'arséniate d'argent. Si l'eau de décantation entraîne des parcelles d'arséniate on les reçoit sur un filtre, les lave à l'eau, puis les redissout avec de l'ammoniaque chaude qu'on recueille dans la capsule et évapore de nouveau à sec.

Terminer en chauffant légèrement la capsule vers 300° C et peser l' $\text{AsO}_4\text{Ag}_3$  produit.

Les résultats sont très exacts. Il faut au moins huit parties d'azotate d'argent pour une partie d'arsenic présumé.

### 3<sup>o</sup> Procédé par distillation

Faire passer le précipité de sulfures dans une petite capsule de porcelaine et le traiter par 5 cm<sup>3</sup> d'une solution d'hydrate de potasse à 10 o/o.

Ajouter ensuite 1 cm<sup>3</sup> de brome pour oxyder le sulfure d'arsenic qui est transformé en acide arsénique.

Chasser l'excès de brome au bain-marie et concentrer de façon à n'avoir que 4 ou 5 cm<sup>3</sup> de liqueur.

Distiller cette liqueur en présence de chlorure ferreux et d'acide chlorhydrique dans un appareil composé d'un ballon muni d'un bouchon en caoutchouc, portant une ampoule à robinet ainsi qu'un tube coudé, communiquant avec un tube à boules, placé dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau froide.

Verser le contenu de la capsule dans le ballon de l'appareil à distiller et rincer la capsule avec 5 cm<sup>3</sup> de chlorure ferreux et 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique fort. Distiller de façon à réduire le volume de la liqueur à 2 ou 3 cm<sup>3</sup>. Laisser refroidir et verser au moyen de l'ampoule à robinet, 2 cm<sup>3</sup> de chlorure ferreux et 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique.

Distiller de nouveau jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques cm<sup>3</sup> de liqueur.

Le distillat contient la totalité de l'arsenic qui est titré en le peroxydant par l'iode.

A cet effet verser la solution chlorhydrique dans une fiole de 500 cm<sup>3</sup>, neutraliser exactement au moyen du bicarbonate de soude et en ajouter ensuite un

excès de 2 gr. Sensibiliser avec 2 cm<sup>3</sup> d'empois d'amidon et verser peu à peu la solution titrée d'iode en se servant d'une burette graduée, jusqu'à formation d'une coloration bleue très intense et permanente.

La solution d'iode est préparée en dissolvant 3 gr. 964 d'iode dans 12 gr. d'iodure de potassium en solution dans l'eau, puis en étendant à 1 litre avec de l'eau distillée ; 1 cm<sup>3</sup> de cette solution correspond 0,0012 d'As environ.

Pour obtenir le titre exact de la solution d'iode on procède par distillation d'une quantité connue d'arsenic.

A cet effet préparer une solution de pyro-arséniate de magnésium correspondant à 0,001 As par cm<sup>3</sup>, en dissolvant 2 gr. 066 de pyro-arséniate dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 50 o/o et compléter à 1 litre.

Prendre 5 cm<sup>3</sup> de la solution de pyro-arséniate correspondant à 0,005 As et distiller comme ci-dessus, après addition de chlorure ferreux et d'acide chlorhydrique.

Le distillat est titré comme ci-dessus. S'il faut  $n$  cm<sup>3</sup> d'iode, on a :

$$\frac{0,005}{n} = \text{titre} = \text{valeur de } 1 \text{ cm}^3 \text{ d'iode.}$$

La solution de chlorure ferreux se prépare de la manière suivante : Prendre 50 gr. de fer, aussi pur que possible, dissoudre dans 500 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique au demi. Faire passer un courant d'hydrogène sulfuré. Filtrer et faire bouillir la solution pour chasser l'acide sulfhydrique, porter le volume à 1 litre.

#### 4<sup>e</sup> Dosage de l'arsenic par la méthode de Marsh (modifiée par G. Bertrand) (1) dans un verre ne contenant pas d'antimoine

*Principe.* — Cette méthode est celle de Marsh mais perfectionnée de telle sorte qu'elle est devenue de beaucoup la plus exacte et la plus sensible, elle permet aujourd'hui d'isoler avec certitude une quantité d'arsenic égale à un demi-millième de milligramme.

*Description de l'appareil.* — L'appareil se compose d'un flacon F d'environ 90 cm<sup>3</sup> de capacité, dans lequel a lieu la réduction du composé arsenical par le mélange de zinc et d'acide sulfurique. On y verse la solution arsenicale, par l'intermédiaire d'une ampoule à robinet A, fixée sur l'entonnoir E à l'aide d'un bouchon. Ce dispositif permet de se rendre compte de la vitesse d'écoulement du liquide ; en outre il agit comme purgeur et évite l'entrainement de l'air dans l'intérieur de l'appareil, au cas où il se formerait un chapelet de bulles au-dessous de la clef.

Les plus grosses gouttelettes de liquide dues à l'effervescence se déposent dans la boule en F et le gaz achève de se dessécher en passant dans le tube L. A cet effet, celui-ci est rempli de coton hydrophile, préalablement chauffé

(1) *Ann. Chim. analytique*, 1903, p. 361.

à 110-120° C. La cellulose ainsi déshydratée retient énergiquement la vapeur d'eau, sans agir sur la composition du gaz, comme le chlorure de calcium, la potasse ou l'acide sulfurique.

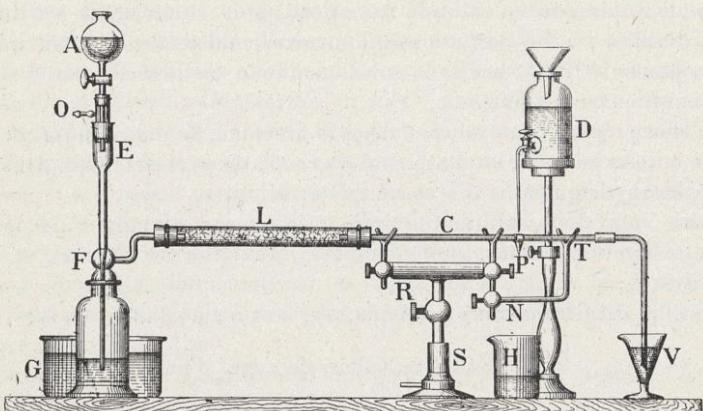


Fig. 2. — Appareil de G. Bertrand pour le dosage de l'arsenic

L'hydrogène et l'hydrure d'arsenic traversent ensuite le tube à analyse C, dans lequel a lieu la décomposition et dans lequel se fait le dépôt d'arsenic. Ce tube est en verre peu fusible, ne contenant pas de plomb et ayant un diamètre intérieur de 1 mm. et un diamètre extérieur de 5 mm.; il est entouré d'une chemise de clinquant et repose sur deux petites fourches mobiles, au-dessus de la rampe à gaz R, qui a 10 cm. de longueur. L'extrémité de la chemise de clinquant doit dépasser la rampe d'un demi cm. et se trouve par suite à 2 cm. du chauffage. Un petit réfrigérant P, constitué par une bande de papier à filtrer de 0 m. 05 de large fait 3 à 4 fois le tour du tube et reçoit de l'eau goutte à goutte, d'un petit réservoir D placé au-dessus. L'excès d'eau s'écoule par l'extrémité de la bande qui pend sur une longueur de 1 à 2 cm. Pour éviter la rupture du tube, on doit laisser 2 à 3 mm. d'intervalle entre la chemise de clinquant et le papier. C'est sous la feuille de papier que l'anneau d'arsenic se dépose. Avec des quantités d'arsenic supérieures au  $\frac{1}{100}$  de mgr. l'usage du petit réfrigérant n'est plus nécessaire.

La partie terminale T du tube à analyse est reliée avec un petit tube coudé, qui plonge dans de l'eau additionnée d'une petite quantité d'azotate d'argent, de manière à pouvoir contrôler, au début, l'étanchéité de l'appareil et pendant l'opération, la vitesse du dégagement gazeux, ainsi que les pertes en arsenic.

Les tubes à analyse doivent être très propres, on les lave à l'acide sulfurique chaud, ou à l'eau régale, puis à l'eau distillée et même à l'alcool et à l'éther; on les dessèche ensuite complètement. Leur longueur est d'environ 30 cm. Il est recommandable d'en préparer d'avance une provision; on les étire et on

les ferme à chaque extrémité ; de cette façon ils restent propres jusqu'au moment du besoin.

La tige N à hauteur réglable, empêche le tube à analyse de se courber sous l'effort de son poids, lorsqu'il est ramolli par la chaleur.

*Mode opératoire.* — Fondre 1 gr. de verre avec un excès de carbonate de soude dans un creuset en platine, chauffer jusqu'à fusion tranquille et laisser refroidir.

Reprendre par l'eau dans une capsule en porcelaine, laver le creuset ainsi que son couvercle et ajouter un excès d'acide sulfurique en évitant les projections. Evaporer jusqu'à production de fumées blanches d'acide sulfurique de façon à insolubiliser la silice, faire passer la liqueur dans une fiole jaugée de 250 cm<sup>3</sup>, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien mélanger.

Prélever par filtration un volume de liquide correspondant de 0 gr ; 1 à 0 gr ; 5 de verre suivant la teneur présumée en arsenic, évaporer de façon à avoir 10 à 20 cm<sup>3</sup> de liqueur et ajouter quelques gouttes d'acide azotique. La liqueur arsenicale est ainsi prête à être introduite dans l'appareil.

Préparer un peu de zinc platiné ; à cet effet placer 10 gr. de zinc pur en grenaille dans un verre avec environ 30 cm<sup>3</sup> d'eau légèrement teintée en jaune par une ou deux gouttes de solution de chlorure de platine.

Après quelques instants, la surface du zinc est devenue gris-noir ; on rejette le liquide ; on lave le zinc avec un peu d'eau distillée et on l'introduit dans le flacon F.

L'appareil est monté comme on le voit dans la figure.

On y fait passer par la tubulure latérale O un bon courant de gaz carbonique qui chasse l'air en quelques minutes.

Lorsque cette première partie de la purge est terminée, on verse sur le zinc, par l'intermédiaire de l'ampoule A, 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique au cinquième.

Une effervescence très vive se déclare, le plus souvent avec excès de pression, à cause de l'écoulement limité du gaz par le tube capillaire.

Pendant qu'elle s'accomplit on porte le tube à analyse au rouge sombre, et l'on règle le petit réfrigérant de papier en faisant tomber l'eau goutte à goutte. Au bout de 10 à 15 minutes l'effervescence est presque entièrement calmée ; le zinc est recouvert d'une petite couche de liquide, et l'appareil, tout à fait exempt d'oxygène et d'anhydride carbonique, est prêt à fonctionner et on doit pouvoir compter les bulles d'hydrogène qui traversent le liquide contenu en V, il doit passer environ une bulle à la seconde.

On introduit alors dans l'ampoule, la solution dans laquelle on recherche l'arsenic, puis on laisse couler cette solution dans le ballon à raison de 4 à 6 gouttes par minute. Lorsque cette solution est écoulée on lave l'ampoule, en plusieurs fois, avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 10 o/o et on termine par un lavage avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 20 o/o.

Le dégagement gazeux doit être très lent, sinon une partie de l'hydrogène arsénien échappe à la décomposition, malgré l'étroitesse du tube. Il doit être

aussi très régulier pour que l'anneau se dépose au même endroit du tube, du commencement à la fin de l'opération. L'anneau d'arsenic apparaît, suivant la quantité de métalloïde et la vitesse du courant gazeux, entre 5 minutes et une heure. Au bout de 2 à 3 heures l'opération est généralement terminée.

Les résultats obtenus témoignent d'une extraordinaire sensibilité. Il suffit d'introduire 1/2 millième de milligramme d'arsenic dans l'appareil pour voir apparaître infailliblement un anneau très net. Avec une dose double, c'est-à-dire 1/1000 de milligramme, l'anneau devient déjà visible sur 2 à 3 mm. de longueur. Lorsque l'opération est terminée, arrêter le chauffage du tube à analyse, laisser passer le courant d'hydrogène jusqu'à refroidissement complet, boucher les deux extrémités du tube avec un peu de cire et conserver l'anneau d'arsenic dans une atmosphère d'hydrogène en scellant à la lampe d'émailleur une partie du tube d'une longueur de 10 cm. environ.

Pour déterminer le pourcentage d'arsenic on compare l'anneau avec une série de tubes témoins renfermant des anneaux obtenus avec des poids connus d'arsenic variant de 0 mg ; 001 à 0 mg ; 100 ; 10 tubes suffisent.

Lorsque l'anneau correspond à une teneur en arsenic supérieure à 0 mgr. 100 on opère par pesée en se servant d'une balance très sensible, en ayant soin de compenser la poussée de l'air par un autre tube de même diamètre et de même longueur, placé sur l'autre plateau de la balance.

#### *Préparation des réactifs*

*Zinc.* — Pour avoir du zinc exempt d'arsenic, on fond du zinc ordinaire dans un creuset avec du chlorure d'ammonium et l'on brasse vivement le mélange à l'aide d'un bâton en bois vert. L'arsenic se volatilise sous forme de chlorure avec un peu de zinc et l'excès de sel ammoniac.

Lorsque l'opération est terminée, on distille le zinc dans une cornue, en séparant les premières portions. Celles-ci peuvent servir à d'autres usages.

*Acide sulfurique.* — Pour purifier l'acide sulfurique, on le dilue avec quatre parties d'eau contenant en dissolution de 1/1000 à 2/1000 de sulfate d'argent ; on ajoute un peu d'acide sulfureux ; on fait bouillir, jusqu'à disparition d'odeur, et l'on traite par l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide refroidi soit bien saturé ; après 24 heures en flacon bouché, on filtre le dépôt de sulfure d'argent, qui fixe le sulfure d'arsenic ; on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition ; on filtre à nouveau s'il y a du soufre ; enfin, l'on concentre, s'il est nécessaire. Autant que possible, on ne fait bouillir l'acide que dans la porcelaine ou le platine.

#### *Dosage de l'antimoine*

Prélever une prise d'échantillon du poids de 2 gr. 5, lorsque l'étain ou l'antimoine se trouvent en proportion notable dans le verre et, lorsque ces éléments se trouvent en faible quantité, prélever un échantillon du poids de 12 gr. 5.

Verser la prise d'échantillon dans une capsule plate en platine et chasser la silice par les acides fluorhydrique et sulfurique en opérant ainsi qu'il a été indiqué pour le dosage des alcalis.

Le résidu restant dans la capsule est additionné d'un mélange de carbonates alcalins et le tout fondu au four à moufle jusqu'à fusion tranquille. Lorsque la fusion est terminée, laisser refroidir, reprendre par l'eau et l'acide nitrique, chauffer quelques instants, rendre la liqueur ammoniacale et introduire le tout dans une fiole jaugée de 250 cm<sup>3</sup>. Faire passer un courant d'hydrogène sulfuré de façon à transformer complètement l'étain et l'antimoine à l'état de sulfures, qui entreront en solution dans le sulfhydrate formé, ajouter ensuite 10 cm<sup>3</sup> de sulfhydrate jaune et laisser deux heures au bain de sable. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, mélanger avec soin et laisser déposer.

Prélever par décantation ou filtration 200 cm<sup>3</sup> de liqueur qui correspondront à 2 gr. ou 10 gr. de verre suivant l'importance de la prise d'échantillon.

Acidifier la liqueur par l'acide chlorhydrique de façon à précipiter les sulfures d'antimoine et d'étain, laisser les sulfures se rassembler à une douce chaleur, puis filtrer et laver avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

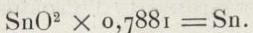
Dissoudre les sulfures en versant sur le filtre 80 cm<sup>3</sup> d'une solution de sulfure de sodium de 1,14 de densité, laver le filtre avec 60 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, ajouter au filtrat 10 gr. de cyanure de potassium et électrolyser à froid pendant 12 heures avec un courant de 0,10 ampère en se servant d'électrodes en toile de platine. Dans ces conditions l'antimoine seul se dépose à l'état métallique, tandis qu'en opérant à chaud avec un ampérage plus élevé l'étain, s'il s'en trouvait dans le verre, se déposerait en partie avec l'antimoine.

Le sulfure de sodium utilisé dans ce dosage se prépare de la manière suivante :

Prendre 200 cm<sup>3</sup> de lessive de soude pure à 36°Bé, saturer complètement par l'hydrogène sulfuré, ajouter de nouveau 200 cm<sup>3</sup> de lessive de soude et ramener à 1,14 de densité en se servant d'eau distillée. On recommande de n'employer que du sulfure de sodium fraîchement préparé, nous avons cependant constaté qu'il peut se conserver sans inconvénient pendant un mois environ.

#### Dosage de l'étain

La liqueur privée d'antimoine par électrolyse est acidifiée par l'acide chlorhydrique; l'étain précipite de nouveau sous forme de sulfure qui est rassemblé à une douce chaleur. Filtrer et laver le sulfure d'étain avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, en faisant en sorte de rassembler le sulfure dans le fond du filtre. Sécher à l'étuve, séparer avec des ciseaux la partie exempte de sulfure et oxyder ce dernier dans une capsule en porcelaine au moyen d'acide nitrique fumant, puis sécher, calciner et peser l'étain qui se trouve sous forme d'acide métastannique.



*Remarque I.* — Lorsque le verre contient à la fois de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic, il est nécessaire, lorsque ces trois éléments se trouvent à l'état de sulfures sur le filtre, de faire un lavage avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, pour dissoudre le sulfure d'arsenic.

Il est en effet indispensable d'éliminer l'arsenic qui fausse les résultats du dosage électrolytique de l'antimoine.

Ce procédé de séparation de l'arsenic a l'inconvénient de n'éliminer qu'imparfaitement l'arsenic, tout en dissolvant une petite quantité d'antimoine. Dans le cas d'un dosage rigoureux, il est préférable de chasser l'arsenic par distillation puis de reprécipiter l'étain et l'antimoine dans la portion de liqueur non distillée.

A cet effet faire passer dans une fiole conique, la liqueur contenant l'étain et l'antimoine, étendre avec de l'eau, faire passer un courant d'acide sulfureux, pour réduire le sel de fer, chasser l'excès de ce gaz par la chaleur et précipiter l'étain et l'antimoine, sous forme de sulfure en se servant d'hydrogène sulfuré.

*Remarque II.* — Lorsqu'on ne possède pas d'installation électrolytique on peut doser l'antimoine et l'étain de la manière suivante :

La liqueur contenant les sulfures d'étain et d'antimoine en solution dans le sulfhydrate d'ammoniaque est évaporée à siccité au bain-marie. Reprendre par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorate de potasse à 50 gr. par litre, ajouter 35 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et évaporer à consistance sirupeuse au bain-marie.

Reprendre par 8 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique, 150 cm<sup>3</sup> d'eau et 25 gr. d'oxalate d'ammoniaque, chauffer à l'ébullition, transvaser dans une fiole conique et, dans le liquide maintenu à la température de 95°C, faire passer un courant, d'hydrogène sulfuré pendant 2 heures. Le sulfure d'antimoine précipite seul, sans entraîner d'étain. Ajouter au liquide chaud une petite quantité de sulfate d'ammoniaque, agiter, filtrer rapidement et laver avec une solution saturée à froid d'acide oxalique, chargée d'hydrogène sulfuré et contenant également du sulfate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

Faire passer le précipité de sulfure d'antimoine, dans une capsule de porcelaine, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique additionné, d'un peu de chlorate de potasse, évaporer à sec au bain-marie et reprendre par l'acide chlorhydrique et l'eau.

Ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'une solution d'iodure de potassium à 40 o/o et 5 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone. On titre avec une solution d'hyposulfite de soude contenant 41 gr. 330 de ce sel par litre : 1 cm<sup>3</sup> de cette solution correspond à 0 gr. 01 d'antimoine.

La liqueur contenant l'étain est neutralisée par l'ammoniaque, acidifiée par l'acide acétique et l'étain précipité par l'hydrogène sulfuré, sous forme de sulfure, qui est rassemblé à une douce chaleur.

Filtrer et laver le sulfure d'étain avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Mettre ensuite le filtre contenant le sulfure d'étain humide, dans une petite capsule de porcelaine tarée et recouverte d'un entonnoir.

Traiter par l'acide azotique fumant qui transforme le sulfure d'étain en acide métastannique. Evaporer à sec au bain de sable et calciner pour brûler le charbon du filtre. L'augmentation de poids de la capsule donnera l'acide métastannique correspondant à l'étain contenu dans le verre.

Il peut se faire qu'après calcination, l'acide métastannique soit un peu noirâtre ; on peut dans ce cas le chauffer avec de l'acide azotique étendu, filtrer ensuite, puis sécher, calciner et peser de nouveau.

*Remarque III.* — Lorsqu'un verre renferme de l'étain et de l'antimoine, les autres éléments contenus dans le verre sont dosés de la manière suivante :

Fondre dans un creuset en platine 1 gr. de verre avec du carbonate de soude, reprendre par l'eau acidulée par l'acide azotique et évaporer à sec. Reprendre de nouveau par l'acide azotique étendu et filtrer. L'étain et l'antimoine restent insolubles avec la silice, sous forme d'oxydes.

Cette solution est additionnée d'acide sulfurique puis évaporée jusqu'à production de fumées blanches et le sulfate de plomb séparé par filtration.

Le filtrat pouvant contenir du zinc, du fer, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie est traité ainsi qu'il a été indiqué dans les méthodes précédentes.

#### Dosage des alcalis dans les verres pouvant contenir du plomb, du zinc, de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic (*Méthode de Berzélius*)

Attaquer le verre finement pulvérisé par les acides fluorhydrique et sulfurique, évaporer à sec au bain de sable et chasser ensuite l'excès d'acide sulfurique par un chauffage modéré au four à moufle, principalement si le verre renferme du plomb ; un chauffage trop énergique ferait fondre le sulfate de plomb, ce qui rendrait impossible la suite de l'opération. Dans le cas contraire on peut chauffer un peu plus fort, en prenant cependant les précautions indiquées précédemment pour le dosage des alcalis dans les verres ordinaires.

Le résidu laissé dans la capsule est, après refroidissement, repris par l'eau chaude, puis filtré. Le filtrat rendu légèrement chlorhydrique est réduit par un courant d'acide sulfureux dont on chassera l'excès en faisant passer de l'acide carbonique dans le liquide chaud. Traiter par l'hydrogène sulfuré, filtrer pour séparer les sulfures, chasser l'excès d'hydrogène sulfuré par ébullition, laisser refroidir et peroxyder la liqueur par le brome.

Concentrer la liqueur, verser de l'ammoniaque pour précipiter le sesquioxyde de fer, l'alumine, le manganèse et ajouter ensuite de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. Chauffer pour rassembler le précipité, puis filtrer et laver. Séparer ensuite la magnésie, par une solution alcoolique de carbonate d'ammoniaque, ainsi qu'il a été expliqué dans le cas des verres ordinaires, puis évaporer le filtrat à sec et calciner légèrement.

Dissoudre les sulfates alcalins dans l'eau distillée, faire passer la liqueur dans une fiole conique, acidifier par l'acide formique, faire passer un courant

d'hydrogène sulfuré, séparer le sulfure de zinc par filtration puis évaporer à sec et calciner. On obtient ainsi les sulfates à l'état de pureté.

Séparer ensuite la potasse et la soude ainsi qu'il a été indiqué précédemment.

#### Dosage de l'acide phosphorique dans un verre

Lorsque l'acide phosphorique se trouve en faible quantité dans un verre (0,5 o/o au maximum) on le dose à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Dans le cas d'une plus forte proportion d'acide phosphorique il est préférable de le doser à l'état de pyrophosphate de magnésium.

#### 1<sup>o</sup> Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque

Attaquer dans une capsule en platine 1 gr. de verre, finement broyé, par les acides fluorhydrique et sulfurique. Chauffer pour volatiliser la silice en évitant de chauffer trop fort; on évite cet inconvénient en arrêtant le chauffage lorsque l'acide sulfurique commence à se volatiliser.

Le résidu est repris par l'acide azotique étendu, chauffé pour permettre à l'acide phosphorique de se dissoudre complètement, puis filtré, s'il restait un résidu insoluble dans l'acide azotique.

Chauder le résidu à 70° C. et y ajouter en remuant constamment 50 cm<sup>3</sup> de réactif molybdique chauffé également à 70° C.

Le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque est assez long à se former complètement; il est nécessaire de maintenir la fiole pendant au moins 12 heures dans un endroit tiède.

Lorsque la précipitation est complète, filtrer le précipité sur un double filtre taré, laver environ six fois avec de l'eau distillée, contenant 5 gr. de nitrate de potasse par litre, puis deux fois avec de l'eau distillée froide. Sécher à l'étuve entre 70° et 80° C. et peser. Remettre à l'étuve et peser une seconde fois pour s'assurer que le précipité était complètement desséché. Il est important de ne pas dépasser la température de 80° pour dessécher le précipité, autrement il se produirait une décomposition du phosphomolybdate d'ammoniaque et le dosage serait faussé.

Phospho-molybdate d'ammoniaque × 0,0376 = acide phosphorique (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

La liqueur molybdique employée pour la précipitation du phosphore, se prépare de la manière suivante :

Mélanger au moment de l'emploi les deux solutions suivantes :

1 <sup>o</sup> Molybdate d'ammoniaque . . . . .	100 gr.
Ammoniaque . . . . .	100 cm <sup>3</sup> .
Eau distillée . . . . .	q. s. pour faire 1.000 cm <sup>3</sup> .

Dissoudre le molybdate d'ammoniaque dans un peu d'eau avant d'ajouter l'ammoniaque.

2<sup>e</sup> Une solution d'acide azotique de densité 1,2.  
(Acide azotique, 36° Bé = 600, eau = 400).

Le mélange de ces deux solutions se fera en versant la solution de molybdate d'ammoniaque dans la solution acide.

#### 2<sup>e</sup> Dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyro-phosphate de magnésium

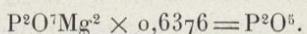
Attaquer 1 gr. de verre ainsi qu'il est indiqué ci-dessus, reprendre le résidu de l'attaque par l'acide azotique, faire bouillir pendant une heure dans le cas de la présence d'étain ou d'antimoine, de façon à insolubiliser les oxydes, filtrer et séparer le plomb par électrolyse, si ce métal se trouve dans l'échantillon à analyser.

La liqueur privée de plomb est neutralisée presque complètement par l'ammoniaque et additionnée de liqueur citro-magnésienne en quantité suffisante pour précipiter la totalité de l'acide phosphorique, mais en évitant cependant d'en ajouter un trop grand excès ; on ajoute enfin au mélange 1/4 de son volume d'ammoniaque et après agitation, on laisse le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien se déposer pendant 12 heures environ.

Lorsque la précipitation est complète, filtrer et laver le précipité avec de l'eau contenant 10 o/o d'ammoniaque. Sécher, calciner en séparant le précipité du filtre et peser.

Pendant la calcination le précipité se transforme en pyrophosphate de magnésium, ce qui exige un chauffage prolongé ; après refroidissement on humecte les cendres avec une goutte d'acide azotique et on porte de nouveau au rouge. Cette dernière opération a pour but de brûler les dernières traces de charbon retenues par le précipité.

L'emploi de la liqueur citro-magnésienne est nécessaire lorsque le verre renferme des corps susceptibles de précipiter avec l'acide phosphorique en liqueur ammoniacale, comme le fer, l'alumine ou la chaux. Il est évident qu'en l'absence de ces éléments l'emploi de la liqueur magnésienne suffit :



La liqueur citro-magnésienne se prépare de la manière suivante : Dissoudre 40 gr. de carbonate de magnésium pur et 400 gr. d'acide citrique, dans 500 gr. d'eau, ajouter 600 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque forte et compléter à 1.500 cm<sup>3</sup>.

Si les réactifs employés sont purs il ne doit se former aucun dépôt, dans le cas contraire attendre 24 heures et filtrer.

*Remarque.* — Lorsqu'un verre renferme du phosphore, les autres éléments contenus dans le verre sont dosés de la manière suivante :

Fondre dans un creuset en platine 1 gr. de verre avec du carbonate de soude.



Reprendre par l'eau acidulée par l'acide azotique et évaporer à sec. Reprendre de nouveau par l'acide azotique étendu et filtrer. Séparer le plomb par électrolyse ou à l'état de sulfate de plomb. La solution privée de plomb est additionnée d'une solution titrée de chlorure ferrique, dont on notera le volume. Neutraliser exactement par l'ammoniaque, ajouter de l'acétate d'ammoniaque et faire bouillir pour rassembler le précipité qui renferme la totalité du phosphore. Redissoudre dans l'acide azotique, précipiter de nouveau par l'ammoniaque, filtrer, calciner, peser, puis titrer le fer.

Connaissant le fer et l'acide phosphorique on en déduira l'alumine par différence.

Si le verre contenait de l'étain une partie du phosphore se trouverait à l'état de phosphate d'étain avec la silice.

Connaissant l'étain on calculera le phosphore combiné et on en tiendra compte dans le calcul.

Dans le filtrat du phosphate de fer, oxyde de fer et alumine, doser le manganèse, le zinc, la chaux et la magnésie ainsi qu'il a été expliqué dans les méthodes précédentes.

#### Dosage du bore dans les verres

*Avant-propos.* — La méthode généralement employée pour le dosage du bore dans les verres est celle de Rosenbladt (1) et Gooch (2), étudiée par Moissan (3), au sujet du dosage du bore dans les silicates.

Cette méthode consiste à fondre le verre dans un creuset en platine avec du carbonate de soude. Après refroidissement complet, reprendre la masse par l'eau, que l'on chasse ensuite par évaporation et distiller le résidu sec avec de l'alcool méthylique et de l'acide acétique. Le ballon de l'appareil à distiller est chauffé au moyen d'un bain de chlorure de calcium ou de paraffine, la température du bain ne devant pas dépasser 140°C.

Le bore distille à l'état d'éther méthylborique, que l'on recueille sur un lait de chaux, obtenu en délayant dans un peu d'eau, un poids connu de chaux vive, provenant de carbonate de chaux pur, calciné jusqu'à poids constant.

La distillation terminée, le lait de chaux est évaporé à sec dans une capsule en platine, puis chauffé dans un four à moufle. L'augmentation de poids de la capsule, représentant le poids d'acide borique combiné à la chaux.

Cette méthode a été modifiée par MM. G. Bertrand et Agulhon (1), en vue du dosage du bore dans les cendres des végétaux.

Les auteurs remplacent l'acide acétique par l'acide sulfurique, chauffent le ballon de l'appareil à distiller, sur un bain de sable ou de limaille de fonte et poussent la distillation jusqu'à formation de fumées blanches d'acide sulfurique.

(1) *Zeit. anal. Ch.* t. XXVI, 1887, p. 18.

(2) *Chem. News.*, t. LV, 1887, p. 7.

(3) *Comptes rendus*, t. CXVI, 1894, p. 1087.

On obtient dans ces conditions en une seule distillation la transformation complète du bore en éther méthylborique. D'autre part au lieu de transformer l'éther méthylborique en borate de chaux, on dose le bore volumétriquement.

Les méthodes que nous venons de décrire sommairement, donnent de très bons résultats lorsqu'on opère sur des verres ordinaires ou sur des borates alcalins. Par contre, en employant ces méthodes pour le dosage du bore contenu dans les verres spéciaux, dans ceux notamment qui contiennent une certaine proportion d'alumine, il n'est pas possible d'obtenir par distillation la totalité du bore contenu dans la prise d'échantillon.

La même remarque a été faite par K. Arndt (2) qui déclare que le moyen de bien opérer dans ces conditions est encore à trouver.

A la suite de recherches méthodiques, nous avons constaté que pour opérer dans des conditions favorables, il était nécessaire de séparer le bore d'avec les différentes bases qui peuvent l'accompagner dans les verres. Nous employons pour cette séparation la méthode de Berzélius et dans ces conditions le bore peut être dosé avec exactitude, soit volumétriquement par la méthode de MM. Bertrand et Agulhon ou bien gravimétriquement en le distillant à l'état d'éther que l'on recueille sur la chaux.

Nous indiquerons également une méthode indirecte, basée sur la volatilisation du bore, lorsqu'on traite le verre, par les acides fluorhydrique et sulfurique.

#### 1<sup>o</sup> Méthode volumétrique

Fondre 2 gr. de verre dans un creuset en platine avec environ 10 gr. de carbonate de soude pur et sec. Chauffer jusqu'à fusion tranquille et laisser refroidir.

Reprendre la masse par l'eau en mettant le creuset dans une capsule en porcelaine, chauffer au bain de sable pour faciliter l'opération, retirer le creuset en détachant avec un agitateur muni d'un caoutchouc, les particules de silice et de carbonates, qui peuvent y adhérer, puis le laver avec de l'eau distillée.

Lorsque la désagrégation par l'eau est complète, faire passer le contenu de la capsule dans une fiole jaugée de 250 cm<sup>3</sup>, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, bien agiter et filtrer.

Prélever sur le filtrat 200 cm<sup>3</sup> exactement mesurés, neutraliser par l'acide chlorhydrique la majeure partie des carbonates contenus dans la solution, en évitant soigneusement de rendre la liqueur acide, puis ajouter environ 5 gr. de carbonate d'ammoniaque en solution dans le moins d'eau possible. Concentrer la liqueur sur un bain de sable et laisser reposer toute la nuit. Etendre à 200 cm<sup>3</sup> et en prélever 125 par filtration, ce qui représente 1 gr. de verre.

A part le fluor, s'il s'en trouve dans la prise d'échantillon, élément n'ayant du

(1) *Bul. Soc. Chim.*, année 1910, p. 125.

(2) *Ch. Zeit.*, 1909, p. 725.

reste aucune influence sur le titrage volumétrique, le bore se trouve ainsi séparé des autres constituants du verre. La silice elle-même, ainsi que l'indique H. Rose, se trouve éliminée, on peut donc se dispenser du traitement à l'oxyde de zinc ammoniacal indiqué par Berzélius.

Faisons remarquer cependant que s'il restait une petite quantité de silice dans la liqueur, cela n'aurait aucune influence sur le dosage volumétrique du bore.

Il n'en serait pas de même si le verre contenait du fluor et que l'on veuille effectuer le dosage de cet élément dans la liqueur ayant servi au titrage du bore ; la silice dans ce cas rendrait impossible le dosage du fluor.

Acidifier légèrement par l'acide chlorhydrique la liqueur destinée au titrage, munir ensuite la fiole d'un réfrigérant ascendant et faire bouillir le liquide pendant environ 10 minutes pour chasser l'acide carbonique ; laisser refroidir et procéder au titrage.

A cet effet partager la liqueur en deux parties égales.

Sur la première partie doser l'acide chlorhydrique libre avec une solution de soude N/5 exempte d'acide carbonique, contenue dans une burette graduée, en employant le méthylorange comme indicateur (1).

Sur la deuxième partie de la liqueur on dose à la fois l'acide chlorhydrique et l'acide borique en se servant d'une solution de soude N/5 et de phénolphthaléine comme indicateur.

Lorsque la solution devient rose, on ajoute par petites portions de la mannite en poudre, la liqueur se décolore, on verse de nouveau la solution titrée de soude, jusqu'à ce que la coloration rose ne disparaisse plus malgré l'addition de mannite.

La différence entre les deux lectures représente la quantité de soude, nécessaire pour neutraliser l'acide borique en donnant le métaborate de sodium  $\text{BO}_2\text{Na}$ ,

1 cm<sup>3</sup> de soude N/5 correspond à 7 mgr. de  $\text{B}_2\text{O}_3$

Il est plus facile de se rendre compte de la fin du titrage, en ajoutant un excès de soude N/5 et en titrant en retour, avec une solution chlorhydrique N/5.

On pourrait à la rigueur titrer l'acide chlorhydrique et l'acide borique dans la même solution, en neutralisant d'abord l'acide chlorhydrique en présence de méthyl-orange puis en ajoutant ensuite de la phénol-phthaléine pour titrer l'acide borique. En opérant dans ces conditions le virage final ne se fait pas avec netteté, à cause de la présence des deux indicateurs colorés dans la même solution. Il est donc bien préférable d'opérer avec deux liqueurs distinctes.

Les liqueurs ayant servi au titrage du bore, peuvent être utilisées pour le dosage du fluor, mais ainsi que nous le faisons remarquer plus haut, elles ne doivent pas contenir de silice.

*Remarque.* — Au lieu d'employer une solution de soude pour effectuer le

---

(1) Pour décarbonater une solution de soude il suffit d'y ajouter un léger excès de chlorure de baryum.

titrage, on peut se servir d'eau de baryte et au lieu de calculer le titre en acide borique de la solution alcaline, d'après la formule théorique, on peut titrer directement la solution alcaline servant au dosage, avec de l'acide borique pur séché dans le vide en présence d'acide sulfurique et dissous dans l'eau distillée bouillie (Copaux C. R. 1898).

**2<sup>e</sup> Méthode gravimétrique. Dosage de l'acide borique à l'état de borate de calcium, après distillation avec l'alcool méthylique**

*Description de l'appareil.* — L'appareil distillatoire se compose d'un ballon A destiné à recevoir le produit de l'attaque du verre par le carbonate de soude. Ce ballon est à fond plat et à goulot court et large ; il est chauffé sur un bain de limaille de fonte B, reposant sur un brûleur à gaz H.

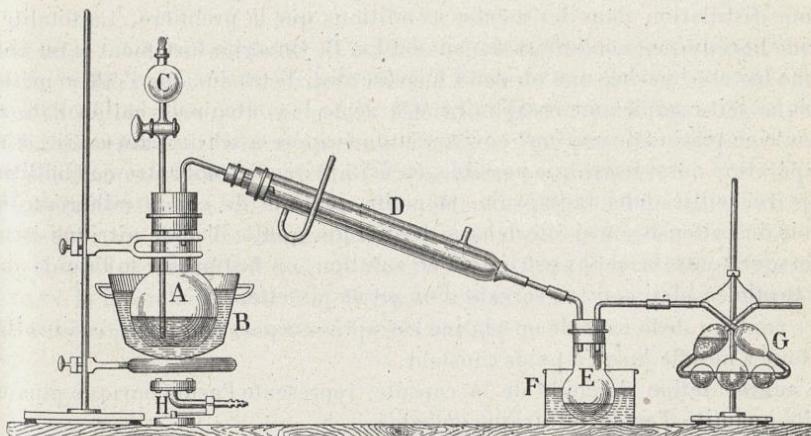


Fig. 3. — Appareil pour le dosage du bore dans les verres.

Ce ballon est fermé au moyen d'un bouchon en caoutchouc muni de deux trous, traversés par un tube à ampoule et à robinet C, destiné à recevoir l'alcool méthylique, ainsi que par un tube coudé, communiquant avec le réfrigérant D et le ballon E, plongé dans un cristallisoir F rempli d'eau froide. Le ballon E communique lui-même avec un tube à boules G contenant de l'eau distillée et agissant comme fermeture hydraulique.

*Mode opératoire.* — Fondre 2 gr. de verre avec du carbonate de soude, reprendre par l'eau, séparer la silice et les oxydes en opérant exactement, comme il est indiqué dans la méthode volumétrique et obtenir finalement 125 cm<sup>3</sup> de liquide représentant 1 gr. de verre.

Introduire ce liquide dans un ballon identique au ballon A et évaporer à sec au bain-marie en activant l'opération au moyen d'un jet d'air comprimé. Lorsque le produit semble sec, mettre le ballon pendant environ deux

heures dans une étuve chauffée à 100°, de façon à dessécher complètement son contenu.

Pendant le chauffage à l'étuve, calciner au chalumeau, environ 3 gr. de carbonate de chaux pur, dans un creuset en platine jusqu'à poids constant. On enlève autant que possible la chaux du creuset et on l'introduit dans le ballon E, on pèse de nouveau le creuset et la différence de poids représente celui de la chaux introduite dans le ballon ; on éteint ensuite cette chaux en ajoutant avec précaution 15 cm<sup>3</sup> d'eau.

Le ballon A sortant de l'étuve est mis à refroidir, puis on y introduit 9 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré en trois fois de façon à éviter tout échauffement.

Monter l'appareil, introduire dans le ballon A 20 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, ne contenant pas d'acide borique et chauffer de façon à obtenir une distillation modérée ; augmenter le chauffage vers la fin de l'opération et continuer jusqu'à ce que des fumées blanches d'acide sulfurique se forment dans le ballon. Laisser refroidir, ajouter de nouveau 20 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et effectuer une deuxième distillation dans les mêmes conditions que la première. La totalité de l'acide borique se trouve alors dans le ballon B. On agite fortement et on abandonne le vase bouché, une ou deux heures, afin d'être sûr que l'éther méthyl-borique soit complètement saponifié. On verse le contenu du ballon dans une capsule en platine de 200 cm<sup>3</sup> environ et on évapore à sec au bain-marie, à une température aussi basse que possible, en évitant que l'alcool entre en ébullition. Pour recueillir dans la capsule, la petite quantité de chaux adhérente aux parois du ballon B, on ajoute dans ce dernier une goutte d'acide nitrique étendu et lorsque toute la chaux est entrée en solution, on fait passer le liquide dans la capsule en platine en se servant d'un jet de pissette.

Le contenu de la capsule en platine est après évaporation à sec, calciné dans un four à moufle jusqu'à poids constant.

L'augmentation de poids de la capsule, représente l'acide borique plus une petite quantité d'acide sulfurique entraîné.

On dose cet acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte que l'on déduit du poids trouvé précédemment. On obtient finalement l'acide borique B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenu dans la prise d'échantillon.

*Remarque I.* — Au lieu de recueillir l'éther méthyl-borique sur un lait de chaux, on peut le recueillir séparément et titrer l'acide borique.

A cet effet neutraliser la liqueur par la soude, en se servant de papier de tournesol comme indicateur, puis ajouter un léger excès de soude et évaporer au bain-marie pour chasser l'alcool.

Rendre la liqueur faiblement chlorhydrique, chauffer le ballon en ayant soin de le munir d'un réfrigérant descendant et continuer ainsi qu'il est indiqué dans la méthode volumétrique.

*Remarque II.* — Lorsque l'analyse qualitative a décelé la présence de l'acide phosphorique dans un verre, une partie de cet acide phosphorique peut se trouver à l'état de phosphate de soude avec le bore dans la liqueur provenant de la séparation de la silice par le carbonate d'ammoniaque. On s'en assure en

essayant avec la solution molybdique, une portion de la liqueur rendue azotique. S'il n'y a pas d'acide phosphorique on titre l'acide borique comme il est indiqué précédemment. Dans le cas contraire on peut employer la distillation avec l'alcool méthylique, l'acide phosphorique ne gênant pas.

Si l'on désire employer la méthode volumétrique il est nécessaire de séparer l'acide phosphorique contenu dans la liqueur. A cet effet on précipite l'acide phosphorique par une dissolution de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque, on redissout le précipité bien lavé dans l'acide chlorhydrique et on le reprécipite par l'ammoniaque après addition d'un peu de mixture magnésienne.

Dans le liquide privé d'acide phosphorique, on titre l'acide borique comme il est indiqué ci-dessus.

### 3<sup>e</sup> Dosage de l'acide borique par volatilisation

*Principe.* — Cette méthode est basée sur la volatilisation de l'acide borique à l'état de fluorure de bore et de la silice à l'état de fluorure de silicium, lorsqu'on traite le verre par les acides fluorhydrique et sulfurique. Il est bien évident que cette méthode ne pourra s'appliquer que pour les verres ne contenant pas d'autres éléments volatils dans les mêmes conditions.

*Mode opératoire.* — Doser la silice par la méthode habituelle, attaquer ensuite le verre par les acides fluorhydrique et sulfurique, puis calciner. La perte de poids à laquelle il faut ajouter l'acide sulfurique restant dans le résidu et dosé à la façon habituelle, représentera la somme : silice + acide borique.

Connaissant la silice on obtient l'acide borique par différence.

### Dosage du fluor

Lorsqu'un verre renferme du fluor, le produit de l'attaque aux carbonates ne peut être traité à la manière ordinaire, c'est-à-dire par reprise par l'acide chlorhydrique étendu, car le fluor se déplacerait partiellement sous forme d'acide fluorhydrique, lequel entraînerait à son tour de la silice sous forme de fluorure de silicium. Il est donc nécessaire, d'après Frésénius, d'opérer de la manière suivante :

Fondre 1 gr. de verre, finement pulvérisé, avec 6 gr. d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. La masse est reprise par l'eau dans une capsule en porcelaine, puis on sépare le résidu par filtration suivie de lavage. La solution est mise à bouillir longuement avec du carbonate d'ammoniaque pour précipiter la silice et les bases, on filtre et élimine les dernières traces de silice par l'oxyde de zinc ammoniacal.

On réunira dans une capsule de porcelaine, les différents précipités qui contiennent de la silice, lesquels serviront au dosage de cet élément.

Pour doser le fluor, la solution obtenue, renfermant cet élément à l'état de fluorure alcalin, est additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique telle que un tiers des carbonates alcalins reste non décomposé, puis on ajoute à l'ébullition une solution de chlorure de calcium tant qu'il se forme un précipité.

Le précipité formé est constitué par du carbonate et du fluorure de calcium que l'on sépare par filtration, lave, sèche et calcine faiblement. On le traite par l'acide acétique dilué pour éliminer le carbonate de calcium, on évapore à sec, reprend par l'eau, filtre et après lavage, on sèche, on calcine et on pèse.

Le fluorure de calcium peut contenir un peu de silice, le poids trouvé serait donc un peu fort.

On le transforme dans le creuset même en sulfate de chaux en ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique.

On chauffe de façon à volatiliser la silice et l'excès d'acide sulfurique et on calcine légèrement.

On calcule alors le fluor d'après la teneur en chaux trouvée.

*Remarque I.* — Pour doser la silice dans un verre contenant du fluor, on traite par l'acide chlorhydrique les différents précipités de l'opération précédente, qui contiennent la totalité de la silice; évaporer à sec, reprendre par l'acide chlorhydrique étendu, filtrer, laver, sécher, calcirer et peser.

Vérifier la pureté de la silice au moyen de l'acide fluorhydrique.

*Remarque II.* — Comme nous l'avons vu plus haut lorsqu'un verre renferme du phosphore, une partie de l'acide phosphorique peut se trouver dans la liqueur alcaline, provenant de la séparation de la silice par le carbonate d'ammoniaque. On s'en assure par le réactif molybdique sur une portion de la liqueur. Dans le cas de la présence d'acide phosphorique, neutraliser la liqueur par le moins possible d'acide azotique, ajouter de l'azotate d'argent, puis du carbonate d'argent jusqu'à réaction neutre. L'acide phosphorique précipite complètement à l'état de phosphate d'argent, tandis que le fluor reste dans la liqueur. Filtrer et dans la liqueur enlever l'excès d'argent par le chlorure de sodium. Doser ensuite le fluor à l'état de fluorure de calcium.

Si dans un verre on avait à la fois, du phosphore, du bore et du fluor, on partagerait la liqueur alcaline en deux parties égales, sur une moitié on doserait le bore suivant la remarque faite au dosage de cet élément dans un verre contenant du phosphore. Sur l'autre moitié de la liqueur on doserait le fluor en opérant ainsi qu'il vient d'être indiqué.

## ACTION DES AGENTS CHIMIQUES SUR LES VERRES

*Avant-propos.* — Les principaux éléments qui ont une action chimique sur les verres sont l'eau, les solutions alcalines, les solutions acides, et les solutions salines.

Au point de vue qui nous occupe actuellement, les essais susceptibles d'être

effectués sont donc très nombreux, d'autant plus qu'on peut faire varier la concentration des solutions, ainsi que la température, et la durée des épreuves.

Il ne nous semble pas nécessaire de nous étendre beaucoup sur l'action des solutions alcalines, acides et salines, car les essais correspondants consistent généralement à noter la perte de poids des récipients, et à constater le changement d'aspect du verre après les différents traitements.

Par contre, nous exposerons en détail les méthodes d'après lesquelles on détermine l'action de l'eau sur les verres. L'eau est, en effet, l'agent le plus important pour l'appréciation de la résistance chimique d'un verre. On a constaté que lorsque des solutions acides, et certaines solutions salines, sont en contact avec le verre, elles n'agissent que par l'eau qu'elles contiennent ; le rôle des acides consiste simplement à neutraliser les alcalis, mis en liberté et amenés à l'état dissous.

Ce qui semble bien confirmer ce fait c'est que les dissolutions aqueuses d'acides minéraux attaquent moins fortement le verre que ne le fait l'eau pure.

Quelques verres riches en plomb et pauvres en silice font cependant exception et sont assez attaquables par les acides, même par l'acide acétique.

Certains récipients en verre sont destinés à contenir des liquides à la température ordinaire, et cela pendant un temps très long ; d'autres, destinés aux usages de laboratoire, servent à contenir des liquides chauds ; d'autres enfin, comme les ampoules pour sérum, subissent, pendant la stérilisation, des températures supérieures à 100°. Nous pensons donc qu'il est très important de faire des essais de résistance à l'eau à ces différentes températures et d'expliquer, en détail, le mode opératoire à employer dans les différents cas.

Les déterminations, comme nous le verrons plus loin, peuvent être qualitatives ou quantitatives.

#### Emploi de l'érythrosine pour la mesure de l'altérabilité des verres à l'eau (d'après les travaux de Mylius et Foerster) (1)

L'érythrosine, iodo-éosine ou tétraiodofluorescéine de formule  $C^{20}H^8I^4O^3$  est une matière colorante à fonction acide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et qui peut former avec les alcalis des sels (tels que  $C^{20}H^6I^4O^5Na^2$ ) solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et dont le pouvoir colorant est considérable.

Si donc on agite une eau alcaline avec une solution éthérée d'érythrosine, il y aura formation du sel alcalin qui entrera en solution dans l'eau en la colorant. L'alcalinité de l'eau à essayer est ensuite mesurée d'après l'intensité de la teinte obtenue.

L'érythrosine servant à ces essais doit être pure et dans le cas contraire il serait nécessaire de procéder à sa purification de la manière suivante :

(1) *Ber. Deutsh Chem. Ges.*, 24:1-1842-1891.

Dissoudre la matière colorante dans l'éther et séparer la partie insoluble par filtration. Agiter le filtrat avec un excès de lessive de soude étendue, qui précipite un sel sodique rouge-brique. Ce dernier, recueilli sur un filtre, est lavé à l'alcool, puis dissous dans l'alcool chaud qui abandonne par refroidissement des aiguilles mordorées, tandis que les impuretés restent dans l'eau mère. Dissoudre le sel cristallisé dans l'eau et précipiter par un acide pour avoir l'érythrosine pure.

*Remarque.* — L'érythrosine acide n'est pas complètement insoluble dans l'eau et cette solubilité correspond à 5,4 cm<sup>3</sup> d'une solution type d'érythrosine dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On trouvera plus loin la composition de cette solution.

#### Réactifs

(1) *Ether sulfurique.* — L'éther aqueux employé dans ces essais doit être neutre ; celui que l'on trouve dans le commerce est généralement acide. On l'agitera dans une ampoule à décantation avec une solution de soude diluée, puis on le lavera avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule de l'ampoule soit parfaitement neutre.

(2) *Solutions éthérées d'érythrosine.* — Pour préparer ces solutions le plus simple est de dissoudre l'érythrosine chimiquement pure dans la soude, de la reprécipiter par l'acide sulfurique et de l'agiter ensuite avec l'éther aqueux.

*Exemple.* — Solution éthérée à 0 gr ; 1 d'érythrosine par litre.

Dissoudre dans une petite capsule de porcelaine 0 gr ; 1 d'érythrosine chimiquement pure dans 2 cm<sup>3</sup> de soude N/10, ajouter 3 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique N/10 et faire passer dans une ampoule à décantation d'un litre et demi, en se servant d'eau distillée. Agiter fortement avec 1 litre d'éther aqueux. L'éther prend une coloration orangée. Laver trois fois avec 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée ; la dernière eau de lavage doit être légèrement colorée en rouge, ce qui démontre l'absence d'acide libre dans la solution. Décanter et conserver à l'abri de la lumière dans des bouteilles pleines bouchées à l'émeri, car l'air et la lumière rendent ces solutions acides.

#### Déterminatiou qualitative de la solubilité des verres dans l'eau

Le récipient à essayer est lavé soigneusement à l'eau pour le débarrasser des produits de destruction accumulés à la surface du verre par l'action de l'air humide, on le rince ensuite à l'alcool et à l'éther. Cette précaution est essentielle et il est indispensable de la prendre au moment de l'emploi pour tous les récipients en verre (ampoules à décantation, ballons, etc.) qui servent dans les essais à l'érythrosine.

Verser ensuite dans le récipient une solution éthérée d'érythrosine à 1 gr. par litre et laisser 24 heures en contact. Enlever ensuite la solution d'érythro-

sine et laver avec de l'éther pur. La coloration rouge persistante du verre est d'autant plus prononcée qu'il a été plus attaqué par l'eau,

#### Détermination quantitative de la solubilité des verres dans l'eau

Pour faire ces essais très délicats, on recommande d'employer une eau parfaitement neutre.

L'eau obtenue par distillation avec toutes les précautions possibles, possède généralement une légère réaction alcaline ; il est donc nécessaire de la neutraliser.

A cet effet on détermine par la méthode volumétrique décrite page 47 la quantité approximative d'acide sulfurique à ajouter, pour obtenir la neutralisation, ce qui nécessite environ  $10 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique N/100 par litre d'eau.

L'eau ainsi neutralisée est agitée avec une solution d'érythrosine dans l'éther, ainsi qu'il est indiqué plus loin page 46 et l'on compare la teinte rose obtenue, avec la solution alcaline type d'érythrosine. Il est facile dans ces conditions de calculer la correction à effectuer pour avoir une eau rigoureusement neutre, sachant que l'eau parfaitement neutre et saturée d'éther possède encore une légère coloration rose, correspondant à  $5 \text{ cm}^3$  4 de la solution alcaline d'érythrosine dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau.

Il est assez difficile d'obtenir une coloration correspondant exactement à  $5 \text{ cm}^3$  4 de solution alcaline type, on notera donc la différence de teinte obtenue et on en tiendra compte dans le calcul.

*Remarque.* — On pourrait à la rigueur mesurer l'alcalinité de l'eau distillée, avant et après l'essai, mais l'eau sortant de l'appareil de distillation, possède parfois une réaction alcaline assez forte pour donner avec l'érythrosine des colorations assez intenses qui rendent le dosage colorimétrique moins précis.

Les récipients à essayer seront maintenus pleins d'eau à la température ordinaire pendant trois jours, afin de dissoudre les produits de l'altération superficielle du verre par l'air humide.

On pourra alors procéder aux essais suivants.

#### I. — Action de l'eau à la température de $20^\circ \text{C}$

Le lavage préliminaire étant terminé et l'eau de lavage jetée, on remplit de nouveau les récipients avec de l'eau distillée et on maintient cette eau pendant 8 jours à la température de  $20^\circ \text{C}$ . Il est important de maintenir cette température aussi exactement que possible, l'attaque du verre variant beaucoup avec la température. L'eau ayant séjourné pendant 8 jours dans les récipients est recueillie et on dose colorimétriquement l'alcali dissous, ainsi qu'il est indiqué plus loin.

## II. — Action de l'eau à la température de 100° C

Les récipients dans lesquels on aura fait séjourner de l'eau froide pendant 3 jours, ainsi qu'il a été expliqué dans l'essai précédent, sont remplis d'eau distillée et on porte cette eau à la température de 100° C pendant 3 heures, en maintenant constant le niveau du liquide.

On dose ensuite colorimétriquement l'alcali dissous.

### Dosage colorimétrique de l'alcali dissous

*Réactifs nécessaires.* — a) Ether aqueux, purifié comme il a été dit ci-dessus ;  
b) Solution éthérée d'érythrosine à 0 gr; 1 par litre ;

c) Solution alcaline type d'érythrosine, préparée de la manière suivante : dissoudre 0 gr.; 01 d'érythrosine dans un léger excès de soude (1 cm<sup>3</sup> de soude N/10), étendre à 1 litre et conserver dans un flacon bleu foncé à l'abri de la lumière.

*Mode opératoire.* — Pour faire l'essai colorimétrique se servir de deux ampoules à décantation, bouchées à l'émeri et de 150 cm<sup>3</sup> environ de capacité. Les laver soigneusement à l'eau, puis à l'alcool ainsi qu'à l'éther et les sécher.

Dans la première ampoule à décantation mettre 100 cm<sup>3</sup> de l'eau à essayer et 20 cm<sup>3</sup> de la solution éthérée d'érythrosine. On agite vigoureusement pendant deux minutes. La couche aqueuse se colore en rouge et se charge d'éther en prenant un volume de 110 cm<sup>3</sup>. Après quelques minutes on transvase la couche aqueuse dans la seconde ampoule et on agite deux minutes avec 10 cm<sup>3</sup> d'éther aqueux, pour dépoiller le liquide de l'érythrosine libre, qui est légèrement soluble dans l'eau.

On décante la couche aqueuse et on la compare au colorimètre, avec une solution titrée faite au moyen de la solution alcaline type, en prenant par exemple 20 cm<sup>3</sup> de solution type dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

Si l'eau essayée avait une coloration trop intense, on pourrait la diluer dans un rapport connu avec de l'eau distillée en se rappelant qu'elle a après l'essai un volume de 110 cm<sup>3</sup> au lieu de 100. On compare de la même manière à la solution type l'eau distillée qui a servi à faire l'essai.

On déduira la quantité d'alcali entré en dissolution dans l'eau en sachant que :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de solution alcaline type correspond à } 0 \text{ mgr; } 00102 \text{ Na}^2\text{O}. \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad 0 \text{ mgr; } 00154 \text{ K}^2\text{O}.$$

Les résultats sont exprimés en  $\frac{1}{1000}$  de milligramme par décimètre carré de verre essayé.

*Remarque.* — Il est important d'effectuer ces différentes opérations à la même température, le pouvoir colorant de l'érythrosine variant avec la température.

On peut vérifier le titre en alcali de la solution alcaline type d'érythrosine et même remplacer cette solution en employant une liqueur de soude N/1000.

A cet effet prendre un certain nombre de centimètres cubes de liqueur de soude N/1000, étendre à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée neutre et agiter avec 20 cm<sup>3</sup> de la solution éthérée d'érythrosine. On obtient ainsi une coloration rouge qui correspond à une teneur connue de soude, à laquelle on peut comparer, soit la solution type d'érythrosine, soit une eau colorée en rouge par suite d'un traitement à l'érythrosine dans l'éther et dont on veut déterminer la teneur en alcali.

#### Dosage volumétrique de l'alcali dissous

Le procédé volumétrique ne permet pas de doser des quantités d'alcalis inférieures à 0 mgr; 1 de Na<sup>2</sup>O en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Dans ce cas la méthode colorimétrique est seule possible.

Pour faire le titrage d'une solution alcaline, on verse dans un flacon bouché à l'émeri 50 à 60 cm<sup>3</sup> cubes de solution et on l'agitte vigoureusement avec 10 à 20 cm<sup>3</sup> d'éther contenant en dissolution 2 mgr. d'érythrosine par litre. La couche aqueuse se colore en rose. On ajoute alors par petites portions une solution d'acide sulfurique N/1000 en agitant, après chaque addition, jusqu'à ce que la couche aqueuse devienne incolore.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ d'acide sulfurique } \frac{\text{N}}{1000} \text{ correspond à } \frac{31}{1000} \text{ mgr. Na}^2\text{O}.$$

$$- \qquad - \qquad - \qquad \frac{47}{1000} \text{ mgr. K}^2\text{O}.$$

#### Action de l'eau à des températures supérieures à 100° C

On effectue ces déterminations en faisant varier la température ainsi que la durée de l'expérience. Nous donnerons comme exemples les deux essais suivants.

*Essai des ampoules à serum.* — Les ampoules remplies d'eau distillée, sont chauffées dans un autoclave à la température de 120° C pendant 45 minutes. Prélever après refroidissement un volume connu de liquide et titrer au moyen d'une solution N/100 d'acide sulfurique en se servant de phénol-phtaléine comme indicateur, ou mieux d'érythrosine.

Lorsque l'on emploie la phénol-phtaléine, il est préférable d'ajouter un excès d'acide N/100 et de titrer en retour avec une solution de soude N/100, le virage est plus net.

Les résultats sont exprimés en  $\text{Na}^2\text{O}$  par décimètre carré de surface de verre.

On se contente quelquefois d'un essai qualitatif, qui consiste à ajouter à l'eau une petite quantité de phénolphthaléine et chauffer pendant une heure à l'autoclave à la température de  $120^\circ \text{C}$ . On se rendra compte de la valeur du verre d'après la couleur obtenue.

On peut dans ces différents essais remplacer l'eau distillée par des solutions salines identiques à celles employées dans la préparation des sérum.

*Essai des fioles de laboratoire.* — Les récipients remplis d'eau sont chauffés à l'autoclave pendant trois heures à la température de  $120^\circ \text{C}$ . Prélever un volume connu de liquide et titrer comme il est indiqué précédemment, mais en employant le méthylorange comme indicateur. Les résultats sont exprimés en  $\text{Na}^2\text{O}$  par décimètre carré de surface de verre.

#### Action des solutions, alcalines, acides ou salines

Introduire dans les récipients à essayer les solutions normales suivantes : soude, carbonate de soude, acide sulfurique et chlorhydrate d'ammoniaque.

Chauffer ces solutions à la température de  $100^\circ \text{C}$  pendant trois heures en maintenant le niveau du liquide constant avec de l'eau distillée.

Le chauffage terminé, vider, laver, sécher et peser les récipients. Noter la perte de poids et l'exprimer par décimètre carré de surface de verre.

Il y a certaines précautions à prendre pour peser les récipients, il est nécessaire de les laisser un certain temps dans une étuve chauffée à  $100^\circ \text{C}$ , de les laisser refroidir dans un dessiccateur et de les peser rapidement.

Il est bien évident que l'on peut effectuer ces essais avec des liquides autres que ceux mentionnés ci-dessus. On peut également faire varier la concentration des liqueurs, ainsi que la température et la durée des essais.



**Librairie Polytechnique Ch. BÉRANGER, Éditeur**  
Successeur de BAUDRY & Cie  
PARIS, RUE DES SAINTS-PÈRES, 45. — LIEGE, RUE DE LA RÉGENCE, 21

BULLETIN DU LABORATOIRE D'ESSAIS

MECANIQUES, PHYSIQUES, CHIMIQUES ET DE MACHINES

DU

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS

*Le Bulletin ne sera pas périodique, il paraîtra par fascicules détachés*

**Organisation et outillage du laboratoire d'essais.**

N° 1. Le laboratoire d'essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines du conservatoire national des Arts et Métiers, son organisation, son outillage, par A. PÉROT, directeur du Laboratoire. 1 brochure in-8° . . . . . 1 fr. 50

**Rapport du Congrès de Berlin, juin 1903.**

N° 2. Extrait du rapport de mission donnée au chef de la section des matériaux de construction au Congrès de chimie de Berlin (juin 1903). — I. Laboratoires d'essais. — II. Fabrication du ciment par fours rotatifs. Description de deux usines. — III. Filtre Beeth. — IV. Essais de ciment de fours rotatifs. — V. Sur un procédé simple et rapide permettant de différencier une chaux grasse d'une chaux hydraulique, par E. LEDUC, chef de la Section des matériaux de construction au laboratoire d'essais. Une brochure in-8°, contenant des figures dans le texte et 4 planches hors texte . . . . . 4 fr.

**Action de l'eau de mer sur les mortiers.**

N° 3. Action de l'eau de mer sur les mortiers, par E. LEDUC, chef de la section des matériaux de construction. Une brochure in-8° . . . . . 1 fr. 50

**Métaux ferreux.**

N° 4. Contribution à l'étude des relations qui existent entre les effets des sollicitations lentes et ceux des sollicitations vives dans le cas des métaux ferreux (barreaux lisses et barreaux entaillés), par P. BREUIL, chef de la section des métaux du laboratoire d'essais. 1 brochure in-8° . . . . . 12 fr.

**Nouveau système de longueurs d'ondes étalons.**

N° 5. Rapport sur la nécessité d'établir un nouveau système de longueur d'ondes étalons, présenté au nom de la Société française de Physique au Congrès international de physique de l'Exposition de Saint-Louis, par A. PÉROT et FABRY. 1 brochure in-8° . . . . . 0 fr. 75

**Essais des huiles de pétrole.**

N° 6. Essais mécaniques des huiles de pétrole ou autres, effectués au laboratoire d'essais du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris, par P. BREUIL. Une brochure in-8° avec figures et tableaux d'essais . . . . . 2 fr.

#### **Perte de chaleur des enveloppes calorifuges.**

N° 7. Manière de mesurer les pertes de chaleur des enveloppes calorifuges. Quelques résultats d'essais faits au Laboratoire par BOYER-GUILLON, chef de la section des machines et MM. AUCLAIR et LAEDLEIN, assistants. Une brochure in-8° avec deux planches . . . . . 2 fr.

#### **Essais des compteurs d'eau.**

N° 8. Essais des compteurs d'eau, par A. PEROT, directeur du Laboratoire d'essais et H. MICHEL-LEVY, assistant (*Épuisé*). . . . .

#### **Valeurs comparatives des trois étalons lumineux.**

N° 9. Rapport sur les valeurs comparatives des trois étalons à flammes : Carcel, Hefner, Vernon-Harcourt, par A. PEROT, directeur du Laboratoire d'essais et P. JANET, directeur du Laboratoire central d'Electricité. . . . . 0 fr. 75

#### **Sur la constitution intime des calcaires.**

N° 10. Sur la constitution intime des calcaires, par E. LEDUC, chef de section des matériaux de construction au Laboratoire d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers, avec 4 planches et 38 tableaux . . . . . 20 fr.

#### **Essais sur le plâtre.**

N° 11. Essais sur le plâtre, par E. LEDUC, chef de section des matériaux de construction au Laboratoire d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers, et Maurice PELLET, ingénieur-agronome. . . . . 1 fr. 50

#### **Examen critique de quelques méthodes de mesure de la puissance utile des voitures automobiles.**

N° 12. Examen critique de quelques méthodes de mesure de la puissance utile des voitures automobiles, par J. AUCLAIR, assistant au Laboratoire d'Essais . . . . . 1 fr. 50

#### **Essais sur le silico-calcaire.**

N° 13. Essais sur le silico-calcaire, par E. LEDUC, chef de la Section des matériaux de construction au Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et Métiers et Ch. de la ROCHE, ingénieur civil . . . . . 13 fr.

#### **Essais de torsion.**

N° 14. Essais de torsion, par Pierre BREUIL, chef de la Section des métaux du Laboratoire d'Essais, avec une planche . . . . . 1 fr. 75

#### **Jaugeages des gros débits.**

N° 15. Jaugeages des gros débits, par MM. BOYER-GUILLON, chef de la Section des machines, AUCLAIR et LAEDLEIN, assistants. . . . . 5 fr. 25

#### **Essais d'huiles usagées.**

N° 16. Essais d'huiles usagées, par MM. P. SABATIÉ, chef de la Section des métaux, et PELLET, assistant de la Section de chimie du Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et Métiers, avec 6 planches . . . . . 2 fr. 25

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNEOUD & Cie.