

a) Principe de la fabrication.

Le principe de l'opération consiste à traiter l'azotate de soude par du chlorure de potassium dans des chaudières contenant des eaux chauffées à 90°, et en quantité telle que le salpêtre formé puisse rester entièrement dissous, tandis que le sel marin, beaucoup moins soluble à chaud, se précipite. On décante la dissolution chaude dans un cristalliseur où le salpêtre se dépose par refroidissement, tandis que le sel marin, presque aussi soluble à froid qu'à chaud, reste en grande partie dissous.

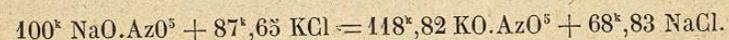
On retire donc de la fabrication trois produits distincts :

1° Du sel marin, dont l'eau de cristallisation et l'eau entraînée contiennent encore de 12 à 18 p. 100 de salpêtre, suivant le degré de concentration de la cuite et la durée de l'égouttage, et qui, après avoir été soumis à deux lavages destinés à en extraire le salpêtre, sera livré à l'industrie ;

2° Du salpêtre contenant environ 25 p. 100 d'impuretés (eau, sel marin, nitrate de soude et chlorure de potassium non décomposés), et qui sera également soumis à deux lavages avant d'être raffiné ;

3° Une solution saturée à froid de salpêtre et de chlorure de sodium, et contenant quelquefois un excès de chlorure de potassium ou de nitrate de soude.

Avec des sels purs, la formule générale de la réaction serait la suivante :



Si l'on admet que le nitrate de soude contienne 3 p. 100 d'impuretés autres que l'eau, et le chlorure de potassium de 10 à 12 p. 100, on obtiendra pratiquement, en moyenne, 110^k de salpêtre avec 84^k de sels.

b) Transformation.

La transformation des matières premières en salpêtre et en sel marin s'opère dans des chaudières plates en fer, dont la section a la forme d'un trapèze, et qui mesurent 6 à 7^m de longueur, 2 à 3^m de largeur et 0^m,63 de profondeur.

Les chaudières sont remplies le soir d'eaux salpêtrées et salées, provenant des eaux-mères de cristallisation et des eaux de lavage des sels et du salpêtre brut; on les chauffe à feu doux pendant la nuit. Le lendemain matin, on porte les eaux à 100° et verse la pre-

mière série de charges, qui se compose de 1000 à 2000^k de nitrate pour chaque chaudière, suivant les dimensions, avec une quantité de chlorure déterminée d'après son titre et la quantité de nitrate employée. On agite constamment pendant 2 heures, pour éviter la formation de croûtes au fond de la chaudière et surtout pour faciliter la dissolution du chlorure de potassium; ce sel, en effet, ne se dissout qu'à mesure que la réaction se produit. Pendant les 2 heures suivantes, on relève les sels dans des mannes en osier, que l'on fait égoutter sur le bord de la chaudière et qu'on vide ensuite dans les caisses de lavage. On procède alors à la seconde série de charges, qui comprend de 900 à 1000^k de nitrate, et l'on recommence les mêmes opérations. On décante enfin les chaudières dans les cristalliseurs, et on les alimente d'eaux froides pour le lendemain matin.

c) Cristallisation et premier lavage.

Les cristalliseurs de fabrication sont de grands vases en fer à fond incliné, présentant une grande surface et pouvant contenir chacun deux ou trois cuites; leur longueur varie de 4^m,55 à 7^m,85, leur largeur de 2^m,80 à 3^m,42, leur profondeur à un bout de 0^m,65 à 0^m,70, et leur profondeur à l'autre bout de 0^m,80 à 0^m,83. Chacun d'eux est muni d'une bonde permettant d'envoyer les eaux dans des bacs en tôle, qui reçoivent en outre les eaux de lavage des sels.

On décante les chaudières vers le soir au moyen d'une pompe mobile ou avec un chaudron et des rigoles mobiles. Le lendemain matin, on casse la croûte superficielle de salpêtre qui s'est formée, afin de faciliter le refroidissement et d'empêcher le durcissement de la matière; puis, on laisse refroidir pendant 4 jours. Le cinquième jour au matin, on enlève les eaux-mères; on casse la cuite dans la journée, et, le soir, on met en trempe pour le premier lavage, en y versant des eaux de lavage du salpêtre acheté et des eaux du second lavage du salpêtre fabriqué; le supplément de ces eaux, qu'on réduit autant que possible, est porté aux chaudières d'évaporation. Le lendemain matin, on lâche les eaux de lavage et l'on relève le salpêtre sur les bords, où on le laisse égoutter pendant 4 ou 5 heures; puis on le porte aux cristalliseurs de lavage, où il sera de nouveau lavé avant de passer au raffinage; le soir du sixième jour, le cristalliseur de transformation se trouve prêt à recevoir deux ou trois nouvelles cuites. — Sivori a proposé de supprimer le premier lavage du salpêtre de fabrication en versant dans le cristalliseur, avant la dé-

cantation, les eaux froides destinées à ce lavage. Des essais tentés dans ce sens ont donné les meilleurs résultats, au double point de vue de la pureté des produits obtenus et du mode de cristallisation du salpêtre qui, par ce procédé, ne se forme pas en couche adhérente et dure, mais en petits cristaux beaucoup plus faciles à égoutter; aussi ce mode d'opérer est-il actuellement adopté dans les raffineries de Lille et de Bordeaux.

d) Lavage des sels.

Les caisses de lavage des sels sont en bois, à double fond, et peuvent contenir chacune environ 6 000^k de sels; leurs parois antérieure et postérieure sont inclinées; leur longueur est de 3^m,55, leur hauteur de 1^m,80, leur largeur en haut de 1^m,45 et en bas de 1^m,20. Elles sont percées à leur partie inférieure de trous permettant l'écoulement des eaux, qui se rendent dans les bacs en tôle.

Les sels, sortis des chaudières et égouttés, sont versés à 100° dans les caisses, où ils se refroidissent lentement; les ouvertures inférieures, ouvertes pendant l'emplissage, sont ensuite refermées. On procède alors à un premier arrosage avec des eaux froides salées et salpêtrées à 38 ou 39° B., provenant d'arrosages précédents ou d'eaux-mères de cristallisation; on ouvre le tampon au bout d'une heure, et les eaux, réchauffées à 60° et marquant environ 45° B., vont dans les bacs en tôle où elles déposent leur salpêtre. Le lendemain matin, on fait un second arrosage à l'eau pure, à raison de 4 hectolitres par 1 000^k de sels; au bout d'une heure, on lâche les eaux, qui sont à la température de 30° et marquent 40° B. environ. On laisse égoutter pendant 4 jours, puis on vide la caisse.

e) Épreuve des eaux-mères.

Les eaux-mères de fabrication ne devraient contenir que du salpêtre et du sel marin; mais, soit par suite des erreurs de pesée ou d'analyse des matières premières, soit par le fait même des impuretés qu'apportent les eaux de lavage du salpêtre acheté, on y constate presque toujours un excès de chlorure de potassium ou de nitrate de soude. On préfère, en général, l'excès de chlorure, le nitrate étant plus difficile à éliminer dans le raffinage ultérieur du salpêtre.

On met facilement en évidence l'excès de l'un ou l'autre sel par le procédé suivant: on prend deux échantillons de 200^g d'eaux-mères qu'on verse dans deux ballons, et l'on ajoute dans l'un 10^g de chlo-

rure de potassium, dans l'autre 10^g de nitrate de soude. L'eau-mère étant saturée de salpêtre, on obtiendra des cristaux de ce sel dans le premier ou dans le second ballon, suivant que l'on aura un excès de nitrate ou de chlorure. Mais il faut tenir compte ici de l'influence qu'exerce sur la cristallisation du salpêtre la présence de certains sels étrangers, et en particulier celle du chlorure de potassium, qui détermine un dépôt notable de salpêtre. Aussi opère-t-on simultanément, et de la même manière que pour les eaux à essayer, avec des eaux saturées à froid de salpêtre et de sel marin purs. De la comparaison des quatre ballons on conclut facilement à un excès de chlorure ou de nitrate dans les eaux-mères de fabrication.

f) Épreuve des sels de cuite.

Les sels de cuite des chaudières de fabrication, soumis à deux lavages successifs, renferment toujours, outre le sel marin, un peu d'acide nitrique et de potasse. Il faut s'assurer, dans le cours même des opérations, que la proportion des matières utilisables n'est pas trop forte.

On dose l'acide nitrique à l'appareil Schlœsing (p. 94) sur 30^g d'une dissolution de 240^g du sel dans 1 litre; comme, pour le type, on opère sur 5^g d'une dissolution de 80^g de salpêtre pur dans 1 litre, il faudra diviser le titre trouvé par 18. On sait, une fois pour toutes, que le type donne un certain nombre de divisions, 92 par exemple, et l'on voit approximativement si le sel contient trop d'acide nitrique.

La potasse est rarement dosée; son titre est ordinairement plus fort que celui de l'acide, à cause de la faible solubilité du sulfate de potasse, qui reste en partie avec le sel marin.

On peut encore se régler sur le refroidissement produit par la dissolution d'un poids déterminé de sel. On sait que, si l'on dissout 50^g de divers sels dans 200^g d'eau, on observe un refroidissement de 1°,9 pour le sel marin et de 11°,4 pour le chlorure de potassium; les nitrates de potasse et de soude donnent des refroidissements intermédiaires. Si donc il reste encore des matières utilisables dans le sel à essayer, le refroidissement sera supérieur à 1°,9.

g) Autres procédés de fabrication par les chlorures.

Anthon a proposé le mode d'opération suivant. On dissout le nitrate dans son poids d'eau ou dans une quantité un peu plus grande,

et l'on ajoute le chlorure préalablement broyé, qui ne tarde pas lui-même à se trouver complètement dissous; on concentre la liqueur jusqu'à 40 ou 42° B., et l'on recueille les sels dans une capsule, ainsi que nous l'avons indiqué pour le lessivage du salpêtre (p. 42). Lorsque le liquide est arrivé à la densité convenable, on couvre la chaudière, on le laisse s'éclaircir, puis on le fait couler dans les cristallisoirs. — Les cristaux de salpêtre, retirés avec 1 p. 100 de sel marin, sont arrosés avec une quantité d'eau froide suffisante pour les imbiber entièrement; après 12 heures de contact, le liquide, saturé de salpêtre, a dissous la majeure partie du sel marin, et les cristaux ne contiennent plus que 0,25 p. 100 de ce sel. — Les sels retirés de la chaudière sont chargés dans un tonneau dont le fond, percé de trous, est recouvert d'une toile; on verse, par le haut, une dissolution froide de sel marin provenant d'une opération précédente. Quand la liqueur qui s'écoule du tonneau est froide et ne marque plus que 25° B., tout le salpêtre des sels s'y trouve contenu, et on la renvoie dans la chaudière.

Bolley a proposé de décomposer le nitrate de soude par le chlorure de baryum, qu'on peut obtenir aujourd'hui à des prix modérés. Il se forme, dans ce cas, du sel marin et l'azotate de baryte, que l'on transforme en salpêtre par l'emploi du carbonate ou du sulfate de potasse; le sulfate de baryte, qu'on obtient dans ce dernier cas, peut être utilisé pour la peinture, etc. L'emploi du sel de baryte, qui constitue une complication notable, a pour but d'élever le rendement en salpêtre; toutefois, même avec ce procédé, il reste encore 11 à 12 p. 100 de ce sel dans les eaux-mères.

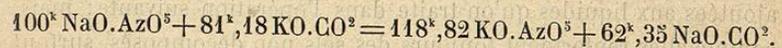
B. Par le nitrate de soude et le carbonate de potasse (*).

L'emploi du carbonate de potasse pour décomposer le nitrate de soude présente un grand inconvénient: la réaction n'est jamais complète, lors même qu'on emploie rigoureusement les quantités nécessaires pour la décomposition. En outre, le carbonate de potasse même purifié renferme souvent du carbonate de soude, et toujours du sulfate et du silicate de potasse, du chlorure de potassium et divers autres sels; comme le salpêtre du Chili contient du sulfate de

(*) Knapp, *loc. cit.*, p. 128 sqq.

potasse et du chlorure de sodium, on conçoit que ces différents corps, joints aux sels non décomposés, doivent influencer sur la pureté des produits et compliquer notablement le traitement des eaux-mères. Le seul avantage réel de cette méthode résulte de ce que l'opération fournit, comme produit accessoire, du carbonate de soude, dont la valeur commerciale est assez considérable.

Avec des sels purs, on aurait la réaction:



Si l'on suppose que le salpêtre du Chili renferme 94 ou 96 p. 100 de nitrate de soude et que le carbonate de potasse employé soit parfaitement pur, on recueillera 112 ou 114^k de salpêtre et 69 ou 67^k de sels.

a) Procédé de Wöllner.

D'après Wöllner, il convient d'opérer de la manière suivante. On commence par préparer des dissolutions des deux matières premières: pour le carbonate, on se sert d'une cuve en tôle et l'on fait couler dans une citerne de grandes dimensions le liquide clair marquant 42° B.; le nitrate est placé dans une cuve à double fond qui peut en contenir 5 000^k environ, sur lesquels on fait passer un courant d'eau, en ayant soin de remplacer de temps en temps le sel dissous, et la liqueur marquant 42° B. se rend dans une seconde citerne. On envoie ensuite les deux dissolutions, au moyen de pompes, dans une grande chaudière en tôle; des repères, ménagés sur cette chaudière, servent à régler les quantités des deux sels proportionnellement à leurs équivalents chimiques. On évapore jusqu'à 50° B.: il se forme du salpêtre et du carbonate de soude, qui se dépose avec un seul équivalent d'eau.

Au fur et à mesure que le dépôt s'effectue, on le pousse vers la partie la moins chauffée de la chaudière, puis on l'enlève à la pelle pour le jeter dans une caisse filtrante munie d'un couvercle et d'un fond en tôle perforée. Le carbonate de soude s'y égoutte et, pour achever de le débarrasser de l'eau-mère, on introduit sous le couvercle un jet de vapeur: au bout d'un temps très-court, cette vapeur, en se condensant, forme à la partie supérieure une couche tenant en dissolution une certaine quantité de soude et qui déplace, de haut en bas, l'eau-mère mêlée de salpêtre; cet effet se produit d'autant mieux qu'à la température de 100°, la dissolution saturée de nitrate de

soude marque 35° B., tandis que celle qui est saturée de salpêtre arrive à 48° B. Quand le liquide qui coule au-dessous du filtre ne marque plus que 35° B., on peut être sûr que le carbonate de soude est complètement débarrassé de salpêtre; il est alors traité comme soude et livré au commerce.

Après séparation du carbonate de soude, la liqueur est envoyée dans des cristallisoirs où se dépose le salpêtre. Les eaux-mères sont ajoutées aux liquides qu'on traite dans l'opération suivante; mais, comme elles renferment toujours des sels non décomposés, surtout du nitrate de soude, il vient un moment où l'on ne peut plus les traiter aussi simplement et où il faut recourir à des procédés compliqués et coûteux.

b) Procédé russe.

En Russie, on dissout le salpêtre du Chili mélangé avec une quantité de carbonate de potasse un peu supérieure à celle qui est théoriquement nécessaire; la quantité d'eau employée doit être déterminée de telle sorte qu'après double décomposition à 62°, les sels formés restent complètement dissous. C'est à cette température que la liqueur, tirée au clair après la précipitation des carbonates de chaux et de magnésie, arrive dans les cristallisoirs. Le salpêtre s'y dépose d'abord en majeure partie, puis la soude elle-même commence à cristalliser; il convient, à ce moment, de transvaser la liqueur dans un autre réservoir.

Dans ces conditions, le carbonate de soude renferme du salpêtre, et réciproquement. On ne peut purifier ces deux corps que par des cristallisations successives, et encore, pour la soude, n'arrive-t-on pas à la débarrasser complètement du salpêtre. Les eaux-mères provenant de ces deux sources sont traitées séparément et donnent des sels où l'élément dominant est tantôt la soude, tantôt le salpêtre.

Cette méthode donne des résultats assez peu satisfaisants.

c) Procédé Gentele.

D'après Gentele, on dissout séparément le nitrate de soude et le carbonate de potasse dans des quantités d'eau bouillante telles que, par leur mélange, le carbonate de soude à un équivalent d'eau se précipite, en grande partie, sous forme de petits cristaux.

Après avoir enlevé ces cristaux, on continue à évaporer la liqueur

jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de carbonate de soude; on peut alors procéder à la séparation des carbonates terreux et des matières insolubles que contient toujours le salpêtre du Chili. Pour arriver à ce résultat, il est nécessaire d'étendre la dissolution de la chaudière d'une certaine quantité d'eau pure. En mélangeant à cette dissolution une petite proportion de colle, on obtient, avec les matières organiques colorantes, un précipité qui vient en quelque sorte servir d'enveloppe aux parties terreuses et facilite ainsi leur séparation. Après avoir décanté la liqueur, on peut l'abandonner au repos, si l'on veut obtenir de gros cristaux, ou, au contraire, l'agiter constamment lorsqu'on veut simplement former des cristaux très-petits, destinés à être soumis à un raffinage ultérieur.

Quant au carbonate de soude fourni par cette opération, on le purifie en le divisant en un certain nombre de parties qu'on soumet successivement, dans la chaudière, à l'action d'une même quantité d'eau introduite au début. Cette eau, après avoir servi au lavage de la première partie, se trouve saturée de carbonate de soude, de telle sorte qu'en agissant sur les autres parties, elle les débarrasse du salpêtre qu'elles peuvent contenir, sans se charger d'une nouvelle quantité de soude.

C. Par le nitrate de soude et la potasse brute.

Les difficultés se trouvent naturellement augmentées, lorsqu'on fait usage de potasse préparée au moyen des mélasses de betteraves. Le salin, obtenu en lessivant les matières charbonneuses données par l'incinération des vinasses, ne renferme d'ordinaire que 30 p. 100 de potasse, avec des quantités considérables de carbonate de soude, de chlorure de potassium et de sulfate de potasse, puis, en plus faibles quantités, du ferrocyanure de potassium et des sulfocyanures métalliques. A l'époque où l'on commença sérieusement la fabrication de ce produit dans les usines à sucre, on avait pensé que la présence de ces nombreuses matières étrangères n'aurait pas, pour la décomposition du nitrate de soude, les inconvénients qu'elle présente pour un grand nombre d'autres fabrications; mais, en réalité, la soude qu'on obtient ainsi est à un degré trop faible pour être marchande, car elle contient à peine 50 p. 100 de carbonate pur. De plus, les eaux-mères ont une composition extrêmement complexe; c'est ainsi qu'en dehors du salpêtre et du car-

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