

bonate de soude, Schwartz y a trouvé du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, une forte proportion de sulfocyanure de sodium et de petites quantités d'azotites, d'iodures et de bromures; ces eaux-mères donnent quelquefois, d'après Fehling, des cristaux de carbonate double de soude et de potasse, correspondant à la formule $\text{KO.NaO.2CO}^2.12\text{HO}$.

D. Par le nitrate de soude et la potasse caustique.

En partant de cette idée, que la décomposition du nitrate de soude devait être d'autant plus complète et donner un salpêtre d'autant plus pur que le produit obtenu accessoirement et le nitrate de potasse auraient des solubilités plus différentes, on a été conduit à l'emploi de la potasse caustique: on espérait obtenir ainsi de la soude caustique, d'une utilisation immédiate pour les savonneries.

Si l'on évapore jusqu'à 30°B . une dissolution formée d'un mélange, en proportions convenables, de nitrate de soude pur et de potasse caustique, la plus grande partie du salpêtre cristallise bien, mais il en reste assez dans la liqueur pour qu'il se forme des effervescences à la surface du savon fabriqué avec cette soude impure. En évaporant jusqu'à 50°B ., on arrive à une séparation à peu près complète, mais il est alors difficile, d'après Gentele, d'obtenir des vases en fonte qui puissent résister à l'action d'une dissolution aussi concentrée. Schnitzer a proposé d'employer le carbonate de potasse pour opérer la décomposition, et de rendre ensuite la soude caustique en décomposant le carbonate par la chaux.

En décomposant le salpêtre du Chili par la potasse d'Amérique du commerce, qui renferme toujours beaucoup d'alcali caustique, on se trouve employer, en réalité, un procédé mixte.

§ IV.

ÉPREUVES DU SALPÊTRE BRUT.

Le salpêtre brut n'est payé à l'industrie que pour le nitrate de potasse pur qu'il contient; il y a de plus intérêt, au point de vue de l'opération ultérieure du raffinage, à connaître la teneur du sal-

pêtre en matières étrangères. De là, la nécessité de le soumettre à une épreuve destinée à en déterminer le degré de pureté.

Nous indiquerons d'abord les principaux procédés entrés dans la pratique et ayant pour but de doser directement le salpêtre. Nous signalerons, en second lieu, les diverses méthodes proposées pour le dosage de l'acide nitrique. Enfin, nous décrirons les procédés d'analyse complète et rigoureuse d'un salpêtre brut.

I. DOSAGE DIRECT DU SALPÊTRE.

a) Méthode du clairçage (Bottée et Riffault).

Ce procédé, introduit en France par Bottée et Riffault en 1797 (instruction du 11 messidor an V), est fondé sur la solubilité des sels autres que le salpêtre dans une solution saturée de salpêtre pur raffiné.

Pour faire l'échantillonnage du salpêtre brut, on prélève des quantités égales de sel au-dessus, au milieu et au fond des sacs ou tonneaux, et on les réunit dans une terrine de grès où elles sont broyées et mélangées. On opère sur 400^{gr} ; un second échantillon de 400^{gr} est mis à part dans un bocal de verre, pour servir de vérification ou en cas d'accident survenu dans l'épreuve.

On prépare la liqueur de clairçage en traitant jusqu'à saturation par l'eau bouillante du salpêtre raffiné parfaitement pur; la liqueur est décantée dans un vase au fond duquel on a soin de maintenir du salpêtre. Si la liqueur est ancienne, on ajoute une dissolution saturée chaude, et l'on remue jusqu'à ce que l'agitation cesse de faire remonter l'aréomètre. Il faut, en outre, avoir soin que la dissolution soit ramenée à la température invariable du local. On s'assure que la liqueur reste constamment saturée au moyen d'un aréomètre spécial ou *nitromètre*, que l'on doit à Gay-Lussac; la graduation de cet instrument est telle, que les degrés qu'il indique, aux différentes températures, coïncident respectivement avec ceux du thermomètre lorsque la dissolution est exactement saturée.

L'échantillon de 400^{gr} , placé dans un bocal de verre, est arrosé de $0,5$ de la liqueur de clairçage; on agite 15 minutes, laisse déposer le sel et décante sur un filtre à plis. On arrose de nouveau le résidu avec $0,25$ d'eau saturée (ce qui suffirait théoriquement pour enlever 66 p. 100 d'impuretés), on agite 15 minutes et verse le tout sur le

filtre; ce filtre est placé dans un grand entonnoir en verre, soutenu par des baguettes de verre ou des tuyaux de paille. On laisse égoutter le filtre, puis on le déploie sur un double de papier gris, on étend le sel également sur toute la surface, et l'on porte le tout sur un lit de matières absorbantes (cendres, chaux, retailles de tuf, plâtre, etc.). Au bout de 24 heures, on râcle le salpêtre, on le porte dans le bocal où il a été lavé, et on le sèche sur un bain de sable à la température de 100° environ, en agitant constamment jusqu'à ce qu'il n'adhère plus aux parois ni à la spatule. Il ne reste plus qu'à le peser : la perte de poids représente le déchet du salpêtre brut.

Cette méthode comporte plusieurs causes d'erreur. Quelques-unes tendent à diminuer le déchet : ainsi, les matières terreuses insolubles du salpêtre brut, dont la proportion atteint quelquefois 2 p. 100, sont comptées comme salpêtre pur; la liqueur de clairçage qui mouille la matière laisse déposer, quand on la met sur le bain de sable, une quantité de salpêtre qui est toujours, il est vrai, au-dessous de 1 p. 100, et l'on peut même supposer que cette eau saturée abandonne immédiatement de petites quantités de salpêtre, soit par suite de l'affinité des sels terreux déliquescents pour l'eau de la liqueur, soit par un effet d'attraction du salpêtre d'épreuve déjà cristallisé, soit plutôt à cause de la présence de certains sels, tels que le chlorure de potassium ou le nitrate de soude, qui ont un élément commun avec le salpêtre et qui en diminuent la solubilité. Une circonstance analogue produit une cause d'erreur inverse : si le salpêtre est riche en chlorure de sodium, la liqueur de clairçage, une fois chargée de ce sel, peut dissoudre une nouvelle quantité du salpêtre d'épreuve, et le déchet s'en trouve augmenté. En général, un salpêtre riche en chlorure de potassium est avantageux pour le fournisseur : c'était le cas du salpêtre des Indes; un salpêtre riche en chlorure de sodium ou de magnésium est avantageux pour l'État : c'est le cas du salpêtre de fabrication indigène; aussi l'industrie modifie-t-elle ses prix en conséquence.

On a cherché à tenir compte de ces diverses causes d'erreur en prescrivant d'ajouter 2 p. 100 au déchet trouvé. La tolérance est de 15 p. 100 pour le déchet total (ordonnance du 5 août 1820). — On doit s'assurer, par une dissolution à chaud du salpêtre obtenu, que la proportion des matières insolubles ne dépasse pas 1 p. 100; on ajouterait le surplus au déchet. Cette proportion est, en moyenne, de

0,15 p. 100; pour les salpêtres les moins purs, elle atteint 0,75 p. 100.

Ce procédé n'est plus employé qu'en France.

A la raffinerie de Lille, on opère sur une quinzaine de lots à la fois, en se servant, pour l'agitation, d'un mélangeur mécanique qui permet de faire tourner à la fois 16 agitateurs dans 16 bocaux différents; les 16 entonnoirs sont disposés au-dessus d'une rigole en cuivre, qui recueille les eaux et les conduit à un réservoir commun.

b) Méthode de la fusion (Schwartz).

En 1813, G. Schwartz introduisit en Suède un procédé tout à fait rudimentaire. Dans ce pays, la fourniture du salpêtre constitue, pour tous les propriétaires, une partie de l'impôt. Pour en faire l'épreuve, on le fond dans une poche en fonte, et on le coule en tablettes d'une once et demie, ayant un pouce d'épaisseur. Après refroidissement, le gâteau ainsi obtenu doit avoir une cassure rayonnante; sinon, le préposé aux réceptions peut le refuser. Le salpêtre pur présente des rayons nettement dessinés; avec 1,235 p. 100 de sel marin, les rayons sont déjà moins nets; avec 1,96 p. 100, le milieu présente une bande non rayonnée; enfin, avec 2,6 p. 100, les bords seuls offrent une texture rayonnante.

Cette méthode est, il est vrai, très-rapide, puisqu'elle permet de faire 30 épreuves en une heure; mais elle présente assez peu de garanties d'exactitude.

c) Méthode du point de cristallisation (Huss).

En 1823, le colonel d'artillerie Huss fit adopter en Autriche, où l'on tolère 10 p. 100 d'impuretés, un procédé d'épreuve reposant sur cette hypothèse, que la quantité du salpêtre dissous dans un poids d'eau déterminé ne dépend que de la température du liquide; il admettait, en effet, que la présence des chlorures n'influe pas sur la solubilité du salpêtre, et que, par suite, dans une dissolution de salpêtre et de sel marin, les cristaux commencent à se déposer précisément à la température à laquelle ils se seraient déposés, si l'on avait dissous la même quantité de salpêtre pur dans la même quantité d'eau.

Huss a dressé, au moyen d'expériences directes, un tableau indiquant les quantités de salpêtre qui saturent exactement 100 parties d'eau aux différentes températures. Pour faire l'épreuve, on dissout 40 parties du salpêtre à essayer dans 100 parties d'eau préalablement

échauffée à 45° R. et pesée (soit 166^{gr},6 de salpêtre dans 416^{gr},5 d'eau), et l'on fait refroidir en agitant constamment. Un thermomètre donnant le quart de degré plonge dans la dissolution, et permet d'observer la température à laquelle les premières aiguilles de cristaux commencent à se montrer : on en déduit le taux pour 100 cherché. Si, par exemple, le salpêtre est parfaitement pur, la cristallisation commence à 20°,25; mais on n'aurait que 35,81 de salpêtre pur dans les 40 parties soumises à l'épreuve, si les aiguilles ne se montraient qu'à 18°, et le taux serait alors de 89,5 p. 100.

Le tableau suivant indique les différents points de cristallisation correspondant à des salpêtres dont le taux varie de 55,7 à 100 p. 100.

TEMPÉRA- TURE.	SALPÊTRE dissous dans 100 d'eau.	TAUX P. 100.	TEMPÉRA- TURE.	SALPÊTRE dissous dans 100 d'eau.	TAUX P. 100.
8°,00 R.	22,27	55,7	14°,25 R.	30,00	75,0
8°,25	22,53	56,3	14°,50	30,36	75,9
8°,50	22,80	57,0	14°,75	30,72	76,8
8°,75	23,08	57,7	15°,00	31,09	77,7
9°,00	23,36	58,4	15°,25	31,44	78,6
9°,25	23,64	59,1	15°,50	31,83	79,6
9°,50	23,92	59,8	15°,75	32,21	80,5
9°,75	24,21	60,5	16°,00	32,59	81,5
10°,00	24,51	61,3	16°,25	32,97	82,4
10°,25	24,81	62,0	16°,50	33,36	83,4
10°,50	25,12	62,8	16°,75	33,75	84,4
10°,75	25,41	63,5	17°,00	34,15	85,4
11°,00	25,71	64,3	17°,25	34,55	86,4
11°,25	26,02	65,0	17°,50	34,90	87,4
11°,50	26,32	65,8	17°,75	35,38	88,4
11°,75	26,64	66,6	18°,00	35,81	89,5
12°,00	26,96	67,4	18°,25	36,25	90,6
12°,25	27,28	68,2	18°,50	36,70	91,7
12°,50	27,61	69,0	18°,75	37,15	92,9
12°,75	27,94	69,8	19°,00	37,61	94,0
13°,00	28,27	70,7	19°,25	38,08	95,2
13°,25	28,61	71,5	19°,50	38,55	96,4
13°,50	28,95	72,4	19°,75	39,03	97,6
13°,75	29,30	73,2	20°,00	39,51	98,8
14°,00	29,65	74,1	20°,25	40,00	100,0

Si la température de l'eau s'était trop abaissée avant la dissolution complète du salpêtre, il suffirait de replonger le vase dans de l'eau chaude; on opérerait de même dans le cas où la précipitation des premiers cristaux aurait passé inaperçue. Inversement, si, dans l'essai d'un salpêtre très-pauvre, la température ne s'était pas suffisamment abaissée, comme il peut arriver dans la saison des fortes chaleurs, on plongerait le vase contenant la dissolution dans un bain d'eau froide, qu'on pourrait rafraîchir encore en y jetant un peu de salpêtre.—S'il arrivait, contre toute vraisemblance, que l'on eût affaire à un salpêtre contenant plus de 45 p. 100 d'impuretés, auquel cas la table de Huss ne pourrait plus servir, il suffirait d'ajouter la liqueur d'une certaine quantité de salpêtre pur, dont on ferait déduction après l'essai. Supposons qu'on ait réellement à examiner un pareil salpêtre ou quelque matière analogue : on en prendra 80 parties, auxquelles on ajoutera 20 parties de salpêtre pur, on mélangera intimement la matière, et l'on en prélèvera 40 parties pour les dissoudre dans 100 parties d'eau, comme ci-dessus. Si la liqueur ne cristallise qu'à 9°,75, c'est que le titre du mélange final est de 60,5 p. 100 : celui du salpêtre brut est donc de 40,5 p. 100.

Comme la rigueur des résultats d'une semblable méthode dépend de l'exacte détermination des quantités d'eau et de salpêtre, aussi bien que de celle de la température, il est évident qu'il faut opérer avec du salpêtre parfaitement sec : sans cela, la liqueur contiendrait un excès d'eau, cette eau dissoudrait une quantité de salpêtre correspondant à sa température et à son poids, et l'épreuve se trouverait ainsi faussée. Considérons, par exemple, un salpêtre dont la cristallisation commencerait à 18° R. et marquerait, par suite, un titre de 89,5 p. 100. Si ce salpêtre contenait 2,5 p. 100 d'humidité, ces 2,5 parties d'eau ont dissous, à cette température, 0,88 partie de salpêtre dont on n'a pas tenu compte, et le titre véritable serait 90,38 p. 100. On doit donc toujours faire sécher un poids déterminé du salpêtre à essayer, dont on évalue en même temps l'humidité, et l'on se sert du salpêtre sec pour faire l'épreuve.

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, cette méthode repose sur cette hypothèse que ni les chlorures ni les autres sels ne modifient le point de saturation de la dissolution du salpêtre. Cette hypothèse n'est pas fondée : les sels qui ont un élément commun avec le salpêtre (chlorure de potassium, nitrates de soude, de magnésie, etc.) gênent sa dissolution; au contraire, le sel marin, le

chlorure de magnésium, etc., la favorisent. D'après Longchamp, 100^{gr} d'une dissolution saturée à 18° C. et contenant 21,63 p. 100 de salpêtre, peuvent dissoudre en plus 0^{gr},744 par une addition de 5^{gr} de sel marin, 1^{gr},267 par une addition de 10^{gr}, et au maximum 3^{gr},22 par une addition de 26^{gr},85. Cette dernière circonstance ne constitue pas, dans la pratique, un inconvénient sérieux, car, pendant l'opération du raffinage, la plus grande partie du salpêtre correspondant au sel marin se trouve éliminée.

Cette méthode, d'une exécution facile, serait donc à tous égards la plus sûre et la plus rapide, si plusieurs chimistes n'avaient élevé des doutes sur l'exactitude de ses résultats.

A la suite d'expériences exécutées avec le plus grand soin, Werther a trouvé, dans des circonstances identiques, des différences de 3,3 p. 100 et des oscillations de 0,35 à 3,7 de part et d'autre du titre véritable. Ces observations sont confirmées par Kayser.

Toel, au contraire, a trouvé le procédé de Huss parfaitement justifié. D'après ce chimiste, il est essentiel d'opérer sur des proportions rigoureusement exactes d'eau et de salpêtre : pour cela, on place le salpêtre préalablement séché dans un vase taré, avec la quantité d'eau prescrite et un thermomètre plongeant dans la dissolution ; on chauffe le tout au bain-marie jusqu'à 45° à 50° R., en remplaçant l'eau évaporée ; on filtre alors la dissolution, pour que la poussière et les impuretés ne gênent pas la précipitation des cristaux, et l'on fait servir à l'épreuve la première moitié du liquide filtré.

II. DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE.

a) Procédé Gay-Lussac.

Pour remédier aux inconvénients du procédé de Riffault, Gay-Lussac a cherché à doser l'acide nitrique alcalimétriquement, après l'avoir transformé en acide carbonique. Il a proposé, à cet effet, de calciner 1 partie de salpêtre avec $\frac{1}{2}$ de charbon et 4 de sel marin, de dissoudre la masse dans l'eau, de filtrer et doser volumétriquement l'acide carbonique au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique étendu. On peut reprocher à cette méthode, comme le remarque Werther, de doser en bloc tous les nitrates, sans distinguer spécialement le salpêtre.

On peut en dire autant du procédé proposé par Mayer dans sa

Chimie militaire, et qui consiste à faire fondre ensemble 100 parties de salpêtre brut avec 80 de soufre et 400 de sel marin, pour transformer les nitrates en sulfates ; à 115 parties de sulfate de baryte, résultant de l'analyse, correspondent 100 parties de salpêtre pur contenues dans l'échantillon.

Le procédé de Gay-Lussac donne encore lieu à une critique : d'après Abel et Bloxam, il reste toujours un peu de salpêtre non décomposé, et il se forme en revanche une quantité quelquefois notable de cyanure de potassium qui, pendant la calcination, se transforme en cyanate de potasse et donne ensuite naissance à des produits ammoniacaux qui se dissolvent. Ces chimistes ont proposé, pour détruire le cyanate, de refondre la masse avec 1,2 partie de chlorate de potasse. Dans une communication ultérieure, ils annoncent qu'on obtient de bons résultats en faisant déflagrer dans une capsule de platine, à la température rouge modérée, 20 parties de salpêtre avec 5 de graphite très-fin calciné d'après le procédé de Brodie, et 80 de sel marin ; dans ces conditions, il ne doit pas se former de cyanure, et la nouvelle calcination avec du chlorate de potasse ne devient nécessaire que pour les salpêtres contenant des sulfates. Si le graphite renfermait du sulfure de fer, on l'en débarrasserait en le traitant par des acides. Quant au chlorate de potasse, on a soin de le répandre à la surface de la matière, après avoir éloigné la capsule du fourneau, et de chauffer à la lampe aussi longtemps qu'on aperçoit un dégagement gazeux. — Cette méthode est très-exacte, mais ne peut s'appliquer qu'à un salpêtre ne contenant pas d'autres nitrates.

b) Procédé Persoz.

La méthode de Persoz présente le même inconvénient. Elle consiste à fondre le salpêtre à essayer, dont on pèse 2 à 3^{gr} après refroidissement ; on les met dans une assez grande capsule de platine, et l'on ajoute un poids double de bichromate de potasse préalablement fondu et pulvérisé. On repèse et chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre, tant qu'il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses. On pèse après refroidissement, et la perte de poids indique la quantité d'acide nitrique éliminée. — Si le salpêtre contient de la potasse et de la soude, on trouve un poids trop fort en transformant par le calcul l'acide obtenu en nitrate de potasse, et, au contraire, un poids trop faible en le transformant en nitrate de soude : on peut

en déduire les proportions des deux sels existant dans le salpêtre brut. Mais cette conclusion n'est admissible que si le nitrate de soude est en assez grande quantité, et si la matière ne contient pas d'autres sels étrangers (*).

c) Procédé Reich.

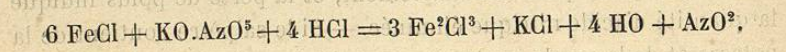
D'après Reich, on place le salpêtre préalablement fondu et pesé dans une capsule de platine avec 4 à 6 fois son poids de quartz pulvérisé, et l'on chauffe jusqu'à la température du rouge faible. L'acide nitrique est ainsi chassé et remplacé par la silice, tandis que les sulfates et les chlorures n'éprouvent aucune décomposition. L'épreuve se termine comme dans le cas précédent. — Dans ce procédé, toutes les pertes de poids sont portées au compte de l'acide nitrique; l'échantillon ne doit donc contenir ni composés organiques ou ammoniacaux, ni sels étrangers dont les acides peuvent être en partie déplacés par la silice. En outre, il est difficile de ne pas dépasser la température du rouge faible, et l'on s'expose ainsi à volatiliser du chlorure de sodium en même temps que de l'acide azotique.

d) Procédé Gossart.

La méthode de Gossart repose sur le principe déjà utilisé par Gay-Lussac pour la chlorométrie et l'épreuve des manganèses. Le salpêtre à essayer est mélangé à de l'acide sulfurique et traité par une solution titrée de sulfate de protoxyde de fer, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur chauffée produise un précipité bleu dans une dissolution de cyanoferrure de potassium. De la quantité de réactif employée résulte celle de l'acide nitrique contenu dans la liqueur.

e) Procédé Pelouze.

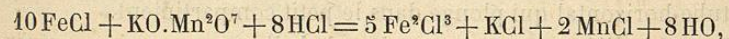
Pelouze a perfectionné le procédé Gossart en réduisant l'acide nitrique par un poids déterminé de protochlorure de fer en présence de l'acide chlorhydrique, et dosant le chlorure non décomposé par le permanganate de potasse. La formule de la réaction est la suivante :



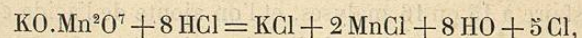
(*) Pour le dosage de la soude, cf. p. 114 sqq.

On attaque 2^{es} de fil de fer par 80 à 100^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, dans un ballon de 150^{cc} fermé par un bouchon que traverse un tube effilé, et l'on chauffe doucement. Dès que la dissolution est terminée, on y jette 1^{er},2 du salpêtre à essayer, replace rapidement le bouchon et fait bouillir. Quand la liqueur s'est éclaircie et a passé du brun au jaune clair, ce qui arrive au bout de 5 à 6 minutes, on la verse dans un vase un peu plus grand, on lave le ballon à l'eau distillée et l'on étend le tout jusqu'au volume de 4^l. On ajoute alors une solution titrée de permanganate de potasse contenue dans une burette graduée, en agitant continuellement le liquide, jusqu'à ce qu'une goutte en excès produise une coloration rose. La quantité de permanganate employée indique la proportion de fer non oxydé par le nitrate; si on la retranche des 2^{es} primitivement introduits, on en déduit facilement le titre en salpêtre pur, sachant que 1^{er} de fer correspond à 0^{er},608 de salpêtre.

Cette méthode, qui demande beaucoup de temps, ne donne pas des résultats absolument rigoureux. Pelouze a reconnu qu'un même fil de fer contient des proportions de charbon assez variables, pouvant conduire à une erreur de 0,5 p. 100 sur le taux du salpêtre. Si le feu est trop vif, il peut arriver qu'une portion de l'acide nitrique soit éliminée avant d'avoir agi sur le chlorure. Si le bioxyde d'azote n'est pas entièrement chassé de la liqueur, ce qui est surtout à craindre pour les dissolutions très-étendues, il se transformera plus tard en acide azoteux, et la quantité de permanganate réduit sera supérieure à celle qui correspond au chlorure non oxydé. Enfin, comme l'ont démontré Löwenthal et Lenssen, quand on veut titrer par le permanganate une solution ferrique contenant de l'acide chlorhydrique, à côté de la réaction principale :



se produit toujours la réaction accessoire :



c'est-à-dire qu'on obtient du chlore libre, lequel disparaît en partie avant d'avoir agi sur le fer, et l'action oxydante de la portion correspondante du permanganate se trouve perdue. — Pour ces divers motifs, Abel et Bloxam trouvèrent, dans l'application du procédé, des résultats très-variables. — Fresenius conseille de faire trois ou quatre dosages successifs dans une même liqueur, où l'on ajoute