

pur. On chauffe le ballon, et, quand les gaz ont cessé de se dégager, on ajoute une pincée de chlorate de potasse, opération qu'on renouvelle jusqu'à ce que la liqueur soit devenue jaunâtre et parfaitement limpide; on a soin de remplacer le liquide évaporé par un peu d'acide nitrique. Le contenu du ballon est ensuite versé dans un vase à précipité préalablement chauffé, et on lave le ballon à l'eau chaude jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage ne donnent plus de trouble par le chlorure de baryum. On traite alors par le chlorure de baryum et l'on procède comme d'habitude.

Ure remplace à tort l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique: les gaz se dégagent tumultueusement et la masse se boursoufle, ce qui oblige à employer de très-grands ballons; en outre, l'oxydation est beaucoup plus lente.

Le procédé de Millon a l'inconvénient de ne donner qu'une oxydation assez lente du soufre: celui-ci commence, en effet, par fondre et se trouve projeté par petits grumeaux à la surface de la liqueur, en n'offrant ainsi que peu de points de contact au chlorate de potasse. Un inconvénient plus sérieux encore résulte de ce qu'à côté du sulfate de baryte le filtre retient du nitrate de baryte et du chlorate de potasse, très-difficiles à enlever par des lavages. Dans ce cas, il faut sécher le précipité, brûler le filtre et calciner, ce qui transforme le chlorate de potasse en chlorure de potassium, faire digérer avec de l'acide chlorhydrique, laver avec soin sur un petit filtre, et calciner de nouveau après avoir brûlé le filtre.

e) Procédé de Bottée et Riffault.

Le principe est le même. Après avoir enlevé le salpêtre par un lessivage, on fait sécher avec précaution à un feu doux le mélange de soufre et de charbon qui reste sur le filtre pesé, on le repèse encore chaud, on l'introduit dans un ballon à l'aide d'un couteau d'ivoire et on l'arrose avec une solution de potasse à 5° B. On fait bouillir pendant quelques minutes, on filtre la liqueur encore bouillante, on lave le ballon avec un volume de la solution potassique double de celui qu'on a employé, et on lave à l'eau chaude le résidu restant sur le filtre. Dans la dissolution étendue de soufre et de potasse on fait passer un courant de chlore gazeux, qui transforme le soufre en acide sulfurique, et ce dernier est précipité par le chlorure de baryum.

Cette méthode est peu employée. Le sulfure de potassium formé

se décompose rapidement au contact de l'air, et l'on perd un peu de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. En outre, le charbon roux est en partie soluble dans la potasse, et l'on dose ainsi le soufre par excès. Enfin, la pesée du mélange encore chaud n'offre aucune garantie de précision.

f) Procédé de Rivot.

Ce procédé, qui offre la plus grande analogie avec le précédent, en évite les principales causes d'erreur. On fait bouillir pendant 1/2 heure dans un ballon le mélange de charbon, de soufre et de potasse en excès, puis on fait passer dans la liqueur un courant rapide de chlore: l'oxygène naissant se porte sur le soufre et sur le charbon, qu'il oxyde. Dès que la liqueur est décolorée, on arrête l'ébullition, on acidifie avec l'acide chlorhydrique, on étend de 0,5 d'eau et l'on traite par le chlorure de baryum.

L'inconvénient de cette méthode est de donner des écumes et des bouillonnements, qui obligent à opérer dans d'assez grands ballons.

g) Procédé de Cloez et Guignet.

L'oxydant est ici du permanganate de potasse. On fait bouillir dans un petit ballon 1^{er} de poudre séchée avec une solution concentrée de permanganate de potasse, en ajoutant de temps à autre quelques pincées de ce sel, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte violette permanente. Pour chasser le peroxyde de manganèse qui se trouve en suspension, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on fait bouillir jusqu'à dissolution complète du peroxyde et expulsion du chlore. On étend alors la liqueur et l'on traite par le chlorure de baryum.

Cette méthode donne des résultats satisfaisants.

III. DOSAGE DU CHARBON.

On peut doser le charbon soit à l'état de carbone libre, soit à l'état d'acide carbonique.

A. A l'état de carbone libre.

Si l'on dose le charbon à l'état libre par l'un des procédés suivants, il faudra toujours essayer, d'après l'une des méthodes de

l'article précédent, si le résidu ne renferme pas de soufre, et, dans le cas où l'on en trouverait, doser cet élément sur une portion du résidu. Le charbon une fois obtenu, on pourra en reconnaître la nature soit en le traitant par une lessive de potasse, qui dissout partiellement le charbon roux (p. 163), soit en soumettant une portion à l'analyse organique élémentaire (p. 440).

a) Procédé de Beaumé.

Cette méthode, la première qui ait été proposée pour le dosage du charbon dans la poudre (1780), est un peu grossière. Elle consiste à placer la poudre sur un filtre séché et pesé, à enlever le salpêtre par dissolution, puis à sécher et peser le résidu sur le filtre : le soufre est alors enlevé par une simple combustion de la masse, et l'on détermine le poids du charbon restant, qu'on diminue de $1/42$ à cause du soufre qu'il peut encore retenir.

b) Par une lessive de potasse.

Dès 1821, on connaissait le procédé qui consiste à faire bouillir le résidu de soufre et de charbon avec une lessive de potasse, qui doit dissoudre le soufre, et à filtrer et laver jusqu'à ce que l'acétate de plomb ne trouble plus les eaux de lavage : le charbon est alors séché et pesé.

Nous avons vu (p. 163) qu'une partie du charbon roux se dissout dans la lessive de potasse en lui donnant une coloration brune ; en outre, la potasse est difficile à séparer du charbon, qui retient ainsi de petites quantités de soufre. A ce dernier point de vue, on n'obtient pas de meilleurs résultats en remplaçant la lessive de potasse par des sulfures de sodium, de potassium ou d'ammonium

c) Par le sulfure de carbone.

Nous avons vu également (p. 434) que le sulfure de carbone laisse toujours un peu de soufre dans le résidu. On s'expose à des erreurs plus graves encore si, comme l'avait d'abord proposé Marchand, on fait les derniers lavages à l'alcool absolu : d'après les observations de Werther, si l'on opère sur du charbon au rendement de 28 p. 100, l'alcool chaud possède la propriété de s'assimiler en partie les éléments de ce corps ; on aurait alors un dosage par défaut.

d) Procédés de Bolley et d'Ure.

Bolley a essayé de remplacer le sulfure de carbone par du sulfite de soude qui, en présence du soufre, se transforme en hyp-sulfite. On fait bouillir pendant 1 ou 2 heures le résidu de soufre et de charbon séché et pesé avec 20 à 24 parties de sulfite de soude, en remplaçant à proportion l'eau évaporée ; puis on filtre, on lave on sèche et l'on pèse. — Le charbon retient toujours des quantités notables de sel, qu'il est impossible de lui enlever par des lavages.

L'essence de térébenthine, proposée par Ure, reste encore plus adhérente au charbon.

e) Procédé de Bromeis.

La méthode de Bromeis donne de meilleurs résultats. On assujettit, par un bouchon de liège fermant bien, un petit entonnoir dans le col d'un petit ballon, on place sur le filtre le mélange de soufre et de charbon parfaitement séché, on l'arrose de photogène chauffé jusqu'à 120 ou 140° , et l'on recouvre l'entonnoir d'une plaque de verre : le soufre fond aussitôt et se dissout dans l'huile. Au bout de 5 minutes, on dégage légèrement le bouchon, et la liqueur tombe dans le ballon. On lave à plusieurs reprises le filtre avec du photogène, on le comprime entre deux feuilles de papier gris et on le sèche à 100° au bain-marie ; on lui enlève ainsi, au bout de $1/2$ heure, toute odeur de photogène. On pèse ensuite le résidu de charbon, qui se trouve complètement débarrassé du soufre.

f) Procédé de Fresenius.

La méthode recommandée par Fresenius est la suivante : on fait digérer à plusieurs reprises un poids connu de poudre avec du sulfhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que tout le soufre soit dissous ; on rassemble le résidu sur un filtre séché à 100° et taré, on le lave d'abord avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'eau pure ; on sèche à 100° et l'on pèse.

Nous avons vu (p. 438) que le charbon retient toujours un peu de réactif.

B. A l'état d'acide carbonique.

a) Procédé direct.

Lorsque la poudre a été fabriquée avec du charbon noir fortement calciné, il suffit de doser le carbone qu'elle contient, et l'on peut faire cette détermination directement sur la poudre même au moyen de l'appareil dont on se sert ordinairement pour le dosage des carbonates (*). Il suffit de placer la poudre dans le ballon avec de l'acide sulfurique étendu et un peu de chlorate ou plutôt de bichromate de potasse.

b) Analyse organique élémentaire.

Si la poudre contient du charbon roux dont on veut déterminer la composition, il faut procéder à une véritable analyse organique élémentaire.

On prend 3^{er} de poudre, qu'on épuise par le sulfure de carbone ou le sulfhydrate d'ammoniaque, puis par l'eau bouillante. On sèche le résidu à 100° et on le pèse; pour chasser toute l'eau hygrométrique, on le sèche de nouveau à 190°, d'après Weltzien, et, s'il éprouvait par là une nouvelle perte, on pourrait la calculer pour 100 de poudre, afin de la retrancher du poids total de charbon et de l'ajouter à l'humidité, dans le cas où l'on aurait à faire ce dernier dosage (p. 428). On introduit la majeure partie du résidu préalablement pesée dans une nacelle de platine, et on la soumet au procédé d'analyse des matières organiques sulfurées (**). On détermine ainsi le carbone, l'hydrogène, l'azote et les cendres. L'oxygène est dosé par différence, mais on en retranche le poids du soufre retenu par le charbon, poids que l'on détermine sur le restant de l'échantillon (0^{er},5 environ).

Si l'on se sert de l'oxyde de cuivre comme source d'oxygène, il ne faut pas oublier de placer entre le tube à chlorure de calcium et le tube à potasse un tube contenant du peroxyde de plomb, destiné à retenir l'acide sulfureux.

Weltzien fait précéder l'oxyde de cuivre d'une colonne de tour-

(*) Fresenius, *loc. cit.*, p. 378-380.

(**) Fresenius, *loc. cit.*, p. 613-619.

nure de cuivre ayant 0^m,1 de longueur. D'après ce chimiste, si l'on prend pour l'analyse de la poudre séchée à 100°, on dose toujours l'acide carbonique par défaut, parce qu'il se forme du carbonate de potasse qui reste dans le tube à combustion; aussi est-il préférable d'opérer sur du charbon débarrassé du salpêtre et du soufre le plus complètement possible, de le sécher et de le brûler avec du chromate de plomb, en faisant passer un courant d'oxygène vers la fin de l'opération.

On peut déterminer très-simplement la teneur du charbon en cendres, en calcinant environ 1^{er} dans un creuset de platine, jusqu'à ce que deux pesées consécutives n'accusent plus de différence de poids.

§ III.

DÉTERMINATION SIMULTANÉE DES ÉLÉMENTS.

PROCÉDÉ DE LINCK.

Au moyen du bouchon *b* (*fig. 43*), on fixe le tube *a*, qui a servi au dosage de l'humidité (p. 428), dans le goulot d'un petit ballon *c* d'environ 24^{er} de capacité; on verse sur la poudre du sulfure de carbone parfaitement rectifié, qui ne tarde pas à couler limpide dans le ballon *c*. Quand, en répétant ce lavage, le ballon est rempli à peu près au tiers, on le chauffe dans de l'eau à 70 ou 80°, pour distiller le sulfure de carbone qu'on reçoit dans le récipient sec *d*; ce liquide distillé sert à de nouveaux lavages. Après avoir ainsi répété six fois ce lavage avec 8^{er} de sulfure de carbone chaque fois, tout le soufre extractible a été enlevé à la poudre. On chauffe avec précaution, presque jusqu'à fusion, celui qui se trouve dans le petit ballon, on chasse par un courant d'air sec la vapeur de sulfure de carbone, et l'on pèse le ballon après refroidissement.

Pour voir si la poudre contient encore du soufre, on réunit le tube *a* à un aspirateur, et l'on y fait passer un courant d'air sec chauffé à 100°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. La différence que l'on trouve entre le poids actuel et le poids primitif de la poudre simplement séchée donne le poids du soufre enlevé, plus la petite quantité d'eau que la poudre séchée à 100° perd de