

SECTION I.

LES MATIÈRES PREMIÈRES.

CHAPITRE I.

SALPÊTRE.

§ I.

GÉNÉRALITÉS.

I. HISTORIQUE.

Le produit que les anciens désignaient sous le nom de *nitrum* était essentiellement différent de celui que nous appelons *nitre* ou *salpêtre*. Suivant toute vraisemblance, cette expression se rapportait à un carbonate de soude naturel, et non au salpêtre proprement dit, dont les propriétés ne se trouvent mentionnées dans aucun des ouvrages que nous a laissés l'antiquité; et cependant certaines de ces propriétés, comme celle de fuser sur les charbons, sont si faciles à constater qu'elles auraient forcément attiré l'attention, si le corps qui les possède avait été connu. Ce n'est qu'au VIII^e siècle, dans les ouvrages de Geber et de Marcus Græcus, que se trouve signalé pour la première fois, sous les dénominations de *sal petræ* et *sal petrosum*, un corps dont les propriétés sont incontestablement celles du salpêtre. Les premières notions sur ce corps paraissent avoir pénétré d'Orient en Europe, en même temps que la poudre, par l'intermédiaire des Arabes (p. 7). A une époque plus rapprochée de nous, le salpêtre fut considéré comme une variété du *nitrum* des anciens, par suite d'une certaine analogie de provenance (efflorescence à la sur-

face du sol); au XIII^e siècle, Raymond Lulle le désigne sous le nom de *sal nitri*, et, au XVI^e, Agricola l'appelle *halinitrum*. C'est à partir du commencement du XVII^e siècle que le mot *nitrum* fut pris, assez improprement d'ailleurs, dans le sens qu'il a conservé jusqu'à notre époque.

On désigne aujourd'hui sous le nom de *salpêtres* les combinaisons que forme l'acide azotique avec diverses bases et dont les plus importantes, au point de vue pratique, sont les nitrates de potasse et de soude : le premier constitue le *salpêtre* proprement dit; le second prend, dans le commerce, le nom de *salpêtre du Chili*.

II. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU SALPÊTRE.

Le salpêtre est un corps blanc, qui cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces; les cristaux sont agglomérés et ne contiennent pas d'eau de cristallisation; ils ne sont pas déliquescents quand ils sont parfaitement purs.

La densité du salpêtre à 0° est de 2,1.

Le salpêtre fond à 338°, d'après Schaffgotsch, à 339°, suivant Persoz. Sa structure est alors modifiée : il devient élastique et difficile à triturer.

La température d'ébullition d'une dissolution saturée d'azotate de potasse est de 118°.

Le salpêtre fuse sur des charbons rouges; à température élevée, il se décompose en potasse, azote et oxygène. Si on le mélange avec du soufre et qu'on chauffe en vase clos, il se produit une déflagration violente à 432°; si l'on ajoute du charbon, on constitue une véritable poudre.

Le salpêtre est insoluble dans l'alcool. Il est très-soluble dans l'eau, et sa solubilité augmente rapidement avec la température, comme le montre le tableau suivant :

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

TEMPÉRATURE.	PARTIES D'EAU nécessaires pour dissoudre 1 partie de salpêtre.	PARTIES DE SALPÊTRE dissoutes à saturation dans 100 parties d'eau.	OBSERVATEURS.
0°	7,5	13,33	Bunsen et Kirchhoff.
3,2	6,21	16	Id.
10	4,0	25	Id.
16	3,9	25,64	Riffault.
48	3,45	28,65	Gay-Lussac.
	3,4		Karsten.
45	3,62	74	Longchamp.
	1,34		Gay-Lussac.
97	0,424	238	Id.
100	0,25	400	Id.

La présence du chlorure de sodium augmente sensiblement la solubilité du salpêtre dans l'eau; cette circonstance résulte sans doute d'une décomposition mutuelle des deux sels en présence. D'après Karsten, une solution saturée de chlorure de sodium peut dissoudre à 19° une plus grande quantité de salpêtre que l'eau pure. Longchamp a fait à ce sujet quelques expériences résumées dans le tableau suivant :

Parties de chlorure de sodium mélangées avec 78,37 parties d'eau à 18°	0	5	10	15	20	25	26,85
Parties de salpêtre dissoutes.	21,63	22,37	22,90	23,29	23,46	24,21	24,85
Densité des dissolutions.	1,1510	1,1871	1,2212	1,2523	1,2832	1,3096	1,3290

En général, les sels qui, comme les chlorures de sodium, de calcium, de magnésium, etc., n'ont aucun élément commun avec le nitrate de potasse, facilitent la dissolution de ce sel. Au contraire, ceux qui ont un élément commun avec lui, tels que le chlorure de potassium ou le nitrate de soude, diminuent sa solubilité; il est à remarquer que la dissolution dans l'eau de ce dernier genre de sels produit un refroidissement notable.

III. THÉORIE DE LA NITRIFICATION.

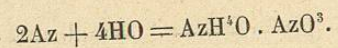
L'acide azotique et les nitrates peuvent se former, dans la nature, soit directement par l'oxydation de l'azote de l'air, soit par la décomposition de l'ammoniaque. Nous examinerons successivement ces deux modes de formation (*).

a) Par l'azote de l'air.

La présence de l'acide azotique dans l'atmosphère a été constatée depuis longtemps et par un grand nombre d'observateurs. Il pénètre dans le sol entraîné par l'eau de pluie, les grêlons, etc. En outre, Cavendish a démontré (1785) que l'étincelle électrique détermine la combinaison des gaz azote et oxygène; mais, d'après Schönbein, le produit direct de cette combinaison serait de l'acide hypoazotique AzO^4 dans une atmosphère sèche, ou de l'acide azoteux AzO^3 en présence de l'humidité ou d'une solution alcaline, ces deux acides se transformant ultérieurement en acide nitrique AzO^5 .

On admettait autrefois que l'azote se transformait directement en acide nitrique, lequel se combinait ensuite aux bases alcalines ou autres contenues dans le sol; cette explication, formulée d'abord par Mayou (1669), puis par Lemery (1675), est aujourd'hui complètement abandonnée. On doit à Schönbein une théorie de la nitrification d'après laquelle l'acide azoteux se produirait continuellement dans la nature, principalement sous forme d'azotite d'ammoniaque et par l'influence de causes générales qui s'étendent à tous les lieux. Voici les points essentiels de cette théorie.

D'après Schönbein, certains phénomènes d'oxydation ou de combustion déterminent la transformation de l'oxygène en ozone, et, sous l'influence de cet ozone, l'azote se combine avec les éléments de l'eau en vertu de la formule



Il se produit donc de l'azotite d'ammoniaque, qui peut d'ailleurs, par l'action ultérieure de l'ozone, donner un azotate. C'est ainsi que l'étincelle électrique ne donne directement que de l'ozone. De

(*) Knapp, *Chimie technologique*, t. II, p. 408 sqq.

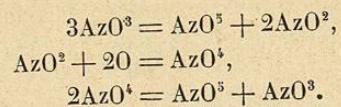
même, les fumées blanches que le phosphore émet à l'air sont surtout formées d'azotite d'ammoniaque dû à l'ozone que produit l'oxydation du phosphore. Si on laisse de l'eau s'évaporer goutte à goutte dans un vase de métal ou d'argile, chauffé à une température élevée, mais inférieure au rouge, les vapeurs condensées donnent presque toujours les réactions caractéristiques de l'acide nitreux et de l'ammoniaque; si l'on ajoute à l'eau un peu de potasse, on trouve, après une évaporation prolongée, de l'azotite de potasse dans la liqueur. En évaporant simplement de l'eau à une température comprise entre 40° et 70°, le résidu contient, au bout d'un certain temps, de l'acide azoteux. Si l'on mouille du papier buvard, de la toile, du sable pur, etc., qu'on laisse sécher ces matières à l'air, à la température ordinaire, et qu'on les reprenne ensuite par l'eau, on obtient un liquide qui bleuit l'iodure de potassium amidonné, avec une intensité d'autant plus grande que la quantité d'eau évaporée a été plus considérable, surtout si les matières employées renferment un alcali ou de la chaux. Enfin, d'après Schönbein et Böttger, l'azotite d'ammoniaque se formerait également dans la combustion du bois, de l'huile, de l'esprit-de-vin, du gaz d'éclairage exempt d'ammoniaque, etc. De même, la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène, mélangé à une petite quantité d'air, donne de l'acide nitreux, et l'on peut dans ce cas, d'après Kolb, observer la formation de vapeurs rouges d'acide hypoazotique.

Il résulte des expériences de Meissner et de Zabelin que l'acide azoteux et l'ammoniaque se forment presque toujours en même temps, mais que cette simultanéité ne se produit pas nécessairement. C'est ainsi que l'un ou l'autre de ces deux corps peut faire complètement défaut ou, au contraire, prédominer, suivant les conditions de température.

Les alcalis et les carbonates alcalins, après avoir été exposés quelque temps à l'air, donnent les réactions caractéristiques de l'acide azotique, non-seulement parce qu'ils absorbent celui qui est contenu dans l'air, mais encore, d'après Schönbein, parce que la présence de ces sels alcalins a pour résultat de rendre plus énergique l'action oxydante de l'ozone de l'air sur l'azote. En faisant passer sur du potassium ou de la potasse pure 7 000 à 8 000 litres d'air humide ozonisé par le phosphore et débarrassé préalablement de toute matière organique azotée par l'acide sulfurique, Lucca a obtenu des quantités d'azotate de potasse telles qu'il a pu faire cristalliser ce sel. De

même, Cloëz a obtenu de l'acide azotique en faisant passer pendant six mois de l'air purifié par l'acide sulfurique sur des matières poreuses; le résultat était surtout sensible avec des fragments de poteries et de la pierre ponce imbibés d'une dissolution de carbonate de potasse; on n'obtenait plus que des traces d'acide avec des mélanges de kaolin, de craie et d'argile marneuse; enfin, on n'obtenait plus rien avec l'argile et les os calcinés. Le phénomène atteignait donc son maximum d'intensité en présence des alcalis, avait encore une certaine intensité avec la chaux et ne se produisait plus lorsque ces deux genres de corps faisaient défaut.

En résumé, il se produit, en tout temps comme en tout lieu, sous l'action des forces naturelles et par l'oxydation de l'azote de l'air, de petites quantités d'acide azoteux, d'acide hypoazotique et d'azotite d'ammoniaque. L'acide azoteux se décompose, au contact de l'eau, en acide azotique et bioxyde d'azote; puis le bioxyde d'azote, au contact de l'air, se transforme en acide hypoazotique. L'acide hypoazotique, au contact de l'eau, produit de l'acide azotique et de l'acide azoteux, puis ce dernier régénère l'acide hypoazotique, et ainsi de suite. Ces diverses réactions sont représentées par les formules suivantes :



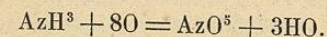
Enfin l'azotite d'ammoniaque fourni par l'atmosphère au sol, en même temps que l'acide azotique, agit par double décomposition sur les carbonates alcalins et terreux; une oxydation ultérieure transforme en azotates les azotites dus à cette décomposition. — A l'appui de sa théorie, Schönbein fait remarquer que les azotates naturels renferment presque toujours des traces d'azotites. Dans dix-neuf analyses de matières d'étables à vaches, Goppelsröder a trouvé quatorze fois des azotites à côté des azotates. On a également constaté la présence d'une petite quantité d'acide azoteux dans le salpêtre du Chili.

b) Par la décomposition de l'ammoniaque.

Quand les substances organiques complexes, les matières albuminoïdes, végétales ou animales, par exemple, se détruisent par la pu-

tréfaction, l'azote et l'hydrogène qu'elles dégagent se combinent pour former de l'ammoniaque, qui se répand dans l'atmosphère pour être de nouveau assimilée par les plantes et les animaux. Cette ammoniaque, qui se trouve ainsi partout dans la nature, est continuellement soumise à des influences oxydantes que nous allons indiquer. Le rôle des substances azotées, considérées comme source d'ammoniaque et par suite d'acide azotique, a été contesté à tort par Longchamp (1825), qui a prétendu que l'azote et l'oxygène de l'air se combinaient directement sous l'influence de l'humidité, des sels alcalins et des corps poreux; Kuhlmann n'a obtenu aucune trace d'acide nitrique, soit en faisant passer un mélange d'azote et d'oxygène dans un tube de verre sur de la mousse de platine chauffée au rouge, soit en soumettant de l'azote sec ou humide à l'action d'oxygène naissant dégagé par du peroxyde de manganèse.

La décomposition de l'ammoniaque est singulièrement facilitée par l'action simultanée de la température et d'un corps poreux. Si l'on fait passer un mélange d'ammoniaque et d'air sur de la mousse de platine chauffée à 300°, cette mousse devient rouge, et il se dégage des vapeurs d'acide hypoazotique et même d'acide azotique, si la température n'est pas trop élevée, en vertu de la formule



Si le tube de porcelaine ne contenait pas de mousse de platine, il se formerait encore de l'acide hypoazotique et un peu de bioxyde d'azote; mais la décomposition serait beaucoup moins rapide et beaucoup plus faible. On peut substituer à l'ammoniaque, dans ces expériences, des vapeurs de carbonate et de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'action de l'oxygène naissant détermine également la décomposition de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux. On peut ainsi obtenir de l'acide nitrique, soit en faisant passer du gaz ammoniac sur du peroxyde de manganèse chauffé, soit en traitant le sulfate d'ammoniaque par un mélange d'acide sulfurique avec du bichromate de potasse, ou du peroxyde de manganèse, ou encore du bioxyde de baryum, soit enfin, comme l'a fait Kuhlmann, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque et du bioxyde de plomb.

La présence des bases alcalines ou terreuses paraît favoriser l'oxydation de l'ammoniaque. En faisant passer à 100° un mélange de gaz ammoniac et d'air sur de la craie imbibée avec une dissolution de

potasse caustique, Dumas a obtenu rapidement de grandes quantités de salpêtre. — La réaction se produit de même, mais plus lentement, à la température ordinaire : si on laisse un mélange de gaz ammoniac et d'air en contact avec un lait de chaux, dans la saison d'été, on peut constater, au bout de six semaines environ, la transformation de l'ammoniaque en acide azotique. — En 1775, l'Académie des sciences créa, sur la proposition de Turgot, un prix destiné au meilleur traité sur la formation et la production du salpêtre; la Commission de l'Académie, dans son rapport sur le concours, signala les deux expériences suivantes. 1° Dans un panier percé de trous et au-dessus de sang en putréfaction, on avait placé de la craie préalablement débarrassée, par un lavage fait avec soin, de toutes ses parties solubles; au bout de quelques mois, on avait pu retirer de la craie 2,5 p. 100 d'azotate de chaux, lequel provenait évidemment de l'oxydation de l'ammoniaque produite par la décomposition du sang. 2° Du mortier, purifié par plusieurs lavages à l'eau bouillante et exposé dans une assiette à l'action de l'atmosphère d'une étable, pendant la saison d'été, ne présentait aucun changement durant les 13 premiers jours; mais, au bout de 21 jours, il renfermait une assez forte proportion d'azotites et d'azotates.

Enfin, en présence de certains corps, il se produit, à la température ordinaire, une oxydation simultanée de ces corps et de l'ammoniaque. Si l'on mouille avec de l'ammoniaque du cuivre très-divisé ou de la tournure de cuivre, il ne tarde pas à se former, sous l'action de l'air, des vapeurs blanches dans lesquelles on trouve, d'après Schönbein, de l'azotite d'ammoniaque; en même temps, le liquide prend une couleur bleue et l'on y rencontre, d'après Schönbein et Tuttle, en dehors de l'ammoniaque et de l'oxyde de cuivre, une assez grande quantité d'acide azotique. — Si l'on met dans un grand vase en verre une dissolution ammoniacale très-étendue et un morceau de phosphore qui ne soit qu'incomplètement immergé, le phosphore s'oxyde, en même temps que l'ammoniaque se transforme en acide azotique.

En résumé, l'ammoniaque fournie et fixée par les matières organiques se trouve soumise à une décomposition continuelle sous des influences diverses, dont les principales sont : l'humidité, la température, les corps poreux, la présence des bases alcalines ou terreuses et celle de l'humus en putréfaction. Ces influences se manifestent dans les conditions suivantes :

1° L'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air de l'atmosphère; en chauffant une dissolution de ce genre pour chasser l'air, Gay-Lussac a reconnu que l'air recueilli dans la dernière période de l'opération contenait 34,8 p. 100 d'oxygène. L'eau qui pénètre dans le sol et dans les matières poreuses, en y introduisant à la fois de l'ammoniaque et de l'air dissous, est donc éminemment favorable à la formation de l'acide nitrique.

2° Cette formation s'effectue très-rapidement aux températures élevées et se ralentit beaucoup dans le voisinage du point de congélation de l'eau.

3° L'influence des corps poreux s'explique par l'absorption simultanée de l'ammoniaque, de l'air et de l'eau.

4° L'acide azotique se forme de préférence en présence de la chaux caustique, des carbonates de chaux et de magnésie, et surtout des carbonates de potasse et de soude. L'ammoniaque joue ainsi un double rôle : une partie se transforme en acide nitrique qui se combine à l'autre partie non attaquée; puis l'azotate d'ammoniaque ainsi produit agit par double décomposition sur les carbonates alcalins ou autres contenus dans le sol.

5° L'humus, qui est constitué par les débris des végétaux en putréfaction et qui tend constamment à se transformer, par l'absorption de l'oxygène de l'air, en acide carbonique et en eau, doit, d'après Millon, exercer sur l'oxydation de l'ammoniaque une action analogue, quoique d'une intensité moindre, à celle du cuivre et du phosphore dans les expériences précédemment décrites.

§ II.

EXTRACTION DU SALPÊTRE BRUT.

Les matières premières qui servent à la production du salpêtre sont le plus ordinairement des terres ou des roches imprégnées d'azotates. Dans les climats tempérés, ces sels sont à bases terreuses, tandis que, dans les pays chauds, ils sont à bases alcalines. Le salpêtre, se formant sous l'influence de causes permanentes, se produit, au bout d'un certain temps, dans les parties où il a été déjà recueilli.