

éléments à doser est l'humidité. C'est là une erreur de fait : l'eau absorbée mécaniquement par la poudre n'en est pas un élément constitutif, puisque la proportion de cette eau dépend essentiellement des conditions atmosphériques auxquelles la poudre se sera trouvée soumise avant l'essai. La détermination de l'humidité se rattacherait donc plutôt aux propriétés purement physiques, et cela d'autant mieux que la poudre perfectionnée est, en général, séchée aussi complètement que possible.

Au surplus, si l'on considérait cette détermination comme faisant partie de l'analyse chimique, les résultats de celle-ci apparaîtraient sous un point de vue tout différent. Ainsi, lorsqu'on dit qu'une poudre se compose de 75 parties de salpêtre pour 10 de soufre et 15 de charbon, cela ne signifie pas seulement que ces trois corps sont entre eux dans les rapports de 75 à 10 et à 15, mais encore que la somme des trois nombres donne le poids total 100 de matière. Si l'on fait entrer l'humidité en ligne de compte, la question ne se présente plus de même, et il peut arriver notamment, surtout si l'on opère sur de petites quantités de poudre et pour un taux assez fort d'humidité, que l'on trouve une proportion de salpêtre trop faible de 1 p. 100.

Il faut donc toujours opérer sur de la poudre préalablement séchée.

II. PROCÉDÉS DE DOSAGE.

Pour effectuer cette dessiccation et déterminer le taux p. 100 d'humidité, on peut introduire un poids connu de poudre soit sous le récipient de la machine pneumatique, soit dans un siccateur au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. On peut aussi faire traverser la poudre par un courant d'air sec, froid ou chaud; nous insisterons sur ce dernier mode d'opérer.

a) Par un courant d'air sec et froid (Linck).

On prend un tube de verre *a* (fig. 43), ayant 0^m,009 de diamètre intérieur et 0^m,14 de longueur, étiré sur un tiers de sa longueur en une pointe de 0^m,002 de diamètre; au point de raccordement et sur une étendue de 0^m,015, se trouve un bouchon d'asbeste calciné, pouvant jouer librement à l'intérieur du tube.

Le tube, préalablement séché, est pesé et rempli de poudre pulvérisée (2 à 3^{es}); puis on y fait passer, pendant 10^h environ, un courant

d'air parfaitement sec à la température ordinaire, jusqu'à ce que deux pesées consécutives n'accusent plus aucune perte de poids.

b) Par un courant d'air sec et chaud (Werther).

On place la poudre dans un tube de verre pesé, ayant environ 0^m,026 de diamètre sur 0^m,078 de longueur, aux extrémités duquel ont été soufflés deux fins tubes de verre. L'appareil étant plongé dans un bain-marie, on met l'une des extrémités en relation avec un tube à chlorure de calcium, l'autre avec une machine pneumatique ou un aspirateur, et l'on porte l'eau à l'ébullition. On manœuvre alors la machine pneumatique ou l'aspirateur de manière à faire passer un courant d'air sec à travers le tube, jusqu'au moment où l'on n'aperçoit plus de dépôt liquide dans la partie reliée à l'appareil d'aspiration. On enlève alors le tube, on le fait sécher avec soin, on le ferme avec deux bouchons de liège préalablement pesés, et on laisse refroidir; on enlève un instant l'un des bouchons, pour que l'air pénètre dans le tube, on le replace aussitôt et l'on pèse l'appareil. On répète l'opération jusqu'à ce qu'on ne constate plus aucune différence de poids.

Il résulte de l'ensemble de ces dispositions que la poudre, une fois débarrassée de son humidité, ne peut plus absorber de nouvelles quantités de vapeur d'eau : le procédé est donc excellent, à part la difficulté d'introduction de la poudre dans le tube. Toutefois, il faut observer que la température de 100° nécessaire pour porter l'eau du bain à l'ébullition produit une vaporisation partielle du soufre, inconvénient que l'on peut éviter en ne chauffant qu'à la température de 60° : il serait donc préférable, à ce point de vue, d'introduire le tube dans une petite étuve à air chauffée à 60°.

§ II.

DÉTERMINATION ISOLÉE DES ÉLÉMENTS.

I. DOSAGE DU SALPÊTRE.

a) Procédé du lessivage.

Le procédé usuel consiste à placer sur un filtre humide un poids connu de poudre (de 2 à 5^{es}), et à lessiver complètement le

salpêtre en y versant à plusieurs reprises de petites quantités d'eau bouillante. On reçoit les premières parties de la dissolution dans une petite capsule de platine tarée, et les eaux de lavage dans un verre à précipité. On évapore avec précaution le liquide de la capsule, en y ajoutant de temps en temps des eaux de lavage, et l'on chauffe le salpêtre obtenu jusqu'à 280°.

Werther reçoit la lessive de salpêtre et les eaux de lavage dans une grande capsule de platine; il évapore à sec et introduit le résidu, au moyen d'une spatule, dans une petite capsule de platine tarée qu'il ferme par un couvercle, place dans la grande capsule et chauffe jusqu'à 280°.

Dans cette méthode, il est à peu près impossible d'éviter le passage de particules fines de charbon à travers le filtre, à cause de l'emploi de l'eau bouillante qui agrandit les pores du papier, et le salpêtre obtenu présente une coloration brune plus ou moins prononcée. Aussi, dans ce cas, ne serait-il pas prudent de le faire fondre: à la température de 350°, il se produirait, en effet, une décomposition de petites quantités de nitrate, et le salpêtre redissous dans l'eau posséderait une réaction légèrement alcaline.

b) Procédé de Marchand.

Marchand cherchait à déterminer la teneur de la poudre en potasse, en la traitant dans un creuset de platine par un excès d'acide sulfurique, la température étant maintenue au-dessous de 200°. Au bout de quelques heures, tout le nitrate était décomposé: on évaporait à sec et l'on calcinait, pour transformer en sel neutre le sulfate acide de potasse; 100 parties de sulfate de potasse correspondent à 116 de salpêtre.

Ce procédé n'est pas à recommander, car la matière entre presque inévitablement en déflagration, quand même tout le salpêtre paraîtrait décomposé.

c) Dosage volumétrique de l'azote.

La méthode qui consiste à doser volumétriquement l'azote contenu dans la poudre présente des garanties beaucoup plus sérieuses. On procède identiquement comme pour le dosage de l'azote dans les combinaisons organiques (*).

(*) Fresenius, *Analyse quantitative*, p. 597 sqq. et 624.

d) Dosage de l'acide azotique.

On peut aussi doser directement l'acide azotique par différents procédés, et spécialement par la méthode Schloësing, qui paraît donner les meilleurs résultats (*).

e) Procédé de Becker.

Pour déterminer rapidement la teneur en salpêtre, Becker a proposé une méthode fondée sur la détermination du poids spécifique de la dissolution nitrée. On dissout 400^{rs} de poudre dans 500^{rs} d'eau distillée bouillante, dont la densité a été préalablement déterminée; on fait refroidir exactement jusqu'à 14° R. et l'on remplace l'eau évaporée. La dissolution est filtrée, et l'on y plonge un aréomètre construit de telle sorte que chaque division corresponde à un taux de 0,5 p. 100 de salpêtre: il suffit alors, pour avoir le taux final, de prendre la moitié du chiffre indiqué par l'aréomètre.

Divers essais de ce procédé, exécutés par Marchand, n'ont pas donné de bons résultats, à cause de l'influence prépondérante de la température et aussi parce que les variations du poids spécifique de la dissolution, correspondant même à une différence de 2 p. 100 dans le taux de salpêtre, sont si faibles qu'il est impossible de les déterminer avec quelque précision.

f) Procédé d'Uchatius.

Ce procédé repose sur le même principe. On introduit dans un flacon 20^{rs} de poudre et environ 50^{rs} de limaille de plomb, on ajoute 200^{rs} d'eau de source au moyen d'une pipette jaugée, on ferme avec un bouchon de liège et l'on agite pendant 8 minutes. On filtre, et l'on porte 172^{rs} de la solution filtrée, placée dans un verre à précipité, à la température normale correspondant à l'eau employée. On y plonge alors un flotteur en verre, construit de façon à affleurer exactement la surface pour un taux de 75 p. 100 de salpêtre contenu dans la poudre, tandis qu'il suffit d'étendre la dissolution de 4 à 5 gouttes d'eau pour le faire tomber au fond. Suivant donc que le taux sera inférieur ou supérieur à 75 p. 100, on ajoutera, au moyen d'une pipette graduée, quelques gouttes d'une liqueur d'épreuve plus ou moins dense, jusqu'à ce qu'on obtienne l'affleurement exact du flotteur.—

(*) Fresenius, *loc. cit.*, p. 438 sqq.

Il faut, à chaque opération, déterminer la température normale à laquelle le flotteur et une dissolution de 15^{gr} de salpêtre dans 200^{gr} de l'eau employée auront le même poids spécifique.

On prépare la liqueur d'épreuve la plus concentrée en dissolvant 20^{gr} de salpêtre dans 200^{gr} d'eau; une division de la pipette, contenant 7^{gr},017 de la liqueur, doit renfermer 0^{gr},160 de salpêtre pur et 6^{gr},857 d'une dissolution semblable à celle qu'on obtiendrait en traitant 20^{gr} d'une poudre normale à 75 p. 100 de salpêtre par 200^{gr} d'eau. Chaque division de la pipette que l'on ajoute montre que la poudre soumise à l'épreuve contient 1 p. 100 de salpêtre en moins que la poudre normale. — La liqueur la moins concentrée se prépare en dissolvant 10^{gr},184 de salpêtre dans 200^{gr} d'eau. Chaque division ajoutée indique un excès de 1 p. 100 sur le taux normal de 75 p. 100.

g) Procédé suédois.

En Suède, d'après une ordonnance de 1831, on arrose 15^{gr} de poudre avec 625^{gr} d'eau distillée; on arrose de même 3 échantillons de salpêtre pur, dont les poids sont respectivement de 70, 75 et 80 p. 100 du poids de la poudre, avec des quantités d'eau égales; puis on détermine les surcharges nécessaires pour immerger dans ces dissolutions une boule de verre creuse jusqu'à un trait de repère marqué sur la tige mince qui la surmonte. Les différences des poids ajoutés pour les 3 dissolutions nitrées indiquent la surcharge correspondant à 1 p. 100 de salpêtre, et l'on peut déduire de ceux que l'on ajoute à la dissolution soumise à l'épreuve le taux cherché du salpêtre.

Le gouvernement suédois recevant en partie la poudre de l'industrie privée, on détermine en même temps le taux de sel marin. A cet effet, on traite par l'azotate d'argent la dissolution filtrée obtenue avec 50^{gr} de poudre: le chlorure d'argent précipité est séché et pesé. Le poids obtenu, multiplié par 410, donne la quantité de sel marin contenue dans 50^{gr} de poudre: le produit ne doit pas dépasser 15^{gr}, ce qui correspond à $\frac{3}{10000}$ d'impuretés dans le salpêtre employé.

II. DOSAGE DU SOUFRE.

On peut doser directement le soufre libre, mais il est préférable de le transformer préalablement en acide sulfurique et de doser le sulfate produit.

A. A l'état de soufre libre.

a) Procédé de Berzélius.

Après avoir enlevé le salpêtre par dissolution, on fait sécher le mélange de soufre et de charbon sur le filtre, on le pèse et on l'introduit dans l'une des deux boules d'un tube à boules. On y fait passer un courant d'hydrogène sec, en chauffant jusqu'à ce que tout le soufre ait distillé dans la seconde boule. Après refroidissement dans une atmosphère d'hydrogène, on sépare les deux boules par un trait de lime, on les pèse séparément avec leur contenu, on les en débarrasse, on repèse, et l'on en déduit les proportions relatives des deux substances. Comme le courant d'hydrogène emporte toujours un peu de soufre, Wöhler a proposé de remplacer la seconde boule vide par un long tube rempli d'un poids connu de tournure de cuivre, qu'on chauffe fortement et qui fixe le soufre volatilisé.

Un des inconvénients de cette méthode, commun à toutes celles où l'on pèse le mélange de soufre et de charbon après avoir lessivé le salpêtre, résulte de l'extrême difficulté que l'on éprouve à déterminer exactement le poids des substances introduites dans le tube à boules: à un état pareil de division, le charbon est, en effet, très-hygroscopique et condense toujours des quantités d'eau sensibles. Pour échapper à cette cause d'erreur, Marchand place le mélange dans un creuset de platine muni d'un couvercle fermant bien, et il laisse séjourner le creuset dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que plusieurs pesées consécutives n'accusent plus de perte de poids. Le mélange une fois séché, il en introduit le plus possible dans un tube à boules pesé, puis il pèse ce qui reste sur le filtre après dessiccation dans le vide. De cette manière, on élimine à peu près complètement l'influence de l'air atmosphérique, mais on néglige une circonstance spéciale qui peut fausser absolument les résultats: quand on lessive le salpêtre, le charbon grimpe après le filtre, tandis que le soufre, en vertu de sa forte densité, tombe au fond et remplit la pointe du filtre; si donc on ne fait pas un mélange intime avant l'introduction dans le tube, ce qui pourrait produire une perte de charbon à l'état de poussière, on opérera sur une matière ayant une composition différente de celle du résidu primitif.

Une autre cause d'erreur du procédé de Berzélius consiste en ce

que le soufre ne peut être complètement séparé du charbon, comme l'a démontré Proust. Ce chimiste suppose, sans raisons suffisantes, qu'il se forme un hyposulfite particulier; peut-être, comme le croit Marchand, le soufre se combine-t-il avec le potassium contenu dans les cendres du charbon. Il est infiniment plus probable que le soufre s'unit aux particules métalliques que renferme la poudre, surtout quand les matières premières ont été triturées dans des tonnes avec des gobilles de bronze, qui, nous l'avons vu, s'usent avec une assez grande rapidité.

b) Procédé du sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone dissout le soufre et laisse intacts le salpêtre et le charbon. On verse la poudre pulvérisée sur un filtre amorcé à l'alcool et placé dans un petit entonnoir à bords rodés avec plaque également rodée, on ajoute du sulfure de carbone, on bouche l'extrémité inférieure de l'entonnoir avec un bouchon de liège, on place le couvercle et on laisse digérer pendant 2^h; on débouche alors l'entonnoir pour laisser écouler le liquide chargé de soufre, on ajoute du sulfure, on laisse digérer, on débouche de nouveau, et l'on recommence l'opération jusqu'à ce que quelques gouttes de la liqueur, évaporées sur une lame de platine, ne laissent plus de résidu. On dose le soufre recueilli comme il sera dit dans la description du procédé de Linck (p. 441).

Cette méthode, autrefois la seule employée en France, est aujourd'hui à peu près abandonnée pour les raisons suivantes: le sulfure de carbone est un réactif coûteux; de plus, il grimpe contre les parois de l'entonnoir et tend à passer par dessus les bords. Enfin, l'épuisement complet de la matière est très-difficile, parce que la poudre renferme toujours, en petite quantité, une variété de soufre insoluble dans le réactif (p. 419).

B. A l'état de sulfate.

a) Procédé de Hermbstädt.

Un des plus anciens procédés de transformation du soufre en acide sulfurique est dû à Hermbstädt. Il consiste à mélanger la poudre pulvérisée avec son poids de salpêtre pur, à faire fondre un poids double de salpêtre dans un creuset de platine et à y jeter par

petites portions le mélange de salpêtre et de poudre. La déflagration terminée, le résidu est repris par l'eau et neutralisé par l'acide nitrique: on précipite alors l'acide sulfurique par le nitrate de baryte. Le poids du sulfate de baryte obtenu est proportionnel au poids de soufre contenu dans la poudre.

Il est difficile, dans cette méthode, d'éviter des pertes de matière résultant des projections que la poudre provoque en tombant sur le salpêtre fondu.

b) Procédé de Gay-Lussac.

Gay-Lussac mélange 5^{gr} de poudre avec le même poids de carbonate de potasse pur; il y ajoute 5^{gr} de salpêtre et 20^{gr} de sel marin exempts de sulfates. Le tout ayant été broyé dans un mortier, il le chauffe d'une manière progressive dans un creuset de platine jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche. Il la reprend par l'eau, acidifie avec de l'acide chlorhydrique et précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, ou traite la liqueur acidifiée par une solution titrée de chlorure de baryum, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble; on sait que 152,63 parties de chlorure de baryum cristallisé correspondent à 20 parties de soufre.

Cette méthode est une des meilleures: si l'on a soin d'opérer un mélange intime de toutes les substances et de ne pas trop forcer le feu, on est sûr de retrouver dans le résidu à très-peu près tout le soufre de la poudre.

c) Procédé de Löwig.

Si l'on veut combiner à proportion l'acide sulfurique formé avec le baryum, on broie 1 partie de poudre avec 12 parties d'un mélange contenant 1 partie d'azotate de baryte pour 3 de carbonate, et l'on introduit le tout dans un tube à analyse, où l'on ajoute une colonne de 0^m,08 à 0^m,09 du mélange des sels de baryte. On chauffe le tube dans un four à combustion; la masse suinte, sans fondre, de sorte qu'on peut facilement la recueillir après refroidissement. On la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, et l'on recueille sur un filtre le sulfate de baryte formé.

d) Procédé de Millon.

D'après Millon, on introduit dans un ballon 3^{gr} de poudre séchée, avec 33^{gr} d'acide nitrique pur concentré et 6^{gr} de chlorate de potasse