

des quantités égales de la solution ferrique : les derniers chiffres seuls sont concordants.

f) Procédé Schlœsing.

Ce procédé est fondé sur la même réaction que celui de Pelouze ; mais, au lieu de chercher à doser le chlorure de fer non attaqué, on mesure directement le volume du bioxyde d'azote produit. — Ce gaz est recueilli sur l'eau, qui dégage un peu d'oxygène et d'azote dissous : l'azote produit une légère augmentation de volume, presque exactement compensée par la contraction qui résulte de la transformation du bioxyde en acide azotique. On fait la lecture des volumes une ou deux heures après l'opération. Pour éviter les corrections de température et de pression qu'il serait indispensable de faire subir à cette lecture, on opère simultanément sur des poids égaux de salpêtre brut et de salpêtre pur, et le rapport des deux volumes obtenus représente le taux p. 100 cherché.

L'appareil se compose d'un ballon de 100<sup>cc</sup>, fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous : l'un d'eux donne passage à un tube capillaire en verre qui descend jusqu'au fond du ballon, et dont l'extrémité supérieure est reliée à un petit entonnoir en verre par un tube court en caoutchouc qui peut être fermé par une pince ; le second trou porte un tube à dégagement sur lequel est fixé par un caoutchouc un tube horizontal, beaucoup plus fin, de 0<sup>m</sup>,10 de longueur, qui sert de réfrigérant en plongeant dans une cuve à eau. Cette cuve est en bois, garnie de plomb intérieurement et divisée en deux compartiments séparés par un pont : l'eau s'écoule d'une manière continue du plus grand compartiment dans le plus petit par-dessus le pont et entraîne l'acide chlorhydrique dégagé par le tube horizontal qui plonge dans le petit compartiment.

Pour faire l'épreuve, on verse dans le ballon, avec quelques grains de porcelaine, la dissolution de chlorure de fer en quantité suffisante pour satisfaire à 15 ou 16 analyses, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique de manière à remplir le ballon jusqu'au tiers. On fait bouillir pour chasser l'air. Pendant l'ébullition, on remplit l'entonnoir d'acide chlorhydrique qu'on fait pénétrer dans le tube capillaire en ouvrant la pince ; puis on referme cette dernière. L'air se dégage sous forme de bulles dont le nombre va sans cesse en diminuant, jusqu'au moment où le tube horizontal est occupé par une colonne liquide qui oscille, mais ne se divise plus. On a eu soin de rem-

plir d'eau une cloche graduée en demi-centimètres cubes, et de la placer sur un têt à gaz en plomb au-dessus de l'extrémité du tube à dégagement. On verse alors, au moyen d'une pipette jaugée, un poids connu de la solution nitrique dans l'entonnoir, on ouvre la pince à deux ou trois reprises pour faire écouler la liqueur dans le ballon, on lave l'entonnoir avec une quantité d'acide suffisante pour rendre au liquide du ballon son volume primitif, et l'on referme la pince. Le gaz s'est dégagé d'abord rapidement, puis plus lentement ; on retire la cloche quand la colonne liquide du tube horizontal n'est plus divisée, et il suffit de la remplacer par une autre cloche pleine d'eau pour pouvoir commencer immédiatement une seconde analyse.

Contre la paroi postérieure du grand compartiment est disposée une série de gradins sur lesquels on échelonne les cloches, de manière que les niveaux soient sensiblement dans le même plan horizontal. Si l'on fait successivement plusieurs essais, l'épreuve de l'échantillon-type devra être faite au milieu.

Les cloches ont un volume de 100<sup>cc</sup> ; les poids correspondants de salpêtre et de nitrate de soude purs seraient, à 20°, 0<sup>gr</sup>,433 et 0<sup>gr</sup>,364. On opère, dans les épreuves, sur 0<sup>gr</sup>,400 de salpêtre et 0<sup>gr</sup>,300 de nitrate de soude ; il suffit, pour cela, de dissoudre 80<sup>gr</sup> du premier sel ou 60<sup>gr</sup> du second dans 1<sup>l</sup> d'eau distillée, et de comparer 5<sup>cc</sup> de la liqueur ainsi obtenue à 5<sup>cc</sup> d'une dissolution normale contenant le même poids par litre du sel pur considéré.

Si l'on avait des solutions très-pauvres en salpêtre, la diffusion des gaz de l'eau varierait avec la pression à l'intérieur de l'éprouvette ; on opère alors sur 10 ou 15<sup>cc</sup> de la liqueur à essayer, et l'on prend la moitié ou le tiers du rapport des volumes.

Ce procédé, très-rapide et vraiment industriel, donne le taux d'acide nitrique à 0,5 p. 100 près.

III. ANALYSE COMPLÈTE D'UN SALPÊTRE.

a) En France.

Les méthodes suivies en France pour l'analyse complète d'un salpêtre sont entièrement semblables à celles que nous avons décrites pour l'analyse du chlorure de potassium (p. 66 et 68) ; il suffira de remarquer que l'on dissout 80<sup>gr</sup> du sel (au lieu de 100<sup>gr</sup>) dans 1<sup>l</sup> d'eau distillée, et que l'on dose l'acide nitrique sur 5, 10, 15<sup>cc</sup>.... de la liqueur, suivant la richesse présumée de l'échantillon.

Tous les corps ayant été dosés séparément, on en dressera le tableau dans l'ordre suivant :

- 1° Eau;
  - 2° Matières insolubles;
  - 3° Tout l'acide sulfurique avec la potasse;
  - 4° Le reste de la potasse avec l'acide azotique;
  - 5° La chaux et la magnésie avec le chlore;
  - 6° La soude avec le reste de l'acide azotique et du chlore.
- Pour le salpêtre du Chili, on formerait le tableau ci-après :
- 1° Eau;
  - 2° Matières insolubles;
  - 3° Toute la potasse avec l'acide sulfurique;
  - 4° Le reste de l'acide sulfurique avec la chaux;
  - 5° La soude avec l'acide azotique;
  - 6° Le reste de la chaux, la magnésie et le reste de la soude avec le chlore.

b) A la poudrerie de Spandau.

*Essai préliminaire.* — Cet essai a pour but de vérifier que la substance à essayer se compose en grande partie de salpêtre pur.

On dissout dans un vase à précipité un fragment de sulfate de protoxyde de fer avec un peu d'eau distillée, et l'on ajoute à peu près la moitié d'acide sulfurique concentré. Dès que la liqueur s'est refroidie, on y verse quelques gouttes de la dissolution du salpêtre brut. S'il se produit une coloration variant du brun au rougeâtre, il est certain que l'échantillon contient un nitrate.

Pour caractériser la potasse, on traite une autre partie de la dissolution d'épreuve par quelques gouttes d'acide perchlorique; on voit alors apparaître un précipité blanc et grenu de perchlorate de potasse.

Pour se former une idée approchée de la proportion du salpêtre pur, on met un peu de la liqueur d'épreuve dans un verre de montre, on place le tout au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, afin de provoquer une cristallisation spontanée du nitrate. Il suffit alors d'observer la forme des cristaux qui se déposent, et de les comparer avec ceux de diverses dissolutions préalablement préparées et contenant à l'état pur les combinaisons qui se rencontrent le plus fréquemment dans le salpêtre brut.

*Analyse qualitative.* — Il faut reconnaître, d'une part, les acides et le chlore, de l'autre, les bases.

1° Acides et chlore. — On prépare une dissolution concentrée du salpêtre à essayer, et l'on en traite une portion par l'acide chlorhydrique concentré. Un bouillonnement indique la présence de *carbonates*. — Dans ce cas, on ajoute encore un peu d'acide chlorhydrique et fait bouillir, jusqu'à ce que cet acide soit entièrement chassé. Si quelques gouttes de chlorure de baryum produisent un trouble ou un précipité blanc, on a des *sulfates*. — On acidifie le reste de la dissolution avec de l'acide nitrique pur, puis on verse goutte à goutte du nitrate d'argent. Suivant qu'il se produit un simple trouble ou un précipité blanc cailleboté, l'échantillon contient plus ou moins de *chlorures*.

2° Bases. — On fait une nouvelle dissolution d'épreuve, qu'on traite par l'ammoniaque; un précipité ou même un léger trouble indiquent la présence de la *magnésie* (si l'on avait des sels d'alumine ou de fer, les oxydes hydratés correspondants seraient précipités). — Dans une quatrième dissolution, on verse quelques gouttes d'oxalate de potasse: s'il se produit, immédiatement après ou au bout d'un certain temps, soit un trouble, soit un précipité, on a des sels de *chaux*. — Pour caractériser la *soude*, on remplit de salpêtre brut jusqu'aux deux tiers une petite capsule de porcelaine, et on l'arrose avec de l'alcool, qu'on allume: de très-petites quantités de soude communiquent à la flamme une coloration jaune caractéristique, qu'on a soin de comparer à celle qui correspond à du salpêtre pur placé dans une seconde capsule.

*Analyse quantitative.* — On prélève divers échantillons dans les différents points de la masse de salpêtre, on les mélange soigneusement à la main dans une grande capsule de porcelaine, et l'on en pèse exactement 320<sup>gr</sup>, qu'on traite par un poids double d'eau distillée dans une capsule de porcelaine ayant un diamètre de 0<sup>m</sup>,156 et une profondeur de 0<sup>m</sup>,078 à 0<sup>m</sup>,104. On chauffe pour accélérer la dissolution, puis on jette le tout sur un filtre A préalablement séché à 100° et pesé; pour éviter une cristallisation de salpêtre sur le filtre, on place l'entonnoir de verre dans un entonnoir en zinc à paroi double, à l'intérieur de laquelle circule un courant d'eau chaude alimenté par un tuyau fixé à l'entonnoir. On lave ensuite à l'eau chaude, puis à l'eau froide, jusqu'à ce qu'une goutte de la

liqueur filtrée, évaporée sur une lame de platine, ne donne plus de résidu.

Pendant qu'on fait sécher le filtre à 100°, on évapore la dissolution jusqu'à un tiers de son volume environ, et l'on plonge le tout dans un vase un peu plus grand contenant de l'eau froide, à laquelle on peut ajouter, vers la fin du refroidissement, de petits cristaux de salpêtre destinés à abaisser autant que possible la température au-dessous de zéro; on a soin de remuer continuellement avec un agitateur, pour empêcher la formation de gros cristaux de salpêtre. Quand la température est devenue constante, on jette le tout sur un filtre B préalablement séché à 100° et pesé, et on lave le salpêtre resté sur le filtre jusqu'à ce qu'une goutte des eaux de lavage ne soit plus troublée par le nitrate d'argent.

La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, est évaporée jusqu'au tiers de son volume; on provoque de même la cristallisation du salpêtre restant et jette le tout sur un filtre C.

La nouvelle dissolution est encore une fois évaporée au tiers de son volume, et le salpêtre déposé pendant le refroidissement est recueilli sur un quatrième filtre D. La liqueur restante est évaporée à sec au bain-marie; le résidu est fondu et pesé après refroidissement.

Enfin, tous les filtres sont séchés à 100°; on en recueille avec soin le plus de salpêtre possible, qu'on fait fondre et pèse après refroidissement; puis on pèse les filtres.

On déduit de ces diverses pesées les résultats suivants :

α. Filtre A (tare déduite) : poids des *substances organiques* et des *matières insolubles*, telles que sable, terre, chaux, éclats de bois provenant de l'emballage, etc.

β. Somme des filtres B, C, D (tares déduites), y compris le salpêtre fondu : poids du *salpêtre pur* (non compris le salpêtre du résidu γ).

γ. Résidu de la dernière liqueur évaporée : poids des *sels étrangers* et du *salpêtre entraîné*.

δ. Excès du poids total sur la somme α + β + γ : poids de l'eau.

Le résidu γ renfermant encore du salpêtre, il faut doser la potasse et l'acide nitrique qu'il contient.

A cet effet, on le broie dans un mortier en porcelaine. La détermination de la potasse se fait sur deux portions de 3 à 4<sup>gr</sup>; chacune d'elles est arrosée d'eau froide dans un vase à précipité, puis traitée

par un poids d'acide perchlorique à peu près quintuple de celui de son salpêtre (\*). On porte alors les deux solutions au bain de sable et évapore presque à siccité. Après refroidissement, on arrose chaque résidu de quatre à cinq fois son volume d'alcool absolu, et l'on agite à plusieurs reprises pendant 2 heures. Le perchlorate de potasse qui s'est précipité est ensuite jeté sur un filtre séché à 100° et pesé, et lavé jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur, évaporée sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. Les deux filtres sont de nouveau séchés à 100°, pesés, et l'on recommence l'opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de différence de poids. La moyenne des deux dernières pesées donne le poids du perchlorate formé, et, par suite, celui de la potasse contenue dans le résidu γ.

Pour déterminer l'acide nitrique, on opère également sur deux portions du résidu. Chacune d'elles, pesant environ 6<sup>gr</sup>, est mélangée intimement, dans un mortier de porcelaine, avec la moitié de son poids de charbon et le triple de sel marin bien sec, puis on la fait fondre dans une capsule ayant à peu près 0<sup>m</sup>,156 de hauteur; quand tout dégagement a cessé, on porte celle-ci sur un bain de sable préalablement chauffé à la plus haute température possible, et on laisse refroidir. La masse carbonatée est ensuite introduite avec le plus grand soin dans un petit flacon; on lave la capsule à l'eau chaude, verse le contenu dans le flacon et ferme ce dernier au moyen d'un bouchon percé de deux trous, dont l'un donne passage au col d'un entonnoir et l'autre à un tube coudé à angle droit. Dès que le flacon a pris la température de l'enceinte, on le pèse à côté d'un vase contenant de l'acide chlorhydrique concentré, qu'on verse ensuite dans l'entonnoir jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux. On plonge le flacon dans l'eau tiède pendant quelques minutes pour chasser tout l'acide carbonique, on laisse refroidir, sèche et repèse avec le vase à acide chlorhydrique. La moyenne des pertes de poids se rapportant aux deux portions du résidu γ indique la quantité d'acide carbonique chassé. A 21,76 parties de cet acide correspondent 53,41 parties d'acide nitrique.

(\*) On se règle sur la concentration de l'acide perchlorique. Pour la déterminer, on dissout dans l'eau froide 3 à 4<sup>gr</sup> de carbonate de potasse pur, et l'on ajoute par petites portions de l'acide perchlorique, préalablement pesé, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux. Des pesées répétées de l'acide restant font connaître le poids exact de celui qu'on a versé, et, par suite, l'état de concentration relative de la liqueur. — 1<sup>gr</sup> de carbonate de potasse correspond, en moyenne, à 1<sup>gr</sup>,769 de perchlorate sec.

On déduit aisément de ces résultats le poids du salpêtre renfermé dans le résidu  $\gamma$ , et par suite, en l'ajoutant au poids  $\beta$ , celui du salpêtre contenu dans les 320<sup>es</sup> soumis à l'épreuve.

## § V.

## RAFFINAGE DU SALPÊTRE.

Le salpêtre brut, retiré directement des gisements de l'Inde ou de Ceylan, extrait des terres salpêtrées ou obtenu par la décomposition du nitrate de soude, renferme toujours une quantité plus ou moins considérable de matières étrangères, qui ne seraient pas admissibles dans la fabrication de la poudre : elles jetteraient, en effet, de l'incertitude sur les dosages et rendraient la poudre hygrométrique. Ces matières se trouvent soit à la surface des cristaux, soit dans l'eau-mère remplissant les cavités qui existent dans ces cristaux, surtout pour ceux de grandes dimensions ; leur proportion descend rarement au-dessous de 4 à 6 p. 100, et peut s'élever jusqu'à 15 ou 20 p. 100.

Le procédé de purification inventé par Beaumé et Lavoisier se recommande à la fois par son efficacité et sa simplicité ; il est encore suivi aujourd'hui avec de très-faibles modifications. Il repose sur la propriété que possède l'albumine de se coaguler en entraînant les matières organiques colorantes, sur les différences de solubilité des sels en présence, et sur ce fait d'observation que l'agitation du liquide, pendant la cristallisation, donne de petits cristaux qui renferment moins d'eau-mère que les gros.

La méthode de raffinage employée à l'origine ne fournissait pas du salpêtre complètement pur ; celui qu'on obtenait, même après trois cristallisations successives, renfermait encore au moins  $\frac{1}{1000}$  de substances étrangères, tandis que, pour la fabrication de la poudre, on n'admet pas aujourd'hui de salpêtre contenant plus de  $\frac{1}{3000}$  de chlorures. Le procédé de Beaumé et Lavoisier permet de réduire facilement la proportion des matières étrangères à  $\frac{1}{5000}$  et même à  $\frac{1}{18000}$ , c'est-à-dire à une fraction tout à fait insignifiante.

Le raffinage proprement dit du salpêtre comprend six groupes d'opérations distinctes : le lavage du salpêtre brut, la fonte du sal-

pêtre lavé, la cristallisation, le lavage du salpêtre raffiné, le séchage, enfin le refroidissement, le pesage et l'embarillage. Nous examinerons, en outre, quelques opérations accessoires, se rapportant à l'évaporation des eaux de cuite et au traitement de divers résidus salpêtrés.

## I. LAVAGE DU SALPÊTRE BRUT.

Autrefois, on commençait toujours par dissoudre le salpêtre brut ; mais aujourd'hui, suivant une recommandation de Longchamp et lorsque le salpêtre contient plus de 5 ou 6 p. 100 d'impuretés, on trouve préférable de le laver préalablement avec une dissolution saturée d'azotate de potasse obtenue dans le cours du travail.

A la raffinerie de Lille, on se sert de petits cristallisoirs en cuivre, ayant environ 5<sup>m</sup>,40 de long, 3<sup>m</sup>,55 de large et 0<sup>m</sup>,45 de profondeur. On y étend 7000<sup>k</sup> de salpêtre brut, qu'on met en trempe avec 35 hectolitres d'eaux salpêtrées provenant soit des eaux-mères de raffinage, soit du lavage du salpêtre raffiné. On laisse tremper pendant 4 ou 5 heures environ, puis on relève le salpêtre sur les bords, on le laisse égoutter pendant plusieurs heures et on le porte aux chaudières de raffinage. On obtient ainsi 6000<sup>k</sup> de salpêtre lavé, avec des eaux marquant de 30 à 35° B. et contenant environ 400<sup>k</sup> de sels et 200<sup>k</sup> de salpêtre.

En Angleterre, le salpêtre n'est pas lavé avant le raffinage ; on emploie, en effet, du salpêtre de l'Inde, dont le déchet dépasse rarement 5 ou 6 p. 100 et se compose principalement d'eau et de sulfate de potasse avec 1,50 p. 100 seulement de sel marin.

Le premier lavage est également supprimé en Prusse, où le salpêtre acheté ne contient que 2 à 3 p. 100 d'impuretés.

## II. FONTE DU SALPÊTRE.

## a) A Lille.

A Lille, les chaudières de raffinage en cuivre, qui ont une contenance de 63 hectolitres et pèsent 1420<sup>k</sup>, se composent d'une calotte sphérique haute de 0<sup>m</sup>,50, se raccordant avec un tronc de cône ayant pour hauteur 1<sup>m</sup>,35 et pour diamètres 2<sup>m</sup> et 2<sup>m</sup>,35 ; l'épaisseur du cuivre, qui n'est, à la partie supérieure, que de 6<sup>mm</sup>, varie pour la calotte de 10 à 22<sup>mm</sup>. Chaque chaudière, solidement fixée dans un