

Le corps ainsi préparé est très-pyrophorique. La plus petite quantité projetée dans l'air y brûle avec un éclat extraordinaire. Cette combustibilité est telle qu'on pourrait être tenté de l'attribuer à du potassium disséminé dans la masse charbonneuse; mais le pyrophore traité par l'eau ne dégage pas d'hydrogène, ce qui prouve qu'il ne contient pas de potassium libre. On doit le considérer comme un mélange intime de polysulfure et de monosulfure de potassium, et de charbon; sa grande combustibilité est due à la température élevée que produit le sulfure de potassium en s'oxydant à l'air; de plus, la masse, qui est légère et poreuse, condense de l'air; sa température s'élève bientôt assez pour que le charbon très-divisé qu'elle renferme s'enflamme avec vivacité; le seul gaz qui se produise dans cette combustion est l'acide carbonique; le sulfure de potassium absorbe l'oxygène et régénère du sulfate de potasse.

*Pyrophore de Homberg.*

On obtient encore une substance pyrophorique en calcinant 75 grammes d'alun de potasse desséché avec 4 grammes de noir de fumée ou avec un excès de sucre, d'amidon, etc. Ce pyrophore est loin d'être aussi combustible que le précédent. On doit le considérer comme formé de sulfure de potassium, d'alumine et de charbon. Il produit en brûlant non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'acide sulfureux, dont la formation est facile à expliquer, puisque, à une température élevée, l'alumine ne peut s'unir à l'acide sulfurique; l'acide sulfurique libre est donc décomposé par le charbon et donne de l'acide sulfureux.

Azotate de potasse.  $AzO^3, KO$ .

Équiv. = 101,11.

**Propriétés.** — L'azotate de potasse, également connu sous les noms de *nitre*, *sel de nitre*, *salpêtre*, *nitrate de potasse*, est incolore, inodore, d'une saveur d'abord fraîche, mais bientôt piquante et amère; ses cristaux sont très-friables. Lorsqu'on les conserve quelque temps dans la main, ils se brisent en faisant entendre un léger bruit.

L'azotate de potasse est toujours anhydre, même lorsqu'il cristallise à de basses températures; mais ses cristaux retiennent ordinairement une petite quantité d'eau interposée. Sa densité est 1,933. Il cristallise en longs prismes droits à base rhombe, qui sont souvent cannelés.

Le nitre est inaltérable dans les circonstances atmosphériques ordinaires; il ne devient déliquescent que dans un air presque saturé d'humidité.

Il entre en fusion vers 350°, et donne par le refroidissement

une masse blanche, opaque, à cassure vitreuse, connue autrefois sous le nom de *crystal minéral*. Cette masse se pulvérise plus facilement que les cristaux de nitre, qui possèdent toujours une certaine élasticité.

L'azotate de potasse chauffé au rouge vif se change d'abord en azotite de potasse, et perd le tiers de son oxygène:  $AzO^3, KO = O^2 + AzO^3, KO$ . À une température blanche, l'azotite dégage de l'azote et une nouvelle quantité d'oxygène, et laisse un résidu formé de potasse anhydre et de peroxyde de potassium. Cette décomposition ne peut être utilisée pour préparer la potasse caustique, parce que tous les vases dans lesquels on calcine le nitre se trouvent attaqués.

L'azotate de potasse est à peine soluble dans l'alcool à 90 centièmes, et tout à fait insoluble dans l'alcool absolu. Sa solubilité dans l'eau augmente rapidement avec la température:

100 parties d'eau à 0°	dissolvent	13,3	de nitre.
—	à 24,0	—	38,4
—	à 50,7	—	97,7
—	à 79,7	—	169,7
—	à 97,7	—	236,0

(Gay-Lussac.)

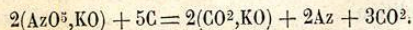
Une solution de nitre, saturée à la température de son ébullition, contient, pour 100 parties, 335 parties de ce sel, et bout à 115°,9 (M. Lepage).

La solubilité du nitre, qui croît très-vite avec la température, permet de le purifier avec la plus grande facilité et de le débarrasser par cristallisation des sels étrangers qu'il peut contenir.

L'azotate de potasse est un oxydant énergique par suite de la facilité avec laquelle il cède son oxygène.

Sur des charbons ardents, il fuse en activant leur combustion.

Un mélange de nitre et de charbon brûle avec vivacité quand on le chauffe, ou qu'on le touche avec un corps incandescent. Le charbon se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique; une partie de cet acide carbonique se dégage; le reste s'unit à la potasse; l'azote devient libre.



Lorsqu'on chauffe le nitre avec une quantité de charbon plus considérable que celle exprimée par la formule précédente, l'acide carbonique et l'azote sont mêlés d'oxyde de carbone; le volume de gaz provenant de la combustion augmente, mais en même temps la température produite au moment de la combustion diminue.

Le soufre réagit aussi sur l'azotate de potasse sous l'influence

d'une température élevée :  $AzO^3, KO + 2S = SO^3, KO + SO^2 + Az$ .

Cette réaction se fait toujours avec un vif dégagement de chaleur. Si l'azotate de potasse est en excès, le soufre se transforme entièrement en acide sulfurique, qui reste combiné avec la potasse.

On donne le nom de *poudre détonante* à un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre. Lorsqu'on chauffe lentement quelques grammes de cette poudre dans une cuiller à projection, la masse entre d'abord en fusion et détone bientôt avec violence : la détonation est due à un dégagement instantané de gaz.

Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de nitre, 1 de soufre et 1 de sciure de bois ; il a la propriété de déterminer la fusion de différents métaux. Il agit ainsi, non-seulement à cause du dégagement de chaleur résultant de l'action réciproque des corps qu'il contient, mais encore parce qu'une partie du soufre s'unit directement aux métaux, et forme avec eux des sulfures fusibles.

Les acides plus fixes que l'acide azotique décomposent le nitre sous l'influence de la chaleur, et mettent l'acide azotique en liberté.

L'argile elle-même peut opérer cette décomposition. Pendant longtemps on a préparé l'acide nitrique en décomposant le nitre par l'argile.

**État naturel du nitre.** — Le nitre se trouve tout formé dans la nature ; on le rencontre principalement en Égypte, et dans l'Inde. Dans ces pays, le salpêtre vient s'effleurir à la surface du sol pendant la période de sécheresse qui suit la saison des pluies : on le ramasse avec de longs balais que l'on nomme *houssoirs* ; de là le nom de *salpêtre de houssage* que l'on donne à cette espèce de salpêtre.

On cite en France quelques localités qui produisent du nitre : ainsi, dans le département de Seine-et-Oise, à la Roche-Guyon, on trouve des efflorescences qui sont assez riches en salpêtre.

Ce sel vient cristalliser à la surface des murs des vieux bâtiments, et surtout des étables ; aussi le retire-t-on souvent des plâtras de démolition.

Quoique la France ne possède pas de dépôts riches en salpêtre, elle peut cependant en fournir une grande quantité ; aussi, au moment des guerres les plus actives, la production annuelle du salpêtre en France a-t-elle été de 1,900,000 kilogrammes : Paris en fournissait les 7/20, la Touraine les 2/20, toutes les autres provinces les 10/20, et les nitrières artificielles 1/20.

**Extraction du nitre.** — On peut obtenir le nitre :

1° En transformant l'azotate de soude en azotate de potasse.

C'est là le procédé dont on fait usage aujourd'hui en France.

Pour préparer le nitre par cette méthode, on fait réagir le chlorure de potassium sur l'azotate de soude, qui nous vient du Pérou. Les deux sels sont dissous dans l'eau bouillante ; le chlorure de sodium, étant le sel le moins soluble à chaud, se précipite le premier, et l'azotate de potasse reste dans la liqueur ; il s'en dépose en cristaux par le refroidissement.

Cette double décomposition ne se fait que dans une liqueur bouillante ; à une température plus basse l'azotate de soude cristalliserait le premier, et le chlorure de potassium resterait en dissolution.

2° Le salpêtre peut se former dans des *nitrières artificielles*.

On cherche à réaliser dans ces nitrières toutes les circonstances qui paraissent favorables à la production du nitre : des matières végétales et animales, des sels alcalins et calcaires s'y trouvent exposés pendant longtemps à l'air humide.

Jusqu'à présent les nitrières artificielles n'ont pas donné en France des résultats satisfaisants ; mais on les exploite avec succès en Moravie, en Suède et en Prusse.

3° En France, on retirait autrefois le nitre des matériaux salpêtrés, qui, indépendamment du nitre, contiennent des azotates de chaux et de magnésie. Les plâtras salpêtrés de Paris contiennent environ 5 pour 100 d'azotates.

La partie soluble des matériaux salpêtrés présente en général la composition suivante :

Nitre .....	52
Azotate de chaux.....	33
Azotate de magnésie.....	5
Sel marin.....	5
Autres sels.....	32
	<hr/>
	100

De plus les matériaux salpêtrés contiennent une quantité notable d'azotate d'ammoniaque (M. Kuhlmann).

L'opération qui a pour but de transformer les azotates de chaux et de magnésie en azotate de potasse, porte le nom de *saturation des liqueurs*.

Les eaux de lavage des matériaux salpêtrés, contenant des azotates de chaux et de magnésie, sont mélangées avec du carbonate de potasse, qui forme des carbonates de chaux et de magnésie insolubles et de l'azotate de potasse soluble. Dans cette réaction, l'azotate d'ammoniaque est aussi décomposé en azotate de potasse et en carbonate d'ammoniaque qui se dégage pendant la concentration des liqueurs.

Il est souvent plus économique d'employer du sulfate de po-

tasse pour décomposer les azotates de chaux et de magnésie; mais comme le sulfate de potasse n'agirait pas sur l'azotate de magnésie, à cause de la solubilité du sulfate de magnésie, on commence par transformer l'azotate de magnésie en azotate de chaux, en ajoutant dans la liqueur un lait de chaux qui précipite la magnésie. La chaux réagit également sur l'azotate d'ammoniaque, en dégage l'ammoniaque et forme de l'azotate de chaux.

On emploie aussi dans le même but des mélanges de parties égales de sulfate de soude et de chlorure de potassium. Le sulfate de soude forme d'abord du sulfate de chaux insoluble et de l'azotate de soude; ce dernier sel est alors décomposé par le chlorure de potassium, donne du chlorure de sodium qui se précipite en premier lieu, et de l'azotate de potasse qui reste dans les eaux-mères et que l'on retire par cristallisation.

*Lavage des matériaux salpêtrés.* — Pour laver facilement les matériaux salpêtrés, on commence par les concasser et on les passe à la claie: on les mélange ensuite avec des cendres ou toute autre substance contenant du carbonate de potasse destiné à opérer la *saturation des liqueurs*.

On introduit les matériaux mélangés et concassés dans des tonneaux défoncés d'un côté, reposant sur le fond qui leur reste et placés au-dessus d'une rigole nommée *recette*.

On verse une quantité d'eau qui représente en volume la moitié des substances solides; elle y séjourne dix heures; après ce temps, on la laisse écouler; les plâtras en retiennent la moitié.

Supposons que l'on arrose de 500 litres d'eau 1 mètre cube de plâtras contenant 40 kilogrammes de salpêtre; on recueille 250 litres d'eau renfermant 20 kilogrammes de salpêtre. Pour retirer les 20 kilogrammes restants, on verse 250 litres d'eau fraîche sur les matières salpêtrées; il s'écoule 250 litres d'eau contenant 10 kilogrammes de salpêtre. En continuant à ajouter successivement 250 litres d'eau fraîche, chaque opération donnera des dissolutions de plus en plus faibles, mais réduira à moitié la quantité de salpêtre retenue par les matières solides. On s'arrête lorsque cette quantité, devenue très-faible, ne peut couvrir les frais d'évaporation de l'eau employée pour la dissoudre.

Les eaux de lavage ne sont pas assez riches en salpêtre pour être soumises à l'évaporation; on les fait passer sur de nouveaux matériaux, en suivant la même marche que précédemment, et l'on n'évapore que les eaux qui contiennent 14 kilogrammes de salpêtre par hectolitre.

Ces dernières eaux doivent marquer environ 12° à l'aréomètre: on procède alors à la *cuite*.

*Cuite.* — L'évaporation des eaux salpêtrées, qui porte le nom de *cuite*, se fait dans de grandes chaudières de fonte ou de cuivre.

Les liqueurs, en se concentrant, laissent déposer du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et des matières animales; ces dépôts sont appelés *boues*. Cette concentration dégage des vapeurs ammoniacales.

*Boues.* — Les bouillons ramènent les boues de la circonférence de la chaudière au centre: aussi peut-on les enlever facilement en plaçant dans la chaudière à quelque distance du fond, un chaudron, dans lequel viennent se rendre les dépôts insolubles (*fig. 9*).

Lorsque la liqueur arrive à un certain degré de concentration, elle laisse cristalliser des chlorures de potassium et de sodium, qui ne sont pas à beaucoup près aussi solubles que le nitre dans l'eau bouillante: on enlève ces sels avec des écumeurs; le dépôt de chlorures se fait en général au moment où la liqueur marque 42° au pèse-sel; on doit pousser l'évaporation jusqu'à 45°. A ce terme on arrête l'évaporation, et l'on reconnaît qu'elle a été conduite assez loin, quand une goutte de la dissolution se solidifie lorsqu'on la met sur un corps froid. La liqueur est alors portée au cristalliseur, et, au moment où elle cristallise, on l'agite avec des râtaux de bois.

On obtient ainsi du salpêtre brut cristallisé en petites aiguilles, qui porte le nom de salpêtre de *première cuite*. Il contient environ 25 centièmes de corps étrangers; on le purifie en le soumettant à l'opération du *raffinage*.

*Raffinage du salpêtre.* — Pour raffiner le salpêtre, on dissout à chaud le sel brut dans son poids d'eau; on clarifie la liqueur avec du sang de bœuf, qui forme des écumes que l'on enlève avec soin, et l'on fait cristalliser. Cette opération donne le salpêtre de *seconde cuite*.

Ce salpêtre n'est pas encore assez pur pour la fabrication de la

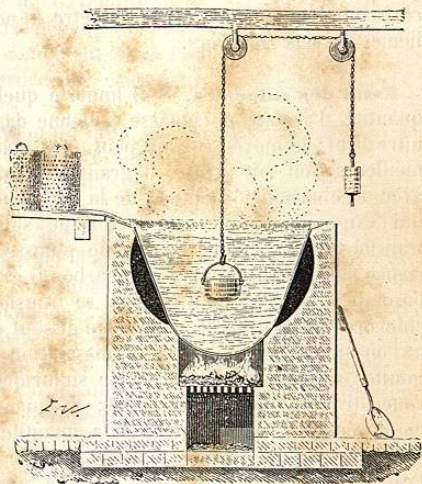


Fig. 9.

poudre; on doit le soumettre à une troisième cristallisation, qui donne le salpêtre de *troisième cuite*, le seul qui soit employé pour faire de la poudre.

Dans la cristallisation du salpêtre, on a soin d'agiter continuellement la dissolution au moment où elle cristallise, afin que le sel se dépose en petits cristaux qui se purifient plus facilement que les gros.

Pour enlever aux cristaux de salpêtre l'eau-mère chargée de sels étrangers dont ils sont imprégnés, on les traite par une eau saturée d'azotate de potasse pur, qui dissout les chlorures, les sulfates, etc., et laisse le nitre pur. Ce traitement porte le nom de *clairçage*. On amène ainsi le salpêtre à ne contenir que 2 millièmes de sels étrangers.

**Essai des salpêtres.** — Il importe quelquefois de connaître la quantité d'azotate de potasse contenue dans un poids donné de nitre brut; le moyen suivant peut être considéré comme un des meilleurs : on fait brûler 5 grammes d'azotate de potasse pur avec du charbon; on obtient de la sorte une quantité de carbonate qui exige un certain volume d'acide sulfurique faible pour se transformer en sulfate neutre de potasse. Cette première expérience faite, on brûle avec du charbon 5 grammes de nitre brut; l'azotate de potasse qu'il contient se transforme en carbonate; les chlorures ne sont point altérés. On dissout ce mélange dans l'eau, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution, colorée par quelques gouttes de tournesol, de l'acide sulfurique au même degré de concentration que le précédent; la quantité d'acide sulfurique employée est proportionnelle à la quantité de carbonate de potasse pur existant dans le mélange, et, par suite, au poids d'azotate de potasse qui se trouvait dans le nitre brut. Le dosage du nitre pur se trouve ainsi ramené à un essai alcalimétrique.

**Théorie de la nitrification.** — Nous avons dit que le nitre se trouve tout formé dans les matériaux salpêtrés. On le rencontre aussi en abondance dans certains terrains, et il existe dans plusieurs plantes, telles que la bourrache, la buglose, la pariétaire, la ciguë, le tabac, le soleil, etc.

Plusieurs chimistes se sont occupés de la théorie de la nitrification; elle laisse aujourd'hui peu d'incertitudes : nous présenterons ici celle qui s'accorde le mieux avec les observations de Gay-Lussac et celles de MM. Liebig et Kuhlmann.

On sait, d'après les expériences de Cavendish, qu'il se forme de l'acide azotique lorsqu'un mélange d'azote et d'oxygène est soumis à l'influence d'une série d'étincelles électriques en présence de l'eau ou d'un alcali. Il se produit aussi de l'acide azotique

quand on fait passer de l'ammoniaque et de l'oxygène sur de la mousse de platine chauffée au rouge sombre :  $AzH^3 + O^8 = AzO^3,3HO$ .

Nous rappellerons de plus que Th. de Saussure a démontré que, dans certains cas, des substances organiques en décomposition peuvent agir comme la mousse de platine : c'est ainsi que du fumier, introduit dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, détermine la combinaison de ces deux gaz, et forme de l'eau.

Les faits qui précèdent peuvent rendre compte des principaux modes de production du nitre.

En effet, l'expérience de Cavendish peut d'abord expliquer la formation de ce sel aux dépens de l'oxygène et de l'azote de l'air; ces deux gaz se combinent sous l'influence de l'électricité atmosphérique, en présence des carbonates alcalins et calcaires, pour former des azotates.

Mais les cas de formation du nitre en l'absence de toute substance azotée sont les plus rares, et il paraît démontré que le salpêtre prend ordinairement naissance lorsque les eaux, tenant en dissolution ou en suspension des substances animales, séjournent sur des corps divisés qui contiennent des carbonates alcalins ou calcaires. Ce fait permet d'expliquer aisément la production du nitre : l'azote qui contiennent les substances organiques se change d'abord en ammoniaque, qui, en présence de l'air et sous l'influence des corps divisés et des substances animales agissant comme la mousse de platine, est transformée en acide azotique; cet acide décompose les carbonates alcalins et calcaires, et forme des azotates de chaux et de potasse.

L'azotate d'ammoniaque, qui existe en petite quantité dans l'air, joue aussi un rôle important dans la nitrification; les deux éléments de ce sel peuvent concourir à la formation du nitre. En effet, l'azotate d'ammoniaque, en présence des carbonates calcaires et magnésiens, produit par double décomposition des azotates de chaux et de magnésie et du carbonate d'ammoniaque : la base de ce dernier sel, subissant à son tour l'action oxydante de l'air en présence des corps poreux, se trouve transformée en acide azotique, qui peut agir de nouveau sur les carbonates et former une nouvelle quantité de nitre (M. Kuhlmann).

On peut même admettre que l'oxydation directe des matières azotées produise de l'acide azotique qui se combine directement avec les bases terreuses (MM. Cloëz et P. Thenard).

On voit qu'il existe des relations incontestables entre les trois grands phénomènes naturels, savoir, la décomposition des substances organiques, la nitrification et la fertilisation des terres. En effet, toute matière organique que l'on abandonne à l'air finit par se décomposer complètement : l'azote qu'elle contient se dé-

gage à l'état de carbonate d'ammoniaque, qui, se répandant d'abord dans l'air, est continuellement ramené par les pluies à la surface de la terre. Là, une partie du carbonate d'ammoniaque agit comme engrais et se trouve absorbée par les plantes; l'autre se change en azotate d'ammoniaque, sous l'influence simultanée de l'oxygène de l'air, des corps poreux et des substances organiques en décomposition. L'azote des substances organiques peut donc se transformer tantôt en ammoniaque, tantôt en acide azotique, suivant qu'il se trouve placé sous des influences hydrogénantes ou oxygénantes.

## POUDRE A TIRER.

## COMPOSITION DE LA POUDRE.

La poudre est un mélange intime de nitre, de soufre et de charbon. On en distingue trois espèces principales : la *poudre de guerre*, la *poudre de chasse* et la *poudre de mine*.

La poudre de chasse fabriquée dans les poudreries de l'État est formée de :

Nitre.....	76,9
Charbon.....	13,5
Soufre.....	9,6
	<hr/> 100,0

La poudre de mine contient.

Nitre.....	62
Charbon.....	18
Soufre.....	20
	<hr/> 100

Le dosage des poudres de guerre est à peu près le même dans tous les pays. On conçoit qu'il n'y ait que de faibles différences dans la composition d'une matière qui, comme la poudre de guerre, doit remplir certaines conditions invariables.

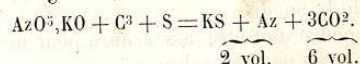
Le tableau suivant fait connaître la composition des poudres de guerre employées dans les différents pays.

	NITRE.	CHARBON.	SOUFRE.
France.....	75,00	12,50	12,50
Prusse.....			
États-Unis d'Amérique..	75,00	15,00	10,00
Angleterre.....			
Russie.....	73,78	13,59	12,63
Autriche.....	76,00	11,50	12,50
Espagne.....	76,47	10,78	12,75
Suisse (poudre ronde)...	76,00	14,00	10,00
Hollande.....	70,00	16,00	14,00
Suède.....	75,00	9,00	16,00
Chine.....	75,00	14,40	10,60

**Propriétés de la poudre.** — On sait que la poudre s'enflamme

facilement sous l'influence de la chaleur, et qu'elle développe presque instantanément un volume considérable de gaz qui agit alors comme un ressort énergique.

Il est facile de se rendre compte de l'effet dynamique de la poudre et de la grande quantité de gaz qu'elle produit; supposons en effet que l'on porte à une température élevée un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon; la formule suivante démontre que, dans cette combustion, il se forme du sulfure de potassium et une quantité de gaz considérable :



Le soufre joue dans la combustion de la poudre un double rôle : il augmente son inflammabilité, et en même temps il empêche la potasse de retenir une partie du gaz acide carbonique. Le charbon donne la puissance de projection, grâce au volume de gaz qu'il produit et à la grande quantité de chaleur que développe sa combustion.

Il serait possible d'augmenter la quantité du gaz produit, en introduisant dans la poudre assez de charbon pour transformer en oxyde de carbone tout l'acide carbonique qui doublerait alors de volume; mais on diminuerait beaucoup la chaleur produite par la détonation, et nous verrons plus loin que l'élévation de température, au moment de la combustion, exerce une grande influence sur l'effet dynamique de la poudre.

La formule  $\text{AzO}^3, \text{KO} + \text{C}^3 + \text{S}$  correspond aux nombres suivants :

Nitre.....	74,84
Charbon.....	13,32
Soufre.....	11,84

En comparant ces nombres théoriques avec les nombres donnés par la pratique, on reconnaît qu'ils se confondent presque exactement; en effet la poudre de guerre a pour composition :

Nitre.....	75,00
Charbon.....	12,50
Soufre.....	12,50

On pourrait donc considérer la poudre à tirer comme un mélange, à proportions définies, dont la combustion doit donner naissance à 1 équivalent de sulfure de potassium, à 2 volumes d'azote et 6 volumes d'acide carbonique. Mais les produits de la combustion de la poudre ne sont pas aussi simples, il se forme, outre ces trois corps, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène carboné, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium et de la vapeur d'eau.