

thodes d'analyse complète d'un chlorure, puis quelques procédés s'appliquant au cas d'un mélange pur de chlorures de potassium et de sodium, et enfin les différentes méthodes employées dans l'industrie pour l'essai des potasses. Le déchet moyen varie de 10 à 15 p. 100; le maximum toléré est de 15 p. 100.

a) Par l'acide perchlorique (Schlœsing).

L'échantillonnage d'un chlorure se fait comme pour le nitrate de soude; l'échantillon final doit être de 1<sup>er</sup> environ.

*Humidité.* — On tare deux creusets de porcelaine vernie, munis de leurs couvercles, et l'on pèse dans chacun d'eux 50<sup>es</sup> de chlorure, qu'on chauffe à 150° pendant 2 heures dans l'étuve à huile, en ayant soin de laisser les couvercles pour éviter la volatilisation du sel. — Si l'on ne disposait que d'un bain de sable, on recouvrirait les creusets d'une enveloppe de clinquant, pour maintenir une chaleur convenable autour et au-dessus.

*Matières insolubles.* — On dessèche un filtre à plis de 8 à 10 centimètres de côté pendant une demi-heure dans l'étuve Gay-Lussac; au sortir de l'étuve, on l'introduit rapidement dans un tube en verre mince, de large diamètre, qu'on ferme avec un bouchon plat en liège, et l'on pèse le tout. — On dissout ensuite 200<sup>es</sup> de chlorure dans de l'eau distillée froide, on verse le tout sur le filtre, et lave jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur filtrée ne précipite plus par le nitrate d'argent. Le filtre, égoutté et plié, est séché pendant 2 heures dans l'étuve Gay-Lussac, puis pesé dans son tube de verre.

Les eaux de lavage sont recueillies dans une carafe jaugée de 1<sup>er</sup>, qu'on achève de remplir jusqu'au trait avec de l'eau distillée. C'est cette liqueur qui va servir à toutes les autres déterminations.

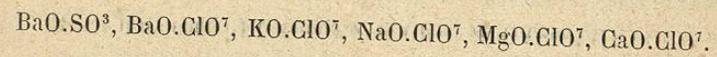
*Chlore.* — On dose le chlore sur 5<sup>es</sup> de la liqueur (1<sup>er</sup> de matière) au moyen d'une dissolution titrée de nitrate d'argent. Cette dissolution devra contenir 60<sup>es</sup>,84 d'argent au litre, de manière qu'une division de la burette graduée au 1/10 de centimètre cube corresponde à 0<sup>es</sup>,002 de chlore. La liqueur normale de sel marin devra contenir 32<sup>es</sup>,95 de sel au litre, pour être saturée par un même volume de la solution argentique.

*Chaux.* — Sur 100 à 200<sup>es</sup>, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, après avoir rendu la liqueur neutre ou légèrement ammoniacale; on opère sur une dissolution chaude, renfermée dans un vase à précipité qu'on abandonne au moins 12 heures dans un lieu

chaud. Si l'on avait une proportion notable de magnésie, on additionnerait la liqueur de chlorhydrate d'ammoniaque et d'un excès d'oxalate d'ammoniaque, laisserait reposer 12 heures sans chauffer, reprendrait par l'acide chlorhydrique le précipité composé d'oxalate de chaux et d'un peu d'oxalate de magnésie, et traiterait par de l'ammoniaque en excès et un peu d'oxalate d'ammoniaque. — Après filtrage et lavage, le filtre est mis dans une capsule de porcelaine et calciné au rouge. On traite alors le mélange de chaux et de carbonate de chaux par de l'acide nitrique étendu, puis par de l'acide sulfurique étendu, et l'on évapore. Quand les fumées blanches ont cessé, on porte au rouge et l'on dose la chaux à l'état de sulfate de chaux.

*Magnésie.* — On opère sur 100 à 200<sup>es</sup>, qu'on porte à l'ébullition, en présence de potasse caustique ou d'un lait de chaux, jusqu'à réaction alcaline (ce procédé suppose l'absence de sels ammoniacaux). On filtre, lave rapidement à l'eau bouillante, et incinère dans une capsule de platine portée au rouge. On obtient ainsi de la magnésie caustique.

*Acide sulfurique, potasse, soude.* — Dans 10 à 20<sup>es</sup> de la liqueur, placés dans une capsule de porcelaine, on ajoute un léger excès de chlorure de baryum, et l'on évapore en ajoutant un excès d'acide nitrique qui chasse l'acide chlorhydrique (les chlorures grimperaient). Sur le résidu, on ajoute un peu d'acide perchlorique, et l'on évapore de nouveau, jusqu'à ce que les fumées blanches, qui indiquent un excès d'acide, aient disparu. On a alors un mélange des sels suivants :



On ajoute un peu d'eau et évapore à sec, pour le cas où il se serait formé un peu de sulfate de potasse en échange du perchlorate de baryte. — On traite par l'alcool, qui ne dissout pas le sulfate de baryte et le perchlorate de potasse; on en recueille le plus possible sur un filtre, et l'on pèse le filtre avec la capsule après les avoir séchés; on a ainsi  $P = \text{BaO.SO}^3 + \text{KO.CIO}^7$ . — On remet le filtre dans l'entonnoir, on lave le filtre et la capsule à l'eau bouillante, qui enlève tout le perchlorate. On repèse le filtre avec la capsule, et l'on a, par différence,  $p = \text{KO.CIO}^7$ . — Enfin, on détruit le filtre par calcination, et l'on a, comme vérification,  $p' = \text{BaO.SO}^3 = P - p$ . — Pour doser la soude, on évapore à sec la dissolution alcoolique, on reprend par de l'acide sulfurique, on étend d'eau et l'on filtre. On évapore à sec la liqueur filtrée, pour chasser l'excès d'acide, et l'on pèse le résidu. —

Soit  $\varpi = \text{NaO.SO}^3 + \text{MgO.SO}^3 + \text{CaO.SO}^3$ ; on en retranche le poids connu  $\varpi' = \text{MgO.SO}^3 + \text{CaO.SO}^3$ , d'où  $\text{NaO.SO}^3 = \varpi - \varpi'$ .

On pourrait encore, après avoir ajouté le chlorure de baryum et transformé les chlorures en nitrates, filtrer et transformer les nitrates en un mélange d'oxalates et de carbonates. Un nouveau filtrage donnerait comme résidus des carbonates de potasse et de soude, qu'on séparerait par l'acide perchlorique. — Le premier procédé est un peu plus rapide, mais comporte une légère cause d'erreur due à la présence de la magnésie.

Tous les corps ayant été dosés séparément, on en dressera le tableau dans l'ordre suivant :

- 1° Eau;
- 2° Matières insolubles;
- 3° Toute la chaux avec l'acide sulfurique;
- 4° Le reste de l'acide sulfurique avec la potasse (le sulfate de potasse se précipite et ne concourt pas à la formation du salpêtre);
- 5° Le reste de la potasse, la magnésie et la soude avec le chlore.

En opérant sur un mélange composé de :

Chlorure de potassium. . . . .	83 <sup>m</sup> ,5
Sulfate de magnésie. . . . .	574 ,0
Chlorure de sodium. . . . .	1298 ,0
Chlorure de calcium. . . . .	233 ,0

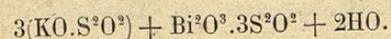
Schlœsing a trouvé 153<sup>m</sup>,1 de perchlorate de potasse, correspondant à 82<sup>m</sup>,4 de chlorure de potassium.

b) Par l'hyposulfite de chaux et le chlorure de bismuth (Carnot).

L'échantillonnage, l'humidité et le dosage des matières insolubles se font comme dans la méthode précédente.

On prépare de même une dissolution de 100<sup>gr</sup> de matière, après filtrage, dans une carafe jaugée de 1 litre, et l'on dose le chlore, la chaux et la magnésie comme il a été dit. On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum sur 10 à 20<sup>gr</sup> de la liqueur.

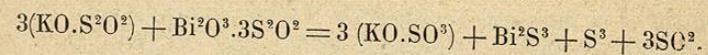
Pour la séparation de la potasse et de la soude, on se fondera sur l'insolubilité dans l'alcool de l'hyposulfite double de potasse et de bismuth, qui a pour formule :



On opère sur 10<sup>gr</sup> de la liqueur, qu'on acidifie de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On y verse d'abord une dissolution alcoolique

de chlorure de bismuth, obtenue en traitant 2<sup>gr</sup> de sous-nitrate de bismuth par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et purifiant la liqueur du plomb contenu par addition d'alcool et filtration, puis une dissolution de 4<sup>gr</sup> d'hyposulfite de chaux. On voit se former aussitôt un dépôt blanc de sulfate de chaux; l'addition de 100 à 150<sup>cc</sup> d'alcool achève cette précipitation et détermine celle de l'hyposulfite jaune de potasse et de bismuth. On laisse reposer pendant une demi-heure ou une heure, on reçoit le précipité sur un filtre et on le lave bien avec de l'alcool. On a ainsi, sur le filtre, la potasse sous forme de sel double mélangée avec du sulfate de chaux, tandis que la liqueur alcoolique légèrement acide renferme toute la soude, avec l'excès des sels de bismuth et de chaux et les autres bases ou acides contenus dans le mélange à analyser.

Pour doser la potasse, on redissout le précipité par de l'eau chaude, et l'on fait bouillir la liqueur à 100<sup>gr</sup>; il se dépose du sulfure de bismuth avec soufre en excès, en vertu de la réaction :



La dissolution, devenue incolore, est filtrée et additionnée d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, pour séparer la chaux et le peu de bismuth qui n'aurait pas été précipité. On filtre de nouveau, on évapore à sec, on calcine et l'on pèse le sulfate neutre de potasse.

On procède d'une manière analogue pour la soude, en opérant directement sur la dissolution alcoolique filtrée.

On peut encore déterminer la potasse en dosant directement le bismuth. Pour cela, on reprend le précipité par de l'eau froide, lancée au moyen d'une fiole à jet; on verse dans la liqueur claire quelques gouttes d'ammoniaque et un peu de sulfhydrate, on reçoit le sulfure de bismuth sur un filtre taré, lavé à l'eau pure, sèche à 100<sup>gr</sup> et pèse. Le poids de la potasse se calcule en multipliant celui du sulfure de bismuth par la fraction 0,5470. — Comme vérification, on peut doser la potasse qui est restée tout entière dans la dissolution sulfhydratée. A cet effet, on évapore la liqueur à sec dans une capsule de porcelaine avec quelques gouttes d'acide azotique, pour former des sulfates; on calcine légèrement, reprend par l'eau chaude, et précipite la chaux par l'ammoniaque et le carbonate. Après une courte ébullition, on filtre, évapore la liqueur, calcine progressivement jusqu'au rouge vif dans un creuset de platine taré, et pèse le sulfate de potasse neutre. La potasse s'obtient

en multipliant par 0,5408. — En opérant sur des poids connus de différents sels de potasse, Carnot n'a trouvé qu'un écart de quelques millièmes entre les résultats de ces deux dosages successifs. Le premier était toujours très-légèrement au-dessus et le second à peine au-dessous du nombre exact; on a ainsi une mesure certaine du degré d'approximation auquel on est arrivé.

Si le sel à analyser renferme des sulfates en quantité considérable, comme il arrive pour les sels retirés des marais salants (sulfates de potasse et de magnésie) ou du gisement de Stassfurt (mélange de sulfates et de chlorures), il y aura avantage à précipiter tout d'abord la majeure partie de l'acide sulfurique par une dissolution de chlorure de calcium et à laisser quelques minutes se former le sulfate de chaux, avant d'ajouter les deux réactifs. On continue ensuite de la même façon.

D'après une communication récente, il paraît préférable de déterminer, dans une dissolution aqueuse de l'hyposulfite double de potasse et de bismuth acidifiée par l'acide chlorhydrique, la proportion de l'acide hyposulfureux par l'emploi d'une liqueur titrée d'iode en présence d'empois d'amidon. Dès que la transformation du sel double en tétrathionate est terminée, une goutte de la liqueur titrée suffit pour faire passer la dissolution du jaune clair au brun sombre. L'opération, qui dure en tout 1 ou 2<sup>n</sup>, donne les résultats les plus satisfaisants.

c) Par le chlorure de platine.

Le procédé d'analyse par le chlorure de platine  $\text{PtCl}_2$ , actuellement employé à la raffinerie de Lille, exige que la liqueur ne contienne aucun des deux acides nitrique ou sulfurique, dans lesquels le chlorure double de platine et de potassium serait soluble; il repose sur l'insolubilité de ce chlorure dans l'alcool.

L'échantillonnage et l'humidité se font comme dans les cas précédents.

On dose les matières insolubles sur 100<sup>gr</sup>, et l'on recueille la liqueur filtrée dans un carafe jaugée de 1 litre.

On opère sur 10<sup>cc</sup> de la liqueur (1<sup>re</sup> de matière), qu'on évapore à sec dans une capsule de porcelaine tarée en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, et l'on pèse  $P = \text{KCl} + \text{NaCl}$ . On reprend par un peu d'eau, et additionne d'une quantité de chlorure de platine suffisante pour obtenir la transformation complète en chloroplati-

nates (sans cela, le sel marin libre serait, en grande partie, précipité par l'alcool); on ajoute un excès d'alcool à 80 p. 100, et laisse le précipité potassique se former pendant 12 heures sous une cloche contenant du chlorure de calcium ou de l'acide sulfurique. On verse ensuite la liqueur sur un filtre sans plis amorcé à l'alcool, en y laissant tomber le moins possible de précipité; on achève le lavage avec de l'alcool et fait retomber le précipité du filtre dans la capsule avec de l'eau bouillante ou avec la pissette à alcool; on évapore à sec et pèse; du poids de chlorure double on déduit le poids  $p$  du chlorure de potassium et, par suite,  $p' = P - p = \text{NaCl}$ . — Comme vérification, on chauffe le résidu au rouge sombre en faisant arriver dans la capsule un courant d'hydrogène par un tube effilé; on reprend le chlorure de potassium libre par l'eau, évapore à sec et pèse. — De plus, la solution alcoolique du chlorure double de platine et de sodium est évaporée au bain de sable et portée au rouge dans un courant d'hydrogène; on lave le résidu et dose la soude à l'état de chlorure de sodium.

La marche suivie à Lille présente quelques différences avec celle que nous venons d'exposer : on ajoute immédiatement dans les 10<sup>cc</sup> de la liqueur la quantité de réactif suffisante; on évapore presque à siccité, et l'on ajoute de l'alcool additionné de  $\frac{1}{6}$  d'éther. On concentre un peu, puis on filtre et lave à l'alcool. Le résidu est séché à l'étuve et pesé.

d) Par le sulfate d'alumine (Balard).

Ce procédé, autrefois adopté par les raffineries de Bordeaux et de Marseille, consiste à traiter le chlorure par une dissolution chaude et concentrée de sulfate d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ ): l'alun de potasse se précipite par le refroidissement, et les cristaux sont purifiés par des lavages avec de l'eau saturée d'alun pur. — D'après Schloësing, l'épreuve est d'autant plus défectueuse que le chlorure à essayer est plus impur.

e) Par le nitrate d'argent.

On dose le chlore par une solution argentique titrée, et l'on divise le chlore trouvé en deux parties telles que la somme des chlorures formés ait un poids égal à celui du mélange dissous.

f) Par refroidissement de la dissolution (Gay-Lussac).

Si, dans 200<sup>cc</sup> d'eau pure, on dissout 50<sup>gr</sup> de chlorure de potassium

la température s'abaisse de 11°,4; 50<sup>gr</sup> de sel marin ne donnent qu'un abaissement de 1°,9. Si donc on dissout 50<sup>gr</sup> du mélange des chlorures dans 200<sup>gr</sup> d'eau, K et N étant les proportions p. 100 des deux sels et  $\delta$  l'abaissement de température, on aura :

$$K = \frac{100\delta - 190}{9,5}, \quad N = 100 - K.$$

La précision est de 1 p. 100 au moins. L'expérience dure environ 10 minutes. Il faut réduire le mélange en poudre fine et avoir soin de tenir le ballon par le col; enfin, il faut se servir d'un thermomètre très-sensible.

Cette méthode peut s'appliquer à un mélange de salpêtre et de sel marin, et en général au mélange de deux sels dont la dissolution produit des refroidissements très-inégaux.

g) Procédé de Mohr (\*).

D'après Mohr, on peut doser la potasse au moyen de l'acide tartrique. Après avoir dissous l'échantillon de potasse, on sature le liquide par l'acide tartrique et, lorsqu'on est arrivé juste au point de saturation, on ajoute encore une quantité d'acide tartrique égale à celle qu'on a déjà introduite, puis on évapore jusqu'à siccité. On arrive ainsi à transformer les alcalis en bitartrates. Le résidu, placé sur un filtre, est lavé avec une dissolution saturée de bitartrate de potasse; il ne reste plus alors sur le filtre, après le lavage, que le bitartrate de potasse, lequel doit être dosé par un procédé acidimétrique, car ce sel se comporte comme un acide. De ce dernier dosage il est facile de déduire, par le calcul, le poids de carbonate de potasse correspondant. — Le filtre absorbe naturellement une certaine quantité du liquide de lavage, mais, comme le bitartrate de potasse est peu soluble, l'erreur qui en résulte est assez faible pour pouvoir être négligée.

h) Procédé d'Esselens.

Au lieu de recourir à un dosage acidimétrique, on peut se borner à peser le bitartrate de potasse resté sur le filtre, d'abord à l'état humide, puis après dessiccation. La différence des deux pesées, c'est-

(\*) Knapp, *loc. cit.*, p. 287-289.

à-dire la perte de poids produite par la dessiccation, représente le poids de l'eau de la dissolution saturée utilisée pour le lavage et conservée par le sel lavé; il est facile d'en déduire, par le calcul, le poids du sel correspondant de la dissolution. En retranchant ce poids de celui du résidu desséché, on obtient la proportion de bitartrate correspondant à la potasse de l'échantillon. — La méthode d'Esselens est plus exacte que celle de Mohr; mais, au point de vue pratique, elle lui est inférieure, car la dessiccation et les deux pesées exigent plus de temps qu'un essai acidimétrique.

i) Essai alcalimétrique (Gay-Lussac).

Le plus souvent, on se borne à déterminer l'alcalinité, c'est-à-dire les quantités d'alcali caustique et de carbonate contenues dans la potasse, ou, en d'autres termes, la proportion des sels alcalins neutralisables par un acide minéral. Cette détermination, qui donne le *titre alcalimétrique*, s'effectue, par la méthode de Gay-Lussac, au moyen d'acide sulfurique titré que l'on verse dans la dissolution de potasse, jusqu'à ce que la teinte du papier de tournesol passe du bleu au rouge. On connaît, *a priori*, le poids de carbonate de soude nécessaire pour saturer un volume donné d'acide titré. L'essai alcalimétrique d'une potasse indique donc la quantité de carbonate de soude pur équivalente à l'alcali caustique et carbonaté que renferme l'échantillon. Par suite, si la potasse contient une certaine proportion de soude, cette dernière base se trouve comptée pour son équivalent en potasse. Il en résulte qu'il est nécessaire, dans ce cas, de joindre à l'essai alcalimétrique un essai spécial, destiné à faire connaître la proportion de la soude.

j) Procédé d'Anthon.

Le procédé proposé par Anthon pour doser la soude contenue dans la potasse, et notamment le carbonate de soude, est fondé sur la solubilité relative des deux bicarbonates alcalins. La solubilité du bicarbonate de soude est moindre que celle du bicarbonate de potasse et, de plus, elle diminue notablement en présence de ce dernier sel. Si une dissolution saturée de bicarbonate de soude renferme du carbonate (ou du sesquicarbonate) de soude, ce dernier sel se précipite complètement lorsqu'on le transforme en bicarbonate au moyen d'un courant d'acide carbonique, et le précipité est exactement proportionnel à la quantité de carbonate qui existait

primitivement. Si l'on traite par cette même dissolution saturée une matière renfermant à la fois du carbonate de soude et du carbonate de potasse, et si l'on fait passer de l'acide carbonique jusqu'à saturation, le poids du bicarbonate de soude qui se précipite est plus considérable; ce poids se compose, en effet, de deux parties, l'une qui correspond exactement au carbonate de soude contenu dans l'échantillon, l'autre qui est due à la formation du bicarbonate de potasse. Cette dernière partie est d'autant plus forte que la quantité de carbonate de soude de la matière est plus faible, mais elle conserve toujours une valeur identique, lorsque les circonstances extérieures restent les mêmes. Après la saturation par l'acide carbonique, on laisse la liqueur en repos pendant 24 heures; au bout de ce temps, on sépare le bicarbonate de soude précipité, on le calcine et on le pèse.

On comprend, d'après cela, que, pour obtenir des résultats satisfaisants avec le procédé d'Anthon, on doit s'astreindre à remplir plusieurs conditions: opérer à une température déterminée, adopter une quantité également déterminée pour le bicarbonate de soude dans lequel on doit dissoudre l'échantillon, etc. Si l'on tient compte, en outre, de la multiplicité des opérations et de leur durée, on est forcé de conclure que ce procédé est, en réalité, très-complicé et très-long, et, à ce double point de vue, il ne saurait être employé dans les opérations commerciales.

k) Procédé de Pagenstecher.

Pagenstecher sature la liqueur par l'acide sulfurique, calcine et pèse le mélange des deux sulfates, puis le lave, sur un filtre, avec une liqueur saturée de sulfate de potasse, qui ne dissout que le sulfate de soude. On pèse le résidu, d'abord à l'état humide, puis après dessiccation. Cette double pesée donne, comme dans le procédé d'Esselens, la correction nécessitée par la quantité de sulfate de potasse que la dissolution employée pour le lavage cède à la matière placée sur le filtre.

l) Procédé de Sérulas.

Le perchlorate de potasse est complètement insoluble dans l'alcool froid à 37°; il en est à peu près de même du sulfate et du silicate de potasse; le chlorure de potassium y est également très-peu soluble, tandis que le perchlorate de soude s'y dissout facilement.

C'est sur ces différences très-nettes de solubilité que repose la méthode de Sérulas pour la détermination de la soude et de la potasse mélangées, dont dérive le procédé Schlœsing, précédemment décrit (a). On traite par l'eau distillée un certain poids de l'échantillon, et l'on filtre la dissolution, qui est ensuite divisée en deux parties; l'une est soumise à un essai alcalimétrique, tandis que l'autre est évaporée presque jusqu'à siccité, saturée à l'acide acétique, puis dissoute dans l'alcool à 37° et enfin filtrée. A cette dissolution d'acétates dans l'alcool on ajoute goutte à goutte, au moyen d'une burette divisée, une dissolution titrée de perchlorate de soude, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de perchlorate de potasse. Le nombre de divisions de la burette donne le poids de carbonate de potasse pur: en le retranchant du chiffre fourni par l'essai alcalimétrique, on a immédiatement la quantité de carbonate de soude.

m) Procédé de Frémy.

Si l'on traite un échantillon de potasse par l'acide chlorhydrique, qu'on évapore pour chasser l'excès d'acide employé et qu'on reprenne par l'eau, on obtient une dissolution neutre de chlorures alcalins, dans laquelle le méta-antimoniate de potasse précipite la soude à l'état de méta-antimoniate de soude. S'il y a moins de 2 à 3 p. 100 de soude, le précipité ne se forme qu'au bout d'un certain temps. D'après Frémy, ce procédé doit donner des résultats exacts à  $\frac{1}{200}$  près.

III. FABRICATION DU SALPÊTRE.

A. Par le nitrate de soude et le chlorure de potassium.

Le chlorure de potassium, dont Longchamp a le premier recommandé l'emploi, était déjà en usage, dans les fabriques de salpêtre, à l'époque où on le retirait de l'eau de la mer, des cendres de varechs ou des résidus de la fabrication du prussiate de potasse. Depuis la découverte des riches gisements de Stassfurt, ces produits ont pu être utilisés, de préférence à tous les autres, pour la décomposition du nitrate de soude. Nous nous attacherons spécialement aux procédés de fabrication adoptés à la raffinerie de Lille.