

# Étude de l'eau régale et de la préparation de chlore au moyen des acides chlorhydrique et nitrique

Autor(en): **Pelet, Louis**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **30 (1894)**

Heft 116

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-263976>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÉTUDE DE L'EAU RÉGALE

ET DE LA

PRÉPARATION DU CHLORE

au moyen des acides chlorhydrique et nitrique.

par Louis PELET.

---

Historique.

Un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique en solution concentrée forme ce que l'on appelle l'eau régale ; elle fut employée la première fois par Geber<sup>1</sup> à la fin du VIII<sup>m</sup>e siècle. Basile Valentin et quelques autres alchimistes en font mention et l'employaient pour dissoudre les métaux nobles, de là son nom d'*aqua regia*.

Il faut attendre jusqu'au commencement de ce siècle pour trouver quelques données scientifiques sur la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

Quelque temps après la découverte du chlore par Scheele, Bergmann et Berthollet observèrent que les gaz de l'eau régale en contenaient.

E. Davy<sup>2</sup>, en 1810, fut le premier qui fit mention de l'existence d'une combinaison entre le chlore et le bioxyde d'azote dans le gaz qui se développe d'un mélange d'acide nitrique concentré et de chlorure de sodium.

En 1838, Baudrimont<sup>3</sup>, après une étude très complète sur l'eau régale, par condensation des gaz dégagés, découvrit un composé correspondant à la formule  $N^2O^3Cl^4$ .

<sup>1</sup> Hœfer, *Histoire de la chimie*, p. 362.

<sup>2</sup> Berzelius, *Jahresberichte*, 12, 90.

<sup>3</sup> *Annales de chimie*, 3, 17, 24.

Deux ans plus tard, Gay-Lussac reprenant de nouveau cette même étude disait au commencement de son travail <sup>1</sup> :

« L'eau régale, un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique en quantités indéterminées, quoiqu'elle ait été découverte au VIII<sup>m</sup>e siècle et qu'elle soit d'une grande importance, est peut-être la seule combinaison dont nous ne connaissons rien. » Après une très longue étude sur la réaction et les propriétés de l'eau régale, Gay-Lussac trouve que les gaz sont composés de chlore, de chlorure de nitrosyle et d'acide hypochloronitrique correspondant à la formule NOCl<sup>2</sup>.

Dès lors l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique est complètement laissée de côté, et malgré le travail de Baudrimont, malgré l'autorité de Gay-Lussac, les chimistes de l'époque avaient le sentiment que la question n'était pas liquidée et que les méthodes d'analyse employées étaient insuffisantes. Nous en trouvons facilement la preuve en constatant que les meilleurs livres de chimie du milieu du siècle expriment la réaction entre les acides chlorhydrique et azotique par l'équation suivante :



A côté de cette équation on trouve encore aujourd'hui dans les ouvrages de chimie les plus autorisés, lorsque la réaction de l'eau régale n'est pas passée sous silence, les équations les plus différentes.



ou :  $6 \text{HCl} + 2 \text{HNO}^3 = \text{NOCl} + \text{NOCl}^2 + \text{Cl}^3 + 4 \text{H}^2\text{O}$  (Gay-Lussac).

En 1878, Kraut, en rééditant l'ouvrage de Gmehlin, fait à propos du sujet qui nous occupe la supposition suivante : « Dans le cas où l'acide hypochloronitrique de Gay-Lussac n'existerait pas, la réaction de l'eau régale serait <sup>2</sup> :



En 1880, Goldschmidt <sup>3</sup> trouve par la détermination de la den-

<sup>1</sup> *Annales de chimie*, 3, 23, 203.

<sup>2</sup> Gmehlin, Kraut, I, 2, 563.

<sup>3</sup> *Annalen der chemie*, 205, 372.

sité de vapeur du mélange gazeux dégagé par l'eau régale que l'acide hypochloronitrique de Gay-Lussac ne doit être qu'un mélange de chlorure de nitrosyle et de chlore en quantités variables.

Il n'était pas dans nos projets d'étudier l'eau régale, cependant nous avons remarqué au cours de ce travail le rapport intime qu'il y a entre cette question encore imparfaitement connue et les procédés de préparation du chlore au moyen des acides chlorhydrique et nitrique; c'est pour cela que nous l'avons entreprise.

### **Application de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique en vue de la préparation du chlore.**

Lorsque le procédé Leblanc était seul employé pour la fabrication de la soude, la préparation du chlore n'était qu'un des rameaux obligatoires de cette grande industrie; il était nécessaire autant qu'utile de se débarrasser de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de sodium, en le transformant en chlore, et de fixer ce dernier sur la chaux, afin d'obtenir un produit transportable et contenant tout le chlore sous forme active.

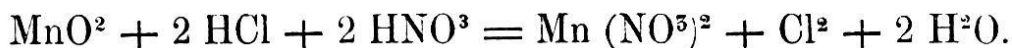
On ne tarda pas à remarquer que, dans la décomposition du peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, une faible partie de ce dernier, à peine le tiers, était utilisée, puisque une moitié restait sous forme de chlorure de manganèse, et que l'acide au-dessous d'une certaine concentration n'attaque plus le peroxyde de manganèse. Les chimistes industriels ont dès lors recherché d'autres méthodes ou d'autres procédés de fabrication du chlore.

Entre autres, Dunlop en 1847 fit breveter un procédé de préparation du chlore par décomposition du chlorure et du nitrate de sodium par l'acide sulfurique. Ce procédé fut employé pendant un grand nombre d'années à la fabrique Tennant, à Glasgow. D'après le brevet anglais 11624, le mélange gazeux produit dans la réaction est formé d'oxydes d'azote et de chlore. Par un lavage du gaz dans l'acide sulfurique on fixe les oxydes d'azote et le chlore débarrassé de ses dernières traces d'acide chlorhydrique est conduit dans la chambre à chlorure. La nitrose obtenue était employée dans la fabrication de l'acide sulfurique.

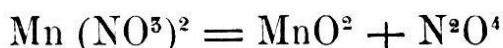


En 1862, le chimiste français Schloësing<sup>1</sup> découvrit une très ingénieuse méthode de préparation du chlore.

Un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique et de bioxyde de manganèse se décompose comme l'indique l'équation :



Le résidu composé de nitrate de manganèse et d'acide nitrique en excès est d'abord distillé puis calciné, le nitrate de manganèse se décompose d'après :



Les oxydes d'azote dégagés sous forme de  $\text{N}^2\text{O}^4$  sont oxydés en acide azotique en présence de l'eau et de l'air.

En 1852, Swindells et Nicholson (brevet anglais 350) en chauffant un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique produisent du chlore et du chlorure de nitrosyle; en présence de l'air on obtiendrait, selon eux, de l'acide nitrique et du chlore.

Roberts et Dale (brevet anglais 2242, 1858) et Baggs et Simpson (brevet anglais 2313, 1862) brevètent des procédés ne présentant pas de différences essentielles avec celui de Dunlop.

Isham et Baggs (brevet anglais 3296, 1864) ajoutent au mélange d'acides chlorhydrique et nitrique de l'acide sulfurique, afin de fixer l'eau produite dans la réaction.

Dès lors, pendant une vingtaine d'années, les recherches dans cette direction cessèrent complètement; l'attention des chimistes industriels fut fixée sur la lutte entre la soude Leblanc et la soude à l'ammoniaque et en ce qui concerne le chlore sur le procédé Weldon de régénération des manganèses.

Ces dernières années la fabrication de la soude à l'ammoniaque s'est solidement établie et le problème qui l'occupe, ainsi d'ailleurs que toute la grande industrie chimique, est de trouver un procédé pratique de préparation du chlore. Plus de cent brevets ont été pris et le problème n'est pas encore résolu<sup>2</sup>.

En 1884, Taylor, dans le brevet anglais 13025, obtient le chlore en conduisant l'acide chlorhydrique tel qu'il provient du four à sulfate, dans une tour remplie de matériel inerte sur lequel

<sup>1</sup> *Comptes rendus*, 4, 5, 284.

<sup>2</sup> N. Caro, *Chlor und Salzsäure*, 1893, Berlin, Oppenheim.

ruisselle de l'acide nitrique. Les gaz formés sont lavés dans de l'acide sulfurique. On répète ce passage successivement dans les acides azotique et sulfurique deux fois.

En 1888, Donald décrit un nouveau procédé de fabrication du chlore<sup>1</sup>. L'acide chlorhydrique gazeux du four à sulfate est séché dans l'acide sulfurique concentré, puis conduit dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique refroidi à 0°. Les gaz provenant de la première réaction sont conduits à travers de l'acide azotique dilué, puis lavés dans l'acide sulfurique et en dernier lieu purifiés par l'eau (1<sup>er</sup> brevet allemand N° 45104. 2<sup>e</sup> brevet allemand N° 57122).

En 1890, dans le brevet G. et A. Davis<sup>2</sup>, l'acide chlorhydrique du four à sulfate préalablement séché dans l'acide sulfurique concentré traverse une série de tours où s'écoule sur de la pierre ponce de l'acide azotique. Les gaz dégagés sont lavés dans l'acide sulfurique et l'eau et le chlore est ainsi obtenu à l'état pur. (Brevet anglais 6416.)

Wallis, de Londres, a fait breveter en juin 1892 le procédé suivant : un mélange en proportions déterminées d'acides chlorhydrique et nitrique est décomposé en présence d'acide sulfurique. Les produits de décomposition sont lavés dans l'acide sulfurique et l'eau ; on obtient le chlore presque pur.

Vogt et Scott, à Cartyne, Ecosse, ont en dernier lieu (juin 1893) proposé un procédé continu de fabrication du chlore.

L'acide chlorhydrique gazeux réagit sur l'acide nitrique et l'acide sulfurique dans un appareil approprié, à une température de 125°. L'acide chlorhydrique s'oxyde, l'acide azotique se réduit entièrement et les gaz dégagés sont lavés successivement jusqu'à ce que l'on ait du chlore presque pur. L'acide sulfurique dilué provenant de l'opération est concentré dans une série de cuvettes en plomb. Dans ce procédé comme dans les précédents les oxydes d'azote combinés à l'acide sulfurique sous forme de nitrose sont dénitrés par le procédé connu et, oxydés en présence de l'eau et de l'oxygène de l'air, ils reforment l'acide azotique.

De leur côté, Just, Alsberge et Wishin ont repris la méthode indiquée en 1862 par Schloësing et l'ont transformée en procé-

<sup>1</sup> *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1883, 712, et 1891, 464.

<sup>2</sup> *Journal Soc. Chem. Industry*, 1891, 463.

dés industriels. Lunge et Pret ont étudié théoriquement, en 1892, le procédé de Schløesing<sup>1</sup>.

Il y a quelques années, plusieurs savants émettaient l'opinion que c'était par l'oxydation de l'acide chlorhydrique au moyen de l'acide azotique et régénération de ce dernier qu'il fallait chercher la solution du problème de la préparation industrielle du chlore.

Dès lors, l'électrochimie a fait d'assez grands progrès ces dernières années pour que l'on puisse espérer que la décomposition de n'importe quel chlorure en chlore et métal ne se fasse économiquement par ce dernier moyen.

Malgré cela, une étude complète des différents procédés de préparation du chlore au moyen de l'acide azotique n'est pas superflue et peut sinon servir de matériel aux inventeurs pratiques, du moins être utile à la technologie chimique.

Engagé par Monsieur le professeur D<sup>r</sup> Lunge à entreprendre le présent travail, je l'ai fait sous sa direction dans son laboratoire pendant l'été 1893 et l'hiver 1893-1894. C'est un devoir pour moi d'exprimer ici, à Monsieur le professeur Lunge toute ma reconnaissance et mes remerciements pour les conseils et les directions qu'il n'a cessé de me prodiguer dans le courant de mes études et pendant l'exécution de ce travail.

Le plan que nous avons suivi est le suivant :

- |          |       |                                      |
|----------|-------|--------------------------------------|
| Chapitre | I.    | Méthode de travail. Causes d'erreur. |
| »        | II.   | Eau régale.                          |
| »        | III.  | Procédé de Dunlop.                   |
| »        | IV.   | Procédé de Wallis.                   |
| »        | V.    | Procédé de Davis.                    |
| »        | VI.   | Procédé de Taylor.                   |
| »        | VII.  | Procédé de Vogt et Scott.            |
| »        | VIII. | Procédé de Donald.                   |
| »        | IX.   | Régénération de l'acide azotique.    |

Nous n'avons pas suivi l'ordre chronologique mais nous nous occuperons d'abord des procédés les plus simples, employant l'acide chlorhydrique dissous, tandis que les derniers emploient un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

<sup>1</sup> *Zeitschrift für ang. Chemie*, 1893, 99.

## CHAPITRE PREMIER

## Méthode de travail.

Afin d'obtenir des résultats aussi exacts que possible, nous devons employer un appareil permettant de retrouver à la fin de l'expérience la totalité des substances employées au commencement. Après quelques tâtonnements nous y sommes parvenus. Je donnerai ici les indications relatives aux substances et aux méthodes d'analyse employées et comme exemple un essai du procédé Dunlop, fait en décembre 1893, les analyses faites et le calcul des résultats.

Les matériaux employés sont les suivants :

Chlorure de sodium chimiquement pur et sec, 100 % de NaCl.

Nitrate de sodium chimiquement pur et sec, 100 % de Na NO<sup>3</sup>.

Acide chlorhydrique concentré pur, contenant 432 gr. HCl par litre. Poids spécifique 1.185.

Acide azotique concentré pur, contenant 914 gr. HNO<sup>3</sup> par litre. Poids spécifique 1.402.

Acide sulfurique concentré pur.

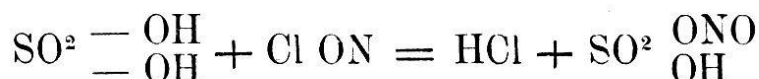
Acide sulfurique concentré, 60° B, 78.04 %. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> préparé en étendant d'eau distillée une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré et pur.

L'acide sulfurique concentré était utilisé dans les flacons laveurs, tandis que l'acide sulfurique à 60° B était employé dans toutes les parties des appareils de décomposition.

Dans la réaction entre HCl et HNO<sup>3</sup> les produits de décomposition peuvent être du chlore, du chlorure de nitrosyle NOCl, et des oxydes d'azotes N<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> à côté d'une petite quantité d'acides chlorhydrique et azotique entraînés pendant la réaction.

Ces différents produits gazeux sont conduits dans trois séries successives d'appareils d'absorption et condensés successivement.

1<sup>re</sup> série : Absorption des combinaisons azotées par l'acide sulfurique. Le chlorure de nitrosyle entre chimiquement en réaction avec l'acide sulfurique.



Le tétroxyde d'azote en présence de l'acide sulfurique se décompose comme l'indique la réaction

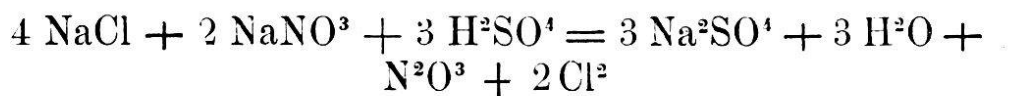


L'acide nitrosyl-sulfurique et l'acide azotique restent dissous dans l'acide sulfurique; tandis que le chlore et l'acide chlorhydrique — entraînés par le courant gazeux (air ou acide carbonique) — passent dans une 2<sup>de</sup> série de flacons d'absorption contenant de l'eau où l'acide chlorhydrique se dissout. Le chlore est recueilli dans une 3<sup>me</sup> série contenant une solution de iodure de potassium.

L'appareil se compose (fig. 1) de la manière suivante: C'est une cornue tubulée fermée par un bouchon de caoutchouc traversé par la tige d'un entonnoir à robinet plongeant jusqu'au fond du liquide. Le col de la cornue est légèrement relevé, de telle sorte que les liquides retombent par le refroidissement. L'extrémité du col de la cornue fut étiré au chalumeau et je lui ai donné la forme indiquée à la fig. 2, de telle sorte que l'extrémité amincie s'emboîte dans un tube élargi à l'extrémité; afin qu'il n'y ait pas de pertes et pour que la partie étirée ne se brise pas, nous avons intercalé entre les deux tubes de verre un tube de caoutchouc mince. Le tout était recouvert d'un tuyau de caoutchouc plus large. De cette façon la fermeture était hermétique et le caoutchouc présentait le minimum de surface, de telle sorte qu'il n'était pas ou presque pas attaqué par les gaz chauds se dégageant de la cornue.

La première série d'appareils d'absorption était composée de la manière suivante: Un flacon laveur, un tube à 10 boules de Mitscherlich et un flacon laveur; chacun contenait une quantité déterminée d'acide sulfurique concentré où les combinaisons oxygénées de l'azote sont absorbées. La 2<sup>de</sup> série d'appareils était formée par un tube à boules de Mitscherlich, et un flacon laveur, contenant de l'eau distillée servant à dissoudre l'acide chlorhydrique. Les trois derniers flacons laveurs formaient la troisième série d'appareils absorbants dans lesquels une solution de iodure de potassium retenait le chlore.

La réaction, d'après Dunlop, devait se faire d'après l'équation





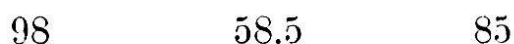
Pour plus de facilité, nous avons employé la quantité d'acide sulfurique suffisante pour former le bisulfate de sodium  $\text{NaHSO}_4$ .

*Calcul des quantités employées.*

Quantités moléculaires entrant en réaction :



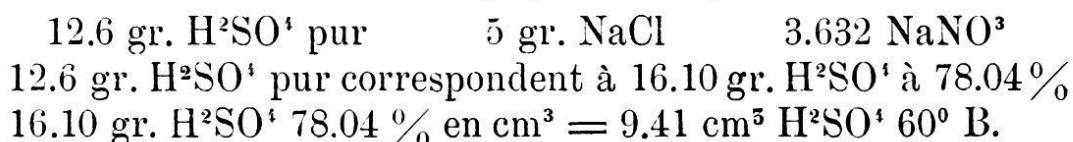
Poids moléculaire des substances employées :



Proportions moléculaires entrant en réaction :

$$6 \times 98 = 588 \quad 4 \times 58.5 = 234 \quad 2 \times 85 = 170$$

Poids de la substance à employer sur 5 gr.  $\text{NaCl}$ .



*Marche de l'essai.* — Le chlorure et le nitrate parfaitement secs et pesés sont soigneusement jetés dans la cornue, puis l'appareil étant fermé, l'acide sulfurique est mesuré et versé dans l'entonnoir à robinet. La pompe de Bunsen, placée à l'extrémité de l'appareil, est alors mise en activité de telle sorte qu'il y ait continuellement à l'intérieur de l'appareil une pression moindre que la pression atmosphérique, cela pour deux raisons :

1° Déterminer un courant gazeux à l'intérieur de l'appareil, afin d'entraîner les gaz dégagés dans la cornue.

2° Rendre impossible toute perte de gaz.

Au bout d'un instant, si l'appareil ferme hermétiquement, l'équilibre s'établit et l'on ne voit plus les gaz traverser les liquides des flacons laveurs; à ce moment, on ouvre le robinet de l'entonnoir et l'acide sulfurique descend dans la cornue et réagit sur les sels.

Au commencement de l'opération la cornue est chauffée par une toute petite flamme, puis, à mesure que le dégagement s'effectue, on élève la flamme du brûleur; pendant la première période les gaz qui se dégagent sont vert-jaunâtre, tandis qu'à la fin ils sont colorés en rouge brun. Lorsque le dégagement gazeux diminue, on élève la flamme jusqu'au moment où il se

forme des vapeurs blanches d'acide sulfurique; sitôt qu'elles apparaissent on refroidit graduellement en laissant entrer l'air par l'entonnoir à robinet. Ensuite, une fois le brûleur éloigné, j'établissais un courant d'air sec, constant, pendant 4 heures. Ce temps écoulé, le flacon laveur, ne doit plus sentir l'odeur du chlore; on diminue l'eau dans la pompe de Bunsen et l'on arrête la communication entre les flacons laveurs et la pompe au moyen de la pince à vis. Les différentes parties de l'appareil sont alors détachées une à une en commençant par la cornue. Le contenu de chaque partie de l'appareil est versé dans un flacon jaugé et on lave trois ou quatre fois avec de l'acide sulfurique concentré les récipients qui contenaient ce dernier et les autres avec de l'eau distillée.

*Essai N° 14 du procédé Dunlop.*

Désignation du récipient N°	Quantités des substances employées	Contenu dilué à	Substances à doser
Cornue . . . . . 1	{ 5 gr. NaCl 3.632 gr. NaNO <sup>3</sup> 9.41cc H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> 60°B.	100 cm <sup>3</sup>	NaCl NaNO <sup>3</sup>
Flacon laveur. 2	100 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> conc.	} 200 cm <sup>3</sup>	N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> HNO <sup>3</sup>
Tube à boules. 3	50 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> conc.		
Flacon laveur. 4	60 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> conc.	100 cm <sup>3</sup>	Id.
Tube à boules. 5	60 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O distillée	} 200 cm <sup>3</sup>	HCl (Cl HNO <sup>3</sup> )
Flacon laveur. 6	60 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O distillée		
Flacon laveur. 7	20 gr. Kl dans 100 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O	} 1000 cm <sup>3</sup>	Cl
Flacon laveur. 8	7 gr. Kl » 150 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O		
Flacon laveur. 9	4 gr. Kl » 100 cm <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O		

*Analyses.*

Il y a donc lieu de faire quatre séries d'analyses :

1. Ensemble des combinaisons de l'azote en 1, 2, 4 et 5.
2. Détermination de l'acide nitrique réduit en 2 et 4.
3. Analyse de l'acide chlorhydrique en 1 et 5.
4. Dosage du chlore libre en 7.

Toutes les analyses des combinaisons de l'azote ont été calculées en grammes et en % sur la quantité totale de NaNO<sup>3</sup>, (dans d'autres cas sur la quantité de HNO<sup>3</sup> employée); pour les analyses des combinaisons chlorées, nous les avons calculées en grammes et en % de la quantité totale de chlore employée.



La détermination de l'ensemble des combinaisons de l'azote a été faite d'après la méthode du professeur Lunge au moyen du volumètre à gaz <sup>1</sup>.

Résultat de l'analyse du n° 14 :

N° du flacon.	Contenant.	Quantité pipetée pour l'analyse.	Cm <sup>3</sup> NO dég. (à 0° et 760 <sup>mm</sup> ).	Quantité de NaNO <sup>3</sup> contenue dans le ballon.	
				en gr.	en %
1	100 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>5</sup>	4.5	0.171	4.71
2	200 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup>	21.9	3.333	91.7
4	100 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	1.8	0.068	1.9
5	200 cm <sup>5</sup>	10 cm <sup>3</sup>	0.4	0.030	0.83
Total.				3.6032	99.14%

La détermination de l'acide nitrique réduit fut faite par la méthode du permanganate, modifiée par Lunge <sup>2</sup>.

La solution du permanganate potassique employée pour la nitrose concentrée du flacon N° 2 est une solution  $\frac{1}{2}$  normale dont 1 cm<sup>5</sup> correspond à 0.0030032 gr. de fer ou 3.000 cm<sup>3</sup> d'oxygène actif; pour la nitrose très diluée (flacon N° 4), j'employais la même solution au  $\frac{1}{20}$  normale.

#### Analyse de l'acide azotique réduit en 2 et 4.

N°	Contenant.	KMno <sup>4</sup>	Nitrose employée.
2	200 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ n	18.4 cm <sup>3</sup>
4	100 cm <sup>5</sup>	10 cm <sup>3</sup> $\frac{1}{20}$ n	34.0 cm <sup>3</sup>

La solution  $\frac{1}{2}$  normale du permanganate potassique équivaut à 0.028 gr. de fer ou à 0,0095 gr. N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> par cm<sup>5</sup>.

0.0095 gr. N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> calculé en NaNO<sup>3</sup> correspond à 0.02125 gr. NaNO<sup>3</sup>.

La solution de permanganate employée dans cet essai correspondait par cm<sup>5</sup> à 0.030032 gr. fer ou 0.02403 gr. NaNO<sup>3</sup>.

#### Calcul de N<sup>2</sup>O<sup>5</sup> réduit en 2.

$$\text{N}^2\text{O}^5 \text{ cont. dans 1 l. nitrose} = \frac{24.03 \times 10 \text{ cm}^5 \text{KMno}^4}{18.4 \text{ cm}^5 \text{ nitrose}} = 12,41 \text{ gr.}$$

<sup>1</sup> Lunge, *Vade-mecum du fabricant de produits chimiques*, page 184.

<sup>2</sup> Lunge, *idem*, p. 182.

Si dans un litre de nitrose il y a 12.41 gr.  $\text{HNO}^3$  réduit, dans  $200 \text{ cm}^3$  il y en aura 2.481 gr.

*Calcul de  $\text{N}^2\text{O}^3$  réduit en 4.*

$$\frac{1 \text{ cm}^3 \text{KMnO}^{\frac{4}{20}}\text{n} \text{ correspond à } 0.002403 \text{ gr. NaNO}^3 \text{ x} = 2.403.10 \text{ cm}^3 \text{KMnO}^{\frac{4}{10}}\text{n}}{34 \text{ cm}^3 \text{ nitrose.}} = 0.69 \text{ gr. HNO}^3 \text{ dans 1 litre.}$$

Dans  $100 \text{ cm}^3$  nous avons donc 0.069 gr.  $\text{HNO}^3$  réduit.

La quantité de  $\text{N}^2\text{O}^3$  dans les flacons 2 et 4 est donc :  $2,481 + 0.069 = 2,550$  gr.

Nous avons trouvé précédemment que la quantité totale des composés de l'azote était 3.401 gr. ; en retranchant  $\text{N}^2\text{O}^3$  nous obtenons  $3.401 - 2.550 = 0.851$  gr. quantité qui représente l'acide nitrique simplement mélangé à l'acide sulfurique.

*Détermination du chlore et de l'acide chlorhydrique.*

On s'assure, tout d'abord, que l'acide sulfurique ne contient plus d'acide chlorhydrique; dans le cas où il se produirait un trouble par le nitrate d'argent, on déterminerait le chlore gravimétriquement. En général, lorsque l'air avait passé suffisamment longtemps, c'est-à-dire 3 heures au moins, l'acide sulfurique ne contenait plus de Cl.

L'acide chlorhydrique formé dans la réaction se trouve tout entier contenu dans les flacons laveurs à eau. On pipette de la solution une quantité déterminée, puis on neutralise par le bicarbonate de sodium pur, et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution d'arséniate de sodium comme indicateur; ensuite on titre avec une solution  $\frac{1}{10}$  normale de nitrate d'argent jusqu'au moment où la coloration blanc bleuâtre du précipité passe à la couleur chair. Dans le cas où la solution d'acide chlorhydrique contient encore du chlore, ce dont on s'assure d'abord par l'odeur et par du papier amido-ioduré, on titrerait le Cl libre d'après la méthode de Penot, au moyen d'une solution d'arsénite de sodium au  $\frac{1}{10}$  normale et du papier amido-ioduré comme indicateur. Dans les premières déterminations nous avons toujours du chlore libre à côté de HCl. Ce n'est que par le passage de l'air, pendant 3 heures au moins, que nous pouvions débarrasser la solution de HCl de tout le chlore libre. La quantité d'eau était suffisamment grande pour retenir tout l'acide chlorhydrique et éviter ainsi des pertes.

La solution d'iode provenant de la décomposition de l'iodure de potassium des trois derniers flacons laveurs était titrée par une solution  $\frac{1}{10}$  normale d'arsénite de sodium jusqu'à complète décoloration. On ajoute alors quelques gouttes d'amidon soluble et la quantité nécessaire d'une solution d'iode au  $\frac{1}{100}$  normale pour produire la coloration bleue. On calcule les résultats obtenus en tenant compte de ce que 1 cm<sup>3</sup> de la solution de nitrate d'argent indique 0.00355 gr. Cl et 1 cm<sup>3</sup> de la solution d'acide arsénieux correspond à 0.00355 gr. Cl.

N° du ballon.	Capacité.	Quantité employée.	cm <sup>3</sup> As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> $\frac{4}{10}$ employés.	cm <sup>3</sup> AgNO <sup>3</sup> empl.	Gr. Cl.	Gr. Cl. comme HCl.
1	100	5 cc	—	0.3	—	0.021
5	200	15 cc	0	11.7	0	0.837
6	1000	20 cc	12.30	—	2.192	—

Tous les chiffres se rapportant au chlore sont calculés en gr. de chlore et le % est rapporté à 3.04 gr. Cl., soit la quantité de chlore contenue dans 5 gr. de chlorure de sodium.

Le résultat peut donc s'exprimer comme suit :

Chlore employé comme NaCl		3.04 gr.
Chlore libre	2.192 gr.	72.11 %
Ac. chlorhydrique	6.837 gr.	27.53 %
Chlorure de sodium non décomposé	—	—
	0.021 gr.	0.7 %
Total du chlore dosé,	3.034 gr.	100.0 %

#### *Causes d'erreur.*

L'essai dont je viens de donner l'exemple a été fait quatre mois après avoir commencé ce travail. Dans les premiers essais, les résultats furent beaucoup moins satisfaisants. Au commencement nous avions l'intention de ne doser que le chlore et les oxydes d'azote dégagés; ce n'est qu'après quelques essais que nous avons vu qu'il était nécessaire de doser le chlorure de sodium et le nitrate de sodium restants dans la cornue et aussi l'acide chlorhydrique formé dans la réaction.

Comme le montrent les calculs de l'exemple cité, dans les flacons laveurs N<sup>os</sup> 5 et 6 il ne se trouvait que de l'acide chlorhydrique, et dans les derniers flacons à iodure potassique tout le

chlore libre avait été absorbé et aucun chlore n'était resté dans les bouteilles à acide sulfurique.

Lorsque nous avons cessé de chauffer la cornue, le chlore et l'acide chlorhydrique dégagés étaient répartis dans tous les flacons laveurs soit dissous, soit comme gaz. Dans la première série d'appareils d'absorption, le chlore et l'acide chlorhydrique étaient mélangés à l'acide sulfurique et au sulfate acide de nitrosyle. Il s'agissait donc de débarrasser l'acide sulfurique de tous ces produits chlorés, ce qui nous a réussi en faisant passer à travers l'appareil, une fois la réaction terminée, un courant d'air lent et constant pendant 3 heures au moins. Si le courant d'air était trop rapide, il en résultait des pertes par entraînement de l'acide azotique.

La cause d'erreur la plus importante était l'attaque des bouchons et des joints de caoutchouc de l'appareil. Dans les premiers essais la cornue était fermée par un bouchon de caoutchouc. Malgré la petite surface présentée aux gaz, la partie inférieure était profondément attaquée, surtout pour le procédé Dunlop où les gaz dégagés étaient portés à une haute température, 200° environ.

Dans les recherches postérieures, nous avons remplacé le bouchon de caoutchouc par une fermeture hermétique de verre. La tige de l'entonnoir à robinet était élargie au chalumeau, la partie élargie était soigneusement rodée, de telle façon qu'elle pénétrât et fermât complètement l'ouverture de la cornue (fig. 3).

Enfin, les seules sources que nous avons pu utiliser pour la partie technologique de ce travail sont les brevets. A côté de leur confusion et de leur peu de clarté pour ce qui concerne la partie scientifique de ce travail, c'est-à-dire l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide nitrique, les brevets étaient aussi le plus souvent très incomplets.

## CHAPITRE II

### L'eau régale.

L'eau régale s'obtient en mélangeant des acides nitrique et chlorhydrique aqueux; à froid déjà et plus facilement à chaud, elle se colore en jaune et dégage du chlore et des combinaisons oxygénées de l'azote. Comme je l'ai indiqué dans l'introduction,

la réaction de l'eau régale est généralement exprimée par l'équation



Depuis la détermination de densité de vapeur de Goldschmidt, cette réaction est admise comme la seule exacte. On trouve cependant dans beaucoup d'auteurs la décomposition de l'eau régale exprimée par d'autres réactions. Ces erreurs proviennent d'observations incomplètes et surtout de travaux dans lesquels manque une méthode d'analyse rigoureuse et exacte.

D'après Kœne, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique réagissent déjà l'un sur l'autre au-dessous de 0°. Schœnbein observa qu'un excès d'eau ajouté à l'eau régale reforme la combinaison primitive.

Baudrimont a observé qu'un mélange de 5 p. d'acide chlorhydrique P. S. 1.156 et 3 p. d'acide nitrique P. S. 1.314, chauffé à 86°, dégage des gaz rouges et la température de la réaction monte jusqu'à 108°9 où elle demeure constante.

D'après Berzélius, la couleur jaune de l'eau régale provient du Cl et du N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> qui y est dissous.

Nous avons pensé reprendre la question de l'eau régale et jeter un peu de clarté au milieu des opinions si diverses émises à ce sujet depuis le commencement du siècle.

### *Première série d'essais.*

Dans cette première partie nous avons voulu analyser aussi exactement que la méthode employée le permettait les produits gazeux provenant de la décomposition de 3 molécules d'acide chlorhydrique et 1 molécule d'acide nitrique.

L'appareil employé est représenté à la fig. (1). Il se compose d'une cornue avec entonnoir à robinet rodé, reliée à 3 séries de flacons d'absorption. La première série est formée d'un flacon laveur, d'un tube à boule et d'un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré; la deuxième série est formée d'un d'un tube à boules et d'un flacon laveur contenant de l'eau distillée; la troisième série, de 3 flacons laveurs contenant de l'iodure de potassium.

*1<sup>er</sup> Essai.* — L'appareil étant disposé comme je viens de l'indiquer, j'ai relié l'ouverture de l'entonnoir à robinet avec un appareil à anhydride carbonique. L'anhydride carbonique était séché par l'acide sulfurique et conduit dans l'appareil pendant



trois quarts d'heure, afin d'expulser complètement l'air. Lorsque tout l'appareil était rempli d'une atmosphère d'acide carbonique, je fermais le robinet *r*, j'enlevais le bouchon de caoutchouc de l'entonnoir à robinet et je versais 15.24 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 4.092 cm<sup>3</sup> d'acide azotique concentré. Cette quantité, dans la proportion de 3 mol. HCl à 1 mol. HNO<sup>3</sup>, correspond à 6.570 gr. HCl et 3.78 gr. HNO<sup>3</sup>. En ouvrant la pompe et le robinet de l'entonnoir, je laissais le mélange des acides pénétrer dans la cornue. L'expérience ainsi disposée, la cornue était chauffée par l'intermédiaire d'un bain marie. Le dégagement des gaz se produisit de 30° à 78°; lorsque le thermomètre eut atteint 78°, j'ai arrêté de chauffer, et j'ai tourné la tige recourbée de l'entonnoir de telle sorte que l'extrémité ne plongeât pas dans le liquide restant dans la cornue, et en reliant de nouveau l'appareil à un appareil à anhydride carbonique, j'introduisis ce dernier pendant 5 heures et je fis l'analyse du contenu des flacons laveurs, ainsi que des acides restant dans la cornue. Les résultats se trouvent indiqués dans la table 1, essai N° 1.

Si la décomposition se produit exactement d'après la réaction



le chlore de l'acide chlorhydrique dosé provenant de la décomposition de NOCl devrait être en quantité exactement moitié plus petite que le chlore libre et la nitrose calculée en acide azotique en quantité correspondant aux données de l'équation. Si je prends la quantité de chlore libre et que je calcule la quantité théorique d'acide chlorhydrique qui aurait dû se former dans la décomposition, elle sera évidemment la moitié de la quantité du Cl. libre, et l'acide azotique théoriquement serait

dans la proportion  $\frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl libre trouvé}} = \frac{\text{HNO}_3}{x}$

Rapportées à	Quantités théoriques.		Quantités trouvées.
Chlore libre.	1.490 gr.	Cl libre	1.490 gr.
HCl théorique	0.745 gr.	HCl	0.824 gr.
HNO <sup>3</sup> »	1.286 gr.	HNO <sup>3</sup>	1.213 gr.

Les chiffres trouvés ne correspondent pas aux quantités théoriques; nous trouvons une quantité d'acide chlorhydrique supérieure à la théorie et l'acide azotique en quantité inférieure.

2° *Essai*. — L'appareil employé est le même que pour l'essai N° 1. L'essai N° 2 fut fait en présence de l'air et de l'acide sulfurique. La cornue contenant 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 60°B était chauffée au bain-marie à 70°. Cette température une fois atteinte, j'introduisais peu à peu dans la cornue un mélange de 7.621 cm<sup>3</sup> HCl conc. et 2046 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> conc. correspondant à 3.285 gr. HCl et 1.89 gr. HNO<sup>3</sup> dans la proportion de 3 molécules HCl et 1 molécule HNO<sup>3</sup>. Un dégagement gazeux régulier se produisait et la température montait jusqu'à 96°.

Lorsque la température fut à 96°, j'interrompis l'essai et après avoir tourné la tige de l'entonnoir de façon à ce qu'elle ne plongeât plus dans le liquide, afin que le courant d'air n'agît pas sur la solution d'eau régale restante et n'entraînât pas les produits gazeux qui pourraient y être dissous, je fis passer un courant d'air pendant 3 heures. Au bout de ce temps le courant d'air était interrompu et les liquides des flacons laveurs étaient analysés.

Si nous calculons comme dans l'essai 1 les quantités théoriques de HCl et de HNO<sup>3</sup> qui auraient dû se dégager proportionnellement au chlore libre dosé et que nous les comparions aux quantités trouvées nous aurons :

	Quantités théoriques.		Quantités trouvées.
Rapportées à	1.707 gr. Chlore libre	Chlore libre	1.707 gr.
HCl	0.8535 gr.		1.110 gr.
HNO <sup>3</sup>	1.514 gr.		1.481 gr.

Nous voyons que, malgré les conditions différentes dans lesquelles s'est opéré l'essai N° 2, nous obtenons les mêmes résultats que dans l'essai N° 1, c'est-à-dire une quantité de HCl supérieure à la théorie et une quantité de HNO<sup>3</sup> un peu inférieure au chiffre théorique.

Si nous trouvons dans ces deux cas une quantité d'acide chlorhydrique supérieure à la théorie, nous devons admettre qu'elle s'est échappée de la cornue sans prendre part à la réaction; en chauffant le mélange des acides, une partie de l'acide chlorhydrique s'est simplement volatisée sous l'action de la chaleur.

Dans l'essai N° 3 nous chercherons à empêcher cette volatilisation partielle de l'acide chlorhydrique; pour cela nous introduirons le mélange des acides chlorhydrique et nitrique en petite quantité dans l'acide sulfurique 60° B, porté à la température de 100°. Le mélange des acides s'écoule de l'entonnoir



goutte à goutte, de telle façon que les deux acides réagissent immédiatement au contact de l'acide sulfurique.

Quantités employées:  $\text{H}^2\text{SO}^4$  10  $\text{cm}^3$ .

HCl 9.2766  $\text{cm}^3$  soit 4.0093 gr.

$\text{HNO}^3$  2.479  $\text{cm}^3$  soit 2.307 gr.

Proportions moléculaires: 3 HCl + 1  $\text{HNO}^3$ .

L'acide sulfurique de la cornue était préalablement porté à  $100^\circ$  et maintenu à cette température pendant toute la durée de l'essai. Le dégagement gazeux terminé, j'introduisis un courant d'air pendant 5 heures.

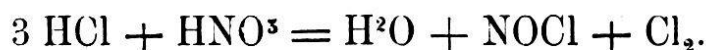
Si nous calculons, proportionnellement au chlore libre dosé, les quantités théoriques de HCl et  $\text{HNO}^3$  et que nous les comparions aux résultats obtenus, nous trouvons :

	Quantités théoriques.	Quantités trouvées.
rapportées à	2.485 gr. Cl	2.485 gr. Cl. libre.
	1.2425 gr.	1.280 gr. HCl.
	2.215 gr.	2.161 gr. $\text{HNO}^3$ .

Nous voyons que les quantités théoriques et trouvées de HCl sont sensiblement égales et que nous avons pu par ce moyen éviter la volatilisation partielle de HCl.

Quant à l'acide nitrique, le chiffre trouvé est comme précédemment inférieur à la théorie.

Nous pouvons donc constater que la réaction entre 3 molécules de HCl et 1 molécule  $\text{HNO}^3$  peut s'exprimer par la réaction



### *Seconde série.*

La 2<sup>e</sup> série d'essais fut faite avec des quantités d'acide azotique supérieures à celles employées dans la série 1. Dans les essais N<sup>o</sup> 4 et 5, la proportion moléculaire des acides est de 4 : 2 et dans l'essai N<sup>o</sup> 6 de 2 : 2.

L'appareil employé est identique à celui des essais précédents.

Essai N<sup>o</sup> 4: HCl gr. 3.00 gr.  $\text{HNO}^3$  2.589, correspondant à 6.9575  $\text{cm}^3$  HCl et 2.802  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}^3$ . Température de  $40^\circ$ - $90^\circ$ . Temps pendant lequel s'effectue la réaction : 2 h. Passage de l'air : 3h.

	Quantités trouvées	Quantités calculées sur Cl libre. d'après formule $3\text{HCl} + 1\text{N}^2\text{O}^3$
Cl libre	1.845 gr.	1.845
HCl	1.115 gr.	0.923
$\text{HNO}^3$ réduit comme $\text{N}^2\text{O}^3$	1.606 gr.	1.738

Dans l'essai N° 5 qui sert de contrôle à l'essai N° 4 nous trouvons dans les mêmes conditions les chiffres suivants :

Cl libre	1.911 gr.	1.911
HCl	1.010 gr.	0.955
$\text{HNO}^3$ réd. à l'état de $\text{N}^2\text{O}^3$	1.643 gr.	1.696

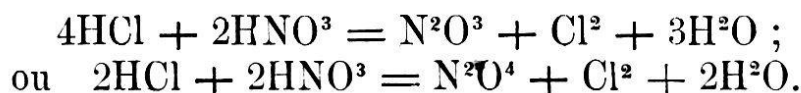
La quantité d'acide chlorhydrique restée dans la cornue est indiquée dans la table I, N° 4 et 5.

Dans l'essai N° 6, nous avons opéré avec une quantité d'acide azotique et d'acide chlorhydrique dans la proportion moléculaire de 2 à 2.

L'appareil est resté le même. Quantité d'acides employée temp. 40°-96° : HCl 3.00 gr.  $\text{HNO}^3$  5.178 gr. correspondant à HCl PS. 1.181 6.9575 cm<sup>3</sup> et  $\text{HNO}^3$  PS. 1.402 5.604 cm<sup>3</sup>. La représentation des résultats se trouve indiquée dans le tableau I, N° 6.

	Quantités trouvées.	Quantités calculées.
Cl libre	2.059 gr.	2.059
HCl	0.869 gr.	1.0295
$\text{HNO}^3$ à l'état de $\text{N}^2\text{O}^3$	1.748 gr.	1.827

Nous voulons seulement constater que les résultats que nous trouvons se rapprochent sensiblement de ceux des essais 1-3. La quantité d'acide chlorhydrique formé tend à diminuer lorsqu'on augmente l'acide azotique entrant en réaction. Nous pouvons en conclure que dans les expériences que nous venons de citer nous ne pouvons séparer tout le chlore de l'acide chlorhydrique à l'état de chlore et qu'à des températures inférieures à 100° la réaction entre HCl et  $\text{HNO}^3$  ne se produit pas d'après la formule



Plusieurs chimistes considèrent la réaction entre HCl et  $\text{HNO}^3$  de la façon suivante :

- 1)  $\text{HCl} + \text{HNO}^3 = \text{NO}^2\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}.$
- 2)  $\text{NO}^2\text{Cl} + 2\text{HCl} = \text{NOCl} + \text{H}^2\text{O} + \text{Cl}^2$

et tendraient à admettre que le chlorure de nitryle existerait, non seulement dans l'eau régale, mais aussi dans les gaz de l'eau régale.

Grâce à l'obligeance de M. le professeur Bamberger, qui nous a communiqué une méthode pour rechercher le chlorure de nitryle, nous avons pu exécuter notre projet. Je saisis cette occasion pour remercier vivement M. le professeur Bamberger.

Les gaz de l'eau régale préalablement séchés sur du chlorure de calcium sont conduits dans une solution d'aniline dans l'éther absolu. En cas de présence de chlorure de nitryle, il se forme de l'acide diazobenzolique  $C^6H^5NHNO^2$  soluble dans l'éther, tandis que le diazobenzol et le chlorhydrate d'aniline formés y sont insolubles. La solution étherée est agitée avec de l'acide sulfurique fortement dilué que l'on ajoute jusqu'à réaction faiblement acide reconnue au moyen de papier au rouge congo. La solution étherée qui contenait une certaine quantité de résines est traitée par l'ammoniaque; la solution ammoniacale, après décoloration par le charbon animal, est légèrement acidifiée par l'acide sulfurique, puis agitée avec de l'éther. La solution étherée est en partie distillée, puis évaporée. Chaque fois que nous avons fait cet essai nous n'avons pas obtenu d'acide diazobenzolique, ni aucune de ses réactions. Nous avons essayé tout d'abord avec de l'eau régale, puis avec un mélange de 2 parties d'acide chlorhydrique et 2 parties d'acide azotique.

Quoique le résultat fût négatif, nous pouvons en conclure que le chlorure de nitryle  $NO^2Cl$  n'existe pas dans les gaz de l'eau régale.

Nous avons encore fait un essai qualitatif permettant d'expliquer pourquoi l'acide nitrosylsulfurique s'est trouvé toujours en quantité inférieure à la quantité théorique dans nos analyses d'eau régale et pourquoi Baudrimont, Gay-Lussac et Goldschmidt ont trouvé dans les premières parties gazeuses dégagées de l'eau régale une quantité de chlore plus forte qu'au milieu de l'expérience.

Dans une cornue nous avons mélangé 3 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique. La cornue était reliée à 3 flacons laveurs contenant  $20\text{ cm}^3$  d'eau. La cornue était chauffée au bain-marie, tandis que les flacons laveurs étaient refroidis par un mélange de sel et de neige.

Au commencement, les gaz furent complètement absorbés et

le liquide restait incolore, il se passait évidemment la réaction décrite par Schœnbein



puis petit à petit le liquide, dans le premier flacon laveur, s'est coloré en jaune. Après un dégagement gazeux d'environ demi-heure, le liquide du premier flacon laveur était fortement coloré en jaune-brun, tandis que dans les deux autres flacons laveurs le liquide était coloré en vert.

En analysant le premier flacon laveur, nous avons trouvé des acides chlorhydrique, azotique et azoteux; ces trois substances provenaient évidemment d'un mélange de HCl et HNO<sup>3</sup> régénérés et d'une petite quantité de chlore, à côté d'une très grande quantité de NOCl qui, en se dissolvant dans le mélange des acides, communiquait à la solution sa couleur caractéristique.

Les deux flacons laveurs suivants, dont l'odeur et la couleur accusaient la présence du chlore, ne contenaient, à côté de ce dernier gaz dissous, qu'une petite quantité de composés azotés. Ce résultat nous prouve que le chlorure de nitrosyle est beaucoup plus soluble dans un mélange de HCl et HNO<sup>3</sup> que le chlore.

Nous pouvons alors nous représenter l'eau régale comme une dissolution de différents gaz, de laquelle, suivant les conditions de concentration et de température, les gaz dissous se dégagent d'autant plus facilement qu'ils y sont moins solubles.

Au commencement, nous aurions donc une forte proportion de chlore et une faible proportion de chlorure de nitrosyle; ceci nous explique pourquoi Gay-Lussac et Goldschmidt ont obtenu de si grandes différences dans leurs résultats suivant qu'ils analysaient les gaz de l'eau régale au commencement ou au milieu du dégagement.

*Température de décomposition de l'eau régale.* — L'acide chlorhydrique de densité 1.185 et l'acide nitrique de densité 1.402, mélangés dans la proportion moléculaire de 3 à 1, se colorent en jaune déjà à 14° et le dégagement commence à 35°. En continuant de chauffer, le dégagement gazeux continue et la température monte jusqu'à 108°9.

En préparant une eau régale avec des acides chlorhydrique et azotique dans la même proportion de 3 à 1, mais moins concentrés, la température à laquelle commence le dégagement gazeux est beaucoup plus élevée. Un mélange de 3HCl (1.185) et

$\text{HNO}^3$  (1.310) commence à développer des gaz seulement de  $48^\circ$ - $50^\circ$  et un mélange de  $3\text{HCl}$  (1.185) et  $\text{HNO}^3$  (1.265) se décompose seulement vers  $70^\circ$ . En chauffant ces différents mélanges, il se produit d'abord des gaz rouge-brun composés de  $\text{NOCl}$  et  $\text{Cl}$  et à la fin, lorsque l'acide n'est plus assez concentré, il distille des acides chlorhydrique et azotique aqueux; ce mélange bout, comme l'avait indiqué Baudrimont, à  $108^\circ 9$ .

En résumé, nous pouvons définir l'eau régale: Un mélange de 3 p. d'acide chlorhydrique concentré et 1 p. d'acide azotique concentré. Les deux acides réagissent au sein de leur solution et il se forme, d'après l'équation

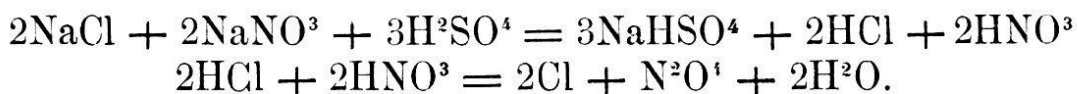


du chlorure de nitrosyle et du chlore; ces deux gaz se dissolvent au sein du liquide et le colorent en jaune-brun. Si l'on élève la température à  $35^\circ$ , les gaz dissous se dégagent. Au commencement le chlore, moins soluble, se développe en plus grande quantité que le chlorure de nitrosyle, entraînant avec lui une petite quantité d'acide chlorhydrique qui ne prend pas part à la réaction. En continuant à chauffer l'eau régale, le dégagement continue jusque vers  $90^\circ$ - $100^\circ$ . A ce moment, la solution complètement décolorée, distille un mélange d'acide aqueux jusqu'au moment où le liquide forme un mélange d'hydrate de  $\text{HCl}$  et de  $\text{HNO}^3$ ; alors la température reste constante et la solution distille à  $108^\circ 9$ .

### CHAPITRE III

#### Procédé de Dunlop.

Dans le brevet anglais n° 11626, du 16 mars 1847, Dunlop<sup>1</sup> décrit un procédé de préparation du chlore par décomposition du chlorure de sodium et du nitrate de sodium par l'acide sulfurique. Dans la réaction il se forme du bisulfate de sodium, tandis que les acides azotique et chlorhydrique sont mis en liberté et se décomposent tous deux en chlore, eau et oxydes d'azote d'après la réaction suivante :



<sup>1</sup> Lunge, *Sodainindustrie 2<sup>e</sup> Aufl., Bd. I, S. 378*, Dingler, *Polyt. J. 151* 48 Muspratt *Techn. et Chemie*, 2570.



On obtient ainsi un mélange de chlore et d'oxydes d'azote que l'on sépare l'un de l'autre en les faisant traverser de l'acide sulfurique concentré; ce dernier absorbe le tétr oxyde d'azote, tandis qu'il ne retient pas le chlore. Ce dernier peut être immédiatement employé dans la chambre à chlorure de chaux.

La solution d'acide sulfurique nitreux est utilisée dans la fabrication de l'acide sulfurique; en la mélangeant à l'eau, il se dégage des oxydes d'azote qui sont conduits dans les chambres de plomb.

Il ressort de ce fait que l'acide chlorhydrique est transformé en chlore presque sans frais.

Telle que la comprenait Dunlop, cette méthode n'est avantageuse que si l'on peut utiliser directement la nitrose obtenue dans la fabrication de l'acide sulfurique. Le procédé de fabrication de Dunlop fut mis en pratique et utilisé pendant plusieurs années dans la fabrique Tennant, à Glasgow.

L'appareil employé se composait de deux cylindres en fer de 1.83 m. de diamètre et 2.13 m. de longueur, qui étaient murés dans un fourneau. Chaque cylindre contient 600 kg. de nitrate, et la quantité correspondante de chlorure de sodium et d'acide sulfurique.

La température de chauffe ne s'élevait pas au-dessus de 200° à 240°. L'acide sulfurique mesurait 60° B et était employé en quantité suffisante pour produire du sulfate acide de sodium. Après la décomposition, ce sulfate acide de sodium était porté dans un four à sulfate ordinaire et mélangé à la quantité correspondante de chlorure de sodium et transformé en sulfate neutre.

Les gaz s'échappant de la cornue étaient conduits à travers 5 bonbonnes pleines d'acide sulfurique où les oxydes d'azote se dissolvaient, puis le chlore était lavé dans une tour où de l'eau ruisselait sur des pierres humides. Le chlore était ainsi purifié des petites quantités d'acide chlorhydrique qu'il pouvait encore contenir<sup>1</sup>.

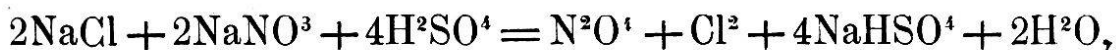
C'est par le procédé Dunlop que nous avons commencé nos

<sup>1</sup> A côté de la formule de décomposition indiquée par Dunlop, et reproduite par la plupart des auteurs classiques (Wurtz, Graham-Otto Dammer), Muspratt dans « *Technische Chemie* », 1889, II 569, en décrivant le procédé Dunlop, donne la réaction suivante :



essais en mai dernier, et ce n'est qu'après plusieurs tâtonnements que nous sommes arrivés à une forme définitive de l'appareil (fig. 1). Dans le premier mois, par exemple, nous n'avons pas employé de flacon laveur à eau et l'acide chlorhydrique formé n'était pas condensé.

Dans la première série d'essais, les quantités de substances entrant en réaction ont été calculées d'après la formule



c'est-à-dire, pour décomposer 5 gr. de NaCl, il faudra 7,265 gr. NaNO<sup>3</sup> et 16.72 gr. HSO<sup>4</sup> ou 12.53 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 60° B.

L'appareil était composé (fig. 1) de la cornue reliée à 6 flacons laveurs ; les 3 premiers contenaient de l'acide sulfurique, les 3 derniers une solution de iodure de potassium. Il n'y avait pas de flacon laveur à eau pour condenser l'acide chlorhydrique et la cornue était chauffée directement au brûleur de Bunsen.

Les essais n<sup>os</sup> 7 et 8 ne devaient servir que d'essais préliminaires et la cornue contenait à côté de NaCl et NaNO<sup>3</sup> nécessaires, une quantité 3 fois supérieure d'acide sulfurique. Le temps pendant lequel l'air a passé n'a pas été très considérable et en outre, il y a eu des pertes d'acide azotique. Si nous donnons ces essais, c'est à cause de l'intérêt que présente le chlore libre obtenu. Les résultats se trouvent indiqués aux n<sup>os</sup> 7 et 8 de la table 2. La totalité du chlorure de sodium fut décomposée et l'acide chlorhydrique formé oxydé complètement en chlore, tandis qu'il est resté dans la cornue 42.68 % et 40.07 % de NaNO<sup>3</sup> non décomposé. L'acide azotique dosé dans l'acide sulfurique se répartit de la façon suivante : 44.42 % et 44.27 % sous forme de N<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, c'est-à-dire à l'état d'acide nitrosyl-sulfurique et 7.46 % et 8.97 % sous forme d'acide azotique libre.

Dans les essais N<sup>o</sup> 9 et 10, la quantité d'acide sulfurique était exactement la quantité nécessaire pour former NaHSO<sup>4</sup>, soit 12.55 cm<sup>3</sup>. La température de décomposition a été poussée jusqu'à 220°. L'acide chlorhydrique n'était pas condensé.

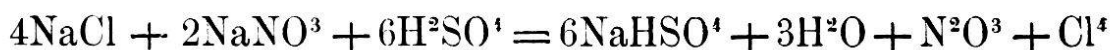
Les résultats obtenus se trouvent à la table 2. Ils diffèrent notablement des essais précédents. Le chlore libre = 84.42 % et 85.4 % et il est resté dans la cornue une proportion beaucoup plus forte de NaNO<sup>3</sup> non décomposé, et dans l'acide sulfurique 37.89 % et 39.65 % d'acide azotique sous forme d'acide nitrosylsulfurique et 62.26 % et 81 % sous forme d'acide azotique.



Nous avons conclu de cette série d'essais que la formule de décomposition n'était pas exacte et que la quantité de  $\text{NaNO}^3$  était trop forte. Si, à la fin de l'expérience, nous avons chauffé davantage, afin de décomposer tout le nitrate, nous aurions obtenu la quantité correspondante au  $\text{NaNO}^3$  de la cornue, comme  $\text{HNO}^3$  dans l'acide sulfurique.

Si dans les deux premiers essais nous avons obtenu la totalité du  $\text{NaCl}$  décomposé en  $\text{Cl}$  libre, cela provient de la quantité supérieure d'acide sulfurique qui exerçait une action de masse sur le  $\text{NaNO}^3$  et chassait, dès le commencement de la réaction et simultanément à l'acide chlorhydrique une quantité suffisante de  $\text{HNO}^3$  pour réduire  $\text{HCl}$ .

*4<sup>e</sup> Série d'essais.* Dans les essais suivants, les quantités employées ont été calculées d'après la formule



Pour décomposer 5 gr. de  $\text{NaCl}$  il fallait 3.632 gr.  $\text{NaNO}^3$  et 9.41  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique à 60° B.

La température de décomposition était assez élevée pour décomposer tout le nitrate de sodium. Dans l'appareil nous avons intercalé un tube à 10 boules et un flacon laveur entre les laveurs à acide sulfurique et ceux à iodure de potassium, afin de condenser l'acide chlorhydrique.

Les résultats sont représentés à la table 2, nos 11-14. Le chlore libre varie de 66.09 à 72.11, l'acide chlorhydrique de 27 à 32.67 %. L'acide azotique dosé comme  $\text{N}^2\text{O}^3$  varie de 69.63 à 75.59 %, tandis que l'acide azotique dosé comme  $\text{HNO}^3$  varie de 11.41-23.40 %.

Dans la cornue, la totalité du chlorure de sodium était décomposée, ce qui n'est pas le cas pour le nitrate de sodium. Les faibles quantités de  $\text{NaCl}$  restant dans la cornue proviennent de projection des sels contre les parois où ils n'ont pas été attaqués par les acides. Dans chaque opération il était facile de distinguer deux phases de réaction : la première où les gaz s'échappant de la cornue avaient une couleur vert-rougeâtre, puis la réaction semblait diminuer et pour arriver à la seconde, il fallait élever fortement la température de la cornue pour provoquer la formation de gaz rouge-brun.

Si nous tenons compte de cette observation et que nous étu-

dions les résultats trouvés, nous pourrions expliquer ce qui se passe dans cette décomposition.

### Discussion des résultats obtenus dans les 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> séries d'essais.

Si, comme l'indiquent la plupart des auteurs, il se forme  $N^2O^4$ , nous devrions trouver dans le dosage de l'acide azotique dans l'acide sulfurique exactement la moitié de l'acide azotique sous forme d'acide nitrosylsulfurique, respectivement  $N^2O^3$ , et l'autre moitié sous forme d'acide azotique, et le nitrate de sodium devrait être complètement décomposé. Si dans la seconde série la réaction se passe d'après l'équation



nous devrions trouver 100 % d'acide azotique sous forme d'acide nitrosylsulfurique dans l'acide sulfurique. En outre, l'acide chlorhydrique devrait être totalement décomposé en Cl. ce n'est pas le cas non plus.

Nous devons en outre admettre que l'acide chlorhydrique recueilli dans les laveurs à eau provient d'une quantité correspondante de  $NOCl$  décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide chlorhydrique régénéré est entraîné par l'air et recueilli dans l'eau. Par ce fait nous serions conduits à admettre que pendant la première partie de la décomposition, tant que les gaz de la cornue sont colorés en vert-rougeâtre, il se produit la décomposition suivante :

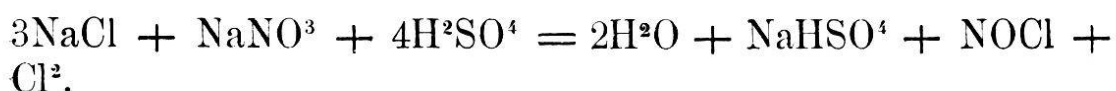


Par cette réaction, il se produirait donc exactement 66 % de Cl, 33 % de  $HCl$ , et puisque nous opérions sur une proportion moléculaire de  $2NaCl$  et  $2NaNO^3$  dans la première série d'essai, nous aurions dû théoriquement obtenir 33 % de  $NaNO^3$  décomposé, tandis que dans la 2<sup>e</sup> série où nous travaillons avec la proportion  $2NaCl$  pour  $1NaNO^3$ , l'on devrait trouver 66 % de  $NaNO^3$  à l'état de  $N^2O^3$ . Comme le fait voir la table II, nous avons obtenu dans les essais 7-10 des quantités de  $N^2O^3$  un peu supérieures (en moyenne 5 %). Ce fait s'explique facilement, si nous admettons que dans la deuxième partie de la réaction, lorsqu'il ne se dégage que des gaz rouge-brun, nous n'ayons à

ce moment qu'une simple décomposition du nitrate de sodium par l'acide sulfurique et distillation de l'acide azotique produit. Cet acide azotique distillant à la fin de l'opération arriverait dans les flacons laveurs où il serait retenu par l'acide sulfurique, mais à ce moment tout l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de nitrosyle n'est pas encore entraîné dans les laveurs à eau et cette quantité d'acide chlorhydrique restant dans l'acide sulfurique réagirait sur l'acide azotique provenant de cette distillation postérieure et formerait une quantité de  $\text{N}^2\text{O}^3$  supérieure à la théorie. A cette quantité de  $\text{N}^2\text{O}^3$  formée, supérieure à la théorie, correspond aussi une quantité de chlore aussi supérieure à la théorie, c'est-à-dire à 66 %. C'est d'ailleurs ce que les résultats indiquent clairement.

Dans les essais n<sup>os</sup> 7 et 8, si nous avons obtenu 94.2 et 99.4 % de Cl, cela provient de l'action de masse exercée par l'acide sulfurique sur le nitrate de sodium. Il forme une quantité suffisante de  $\text{HNO}^3$  simultanément à la réaction principale, et cet acide azotique arrive à temps dans la cornue pour décomposer en présence de l'acide sulfurique tout l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de nitrosyle.

Nous pouvons donc résumer et dire : Dans le procédé de Dunlop, que l'on emploie, 2p.NaCl et 2p.NaNO<sup>3</sup> ou 4p.NaCl et 2p.NaNO<sup>3</sup> et la quantité correspondante d'acide sulfurique, il se produit dans la première partie de la décomposition la réaction suivante :



Lorsque cette réaction caractérisée par un dégagement de gaz rouge-vert est en partie terminée, il se produit, à une température plus élevée, une distillation d'acide azotique aux dépens du  $\text{NaNO}^3$  restant dans la cornue. Cet acide azotique arrivant dans les laveurs se trouve en présence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, et au contact de l'acide sulfurique, il se forme une nouvelle quantité de chlore<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Dans la pratique, comme je l'expliquerai à la page 36, il peut et même il doit se former plus de chlore que les résultats n<sup>os</sup> 9-14 de la table II ne l'indiquent.

Les résultats obtenus pour le procédé de Dunlop doivent être comparés avec ceux obtenus dans le procédé de Wallis.

## GHAPITRE IV

## Procédé de Wallis.

Préparation du chlore au moyen d'un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Brevet angl. 13 822, 29 VI, 1892. Brevet allemand 71 095. Brevet français 25 IV, 1893, 227 482.

On introduit dans un vase ou appareil, dit de décomposition, de l'acide sulfurique, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique <sup>1</sup>. On peut faire arriver ce mélange soit par le haut, soit par le bas. Il est utile d'agiter le contenu de l'appareil, et pour cela il est bon d'introduire les liquides par le bas de l'appareil. Pour accentuer l'agitation et permettre aux gaz de se dégager plus facilement et plus abondamment, on peut employer des moyens mécaniques; quand le dégagement commence à faiblir, on lui rend son activité par l'addition d'acide sulfurique chauffé.

Dans certains cas il peut être avantageux de faire traverser le mélange des liquides par un courant d'air sous pression, soit par refoulement, soit par épuisement, pour rendre l'agitation et la réaction chimique encore plus complètes. Les gaz qui se dégagent sont conduits à travers des appareils d'absorption qui contiennent de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique décompose seulement  $\text{NOCl}$  et  $\text{N}^2\text{O}^3$  et forme de la nitrose et de l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique peut être régénéré. Il est cependant préférable d'employer un excès d'acide azotique, l'acide chlorhydrique sera ainsi tout décomposé. Le gaz est lavé à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique qui retient tout l'acide chlorhydrique mélangé au chlore; on lave ce dernier encore une fois dans l'eau pure. Le chlore entraîne souvent de petites quantités de  $\text{N}^2\text{O}^3$  que l'on retient sur du chlorure de sodium qui, purifié de ces dernières traces d'acide azoteux, est conduit où l'on en a besoin.

L'appareil employé par M. Wallis est composé d'un vase en grès comme récipient de décomposition, les gaz dégagés traver-

<sup>1</sup> *Zeitschrift für ang. Chemie*, 1893, 592. *Monit. Scient.*, 1893 212.



sent une série de tours et de barboteurs où ils se trouvent en contact avec le liquide laveur<sup>1</sup>.

L'appareil que nous avons employé est représenté à la figure 1. Il est formé d'une cornue fermée par l'entonnoir à robinet, dont la tige élargie est soigneusement rodée; de 3 laveurs à acide sulfurique, 2 laveurs à eau et 3 à iodure de potassium. Nous avons employé des quantités d'acide chlorhydrique et d'acide azotique correspondant à la proportion moléculaire 4: 2. L'acide sulfurique que nous avons employé est de l'acide sulfurique à 60° B. En présence de l'eau de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, l'acide sulfurique se diluait suffisamment pour que la formation de nitrose soit rendue impossible; il jouait donc le rôle d'agent déshydratant.

L'acide sulfurique était placé dans la cornue et chauffé; je faisais tomber goutte à goutte le mélange des acides chlorhydrique et azotique de l'entonnoir à robinet dans la cornue. En présence de l'acide sulfurique HCl et HNO<sup>3</sup> réagissaient et il se développait des gaz colorés en rouge-vert, à la fin de l'expérience les gaz dégagés prenaient comme nous l'avons vu pour le procédé Dunlop une teinte rouge-brun. Le liquide réagissant était coloré lui-même en rouge foncé.

#### *V<sup>e</sup> Série d'essais.*

Dans ces essais, le mélange des acides placés dans l'entonnoir à robinet descendait goutte à goutte dans l'acide sulfurique chauffé directement par un brûleur de Bunsen. Lorsque le dégagement gazeux fut terminé, je laissai passer l'air pendant 2 h. et l'on procéda à l'analyse.

Les résultats sont indiqués à la table III, nos 15 et 16. Ils ne concordent pas entre eux; dans le premier nous obtenons 76 % dans le second 65 %. Ces différences proviennent de quantités inégales de HNO<sup>3</sup> qui ont distillé de la cornue dans les appareils d'absorption. Dans les essais suivants, nous avons chauffé la cornue dans un bain de glycérine, afin que le mélange des acides réagisse dans des conditions semblables.

<sup>1</sup> M. Wallis a dans un autre brevet, B. ang. 13 047, 1893, proposé de préparer le Cl avec HCl gazeux agissant sur une solution concentrée de nitrate de sodium, il se forme NaCl et l'eau régale qui est décomposée comme précédemment.

*VI<sup>e</sup> Série d'essais.*

Nous avons constaté dans les expériences précédentes qu'il restait dans la cornue une certaine quantité d'acide azotique et nous nous sommes demandé si cet acide azotique pourrait être utilisé en vue de produire une certaine quantité de chlore, afin d'en éviter la distillation. La première partie de l'essai était disposée comme auparavant; après le dégagement des gaz les flacons d'absorption seuls étaient analysés, la cornue et son contenu étaient laissés intacts. L'analyse terminée, l'appareil était remonté, puis j'ajoutais à la cornue 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 60° B, et dans l'entonnoir une certaine quantité d'acides azotique et chlorhydrique.

Essai n° 17.	Quantité de HCl et HNO <sup>3</sup>	1 <sup>re</sup> partie 2 : 1
»	»	2 <sup>e</sup> partie 2 : 1
Essai n° 18.	»	1 <sup>re</sup> partie 2 : 2
»	»	2 <sup>e</sup> partie 2 : 2

Dans ces deux essais, comme le montrent les résultats de la table n° III, dans la 2<sup>e</sup> partie de l'essai, à cause de la plus grande dilution des acides réagissant, nous obtenions moins de chlore et il restait toujours dans la cornue la même quantité d'acide azotique; c'est alors que nous avons fait l'essai n° 19. dans la seconde partie duquel nous avons ajouté seulement de l'acide chlorhydrique en quantité correspondante à l'acide nitrique restant dans la cornue, de telle sorte qu'il s'y trouvait dans la proportion de 3HCl pour 1HNO<sup>3</sup>.

Le résultat montre clairement que de cette façon seulement l'on peut décomposer l'acide nitrique restant dans la cornue, afin d'éviter de régénérer ce dernier par simple distillation.

Dans la *VII<sup>e</sup> Série d'essais*, nous avons cherché quelle était la température la plus convenable à la réaction. C'est depuis 120° que nous avons obtenu la quantité maximum de chlore, soit 76 % et depuis là elle n'augmente pas sensiblement. Dans ces différents essais nous avons placé le col de la cornue légèrement relevé, afin d'éviter que l'acide nitrique soit entraîné en trop grande quantité; il en est resté chaque fois une quantité variant de 36 à 14.20 % qui n'a pas pris part à la réaction.

Dans le dernier essai par contre, le col de la cornue était incliné et nous avons chauffé suffisamment, afin de chasser la

plus grande quantité possible d'acide nitrique. Pour cela nous avons commencé à chauffer la cornue à 120° et la température a été élevée petit à petit jusqu'à 200°. Tout l'acide nitrique a été retrouvé dans les flacons d'absorption sous forme de  $N^2O^3$  ou de  $HNO^3$ , sans que pour cela la quantité de chlore soit plus élevée. L'acide azotique réduit et dosé sous forme de  $N^2O^3$  se trouve en quantité beaucoup plus grande que dans les essais précédents; ce fait ne peut provenir, à notre avis, que d'une décomposition partielle de l'acide nitrique pendant sa distillation.

### *Discussion des résultats.*

Avec ce que nous savons déjà, nous pouvons tirer les mêmes conclusions que pour le procédé Dunlop.

L'acide sulfurique agit comme déshydratant et par ce fait facilite beaucoup la réaction; l'acide chlorhydrique et l'acide azotique réagissant l'un sur l'autre forment  $NOCl$  et  $Cl$ , l'excès d'acide azotique distillant après la réaction principale se trouve dans les premiers flacons d'absorption en présence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Ils réagissent l'un sur l'autre en présence de l'acide sulfurique et forment une nouvelle quantité de chlore.

Les résultats que nous obtenons montrent donc bien que l'on ne peut décomposer totalement l'acide chlorhydrique.

Dans la description du brevet, M. Wallis dit pourtant qu'il est utile d'employer un excès d'acide nitrique et qu'il est avantageux d'en faire passer le plus possible dans les flacons d'absorption à acide sulfurique. Comme nos essais l'ont montré, aussi bien pour le procédé Dunlop que pour le procédé de Wallis, il se produit au commencement une décomposition d'après l'équation  $3HCl + HNO^3 = NOCl + Cl^2 + H^2O$ , et ce n'est qu'après, si la température est suffisamment élevée, que l'acide azotique distille et réagit sur  $HCl$  provenant de la décomposition de  $NOCl$  par  $H^2SO^4$ .

Dans la pratique, soit pour l'un, soit pour l'autre procédé, les résultats seront identiques, tant que *l'acide sulfurique des laveurs ne contient pas d'acide azotique libre*. Si l'on mélange auparavant de l'acide nitrique à l'acide sulfurique, ou s'il y a déjà  $HNO^3$  provenant d'une distillation précédente, les résultats doivent être différents, car l'acide chlorhydrique provenant de la



décomposition de NOCl se trouve au moment de sa formation en présence de HNO<sup>3</sup> et sera immédiatement oxydé.

La série d'essais qui suit le prouvera.

L'appareil contenait 4 flacons laveurs à l'acide sulfurique. Dans la cornue nous avons placé les quantités nécessaires d'acide sulfurique, de chlorure et de nitrate de sodium pour produire la décomposition d'après la formule



Il était indifférent d'employer HCl et HNO<sup>3</sup> ou NaCl et NaNO<sup>3</sup>. Les gaz dégagés sont conduits dans la série des flacons laveurs; dans le premier se trouvait mélangée à l'acide sulfurique une quantité d'acide azotique égale au  $\frac{1}{3}$  de l'acide azotique pouvant être dégagé par le NaNO<sup>3</sup> contenu dans la cornue. Le chlorure de nitrosyle dégagé se décompose en présence de HCl et ce dernier acide se réduit en présence de l'acide nitrique libre.

Les résultats pour le premier essai n° 26 sont les suivants :

Chlore libre	93.25 %
HCl	5.43 %
NaCl non décomposé	1.00 %

Comme le montrent ces chiffres, l'acide azotique ne se trouvait pas en quantité suffisante, c'est-à-dire qu'il était en trop petite quantité proportionnellement au volume de l'acide sulfurique. Dans l'essai suivant, n° 27, nous avons placé dans la cornue HCl 7.62 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup> conc. 2.046 cm<sup>3</sup> et 10 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> 60° B, et nous avons chauffé de 15 à 90°. Dans le premier flacon laveur se trouvaient 20 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> conc. 2 cm<sup>3</sup> HNO<sup>3</sup>; dans le deuxième 30 cm<sup>3</sup> H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> conc. et 1 cc HNO<sup>3</sup>.

Le résultat est indiqué à la tabelle III, essai n° 27.

Chlore libre	89.73 %
HCl	3.108 %
HCl restant dans la cornue	6.185 %

Comme les chiffres nous l'indiquent l'essai fut arrêté avant la décomposition complète des acides HCl et HNO<sup>3</sup> contenus dans la cornue. Abstraction faite des quantités restées dans la cornue, si nous calculons le % de chlore sur la quantité de HCl dégagé, nous trouvons :

Chlore libre	96.98 %
HCl	3.02 %

L'essai n° 3 fut entrepris dans les mêmes conditions, avec cette différence qu'au lieu de HCl et HNO<sup>3</sup> nous avons employé NaCl et NaNO<sup>3</sup>. Dans la cornue se trouvaient donc 5.85 gr. NaCl et 2.833 gr. NaNO<sup>3</sup> et la quantité nécessaire H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> 60° B pour former NaHSO<sup>4</sup>; dans les flacons laveurs nous avons placé les mêmes quantités de H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> et HNO<sup>3</sup> que dans l'essai précédent.

Les résultats sont les suivants :

Chlore libre	94.76 %
HCl	3.38 %
NaCl restant dans la cornue	0.2 %

Les % de chlore et d'acide chlorhydrique calculés seulement sur les quantités dosées dans les flacons d'absorption nous conduisent aux chiffres suivants :

Chlore libre 96.6 % Acide chlorhydrique 3.4 %

Nous en concluons donc que: au moyen de HCl et HNO<sup>3</sup> ou NaCl et NaNO<sup>3</sup> en présence d'acide sulfurique, nous pouvons obtenir 97 % de chlore libre à la condition que HCl provenant de la décomposition de NOCl se trouve dans les flacons laveurs à acide sulfurique en présence d'une quantité suffisante de HNO<sup>3</sup> pour réduire tout HCl.

Ainsi donc ce procédé employé industriellement permettrait d'obtenir une décomposition totale de HCl.

Dans les essais que nous avons fait des procédés Dunlop et Wallis, nous n'avons pas obtenu de % de Cl supérieur à 77 %. Ces chiffres trouvés indiquent réellement la quantité de Cl que l'on peut obtenir. Seulement, dans nos essais, nous étions forcé de doser chaque fois de l'acide sulfurique et pour chaque essai nous avons employé l'acide sulfurique pur. Ce n'est que lorsque les laveurs à acide sulfurique contiennent une quantité suffisante d'acide azotique que nous avons obtenu une décomposition totale de HCl.

Industriellement, nous pouvons nous représenter que la décomposition de l'acide chlorhydrique en chlore se passe de la façon suivante: lorsque les bonbonnes à acide sulfurique sont nouvellement chargées, l'on obtient 77 % de chlore, seulement la charge de l'appareil de décomposition est renouvelée plus souvent que la bonbonne, et dès le deuxième chargement de NaCl et NaNO<sup>3</sup> ou HCl et HNO<sup>3</sup>, l'acide sulfurique est déjà mé-

langé d'une certaine quantité d'acide azotique provenant de la charge précédente. Cet acide nitrique réagit alors sur l'acide chlorhydrique formé par le chlorure de nitrosyle décomposé, et l'on obtient un rendement en chlore très élevé. Ce rendement élevé en chlore se continue tant que l'on ne change pas l'acide sulfurique des laveurs.

## CHAPITRE V

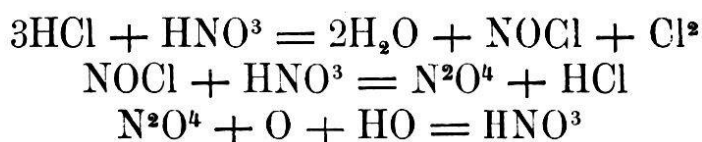
### Procédé de G. et E. Davis.

Messieurs Davis ont décrit dans les brevets anglais de 90, n<sup>os</sup> 6416 et 6698 un procédé de fabrication du chlore en partant de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique ; l'acide azotique était oxydé à nouveau au moyen de l'eau et de l'air. Dans ce procédé on emploie la quantité minimum d'acide sulfurique pour la décomposition du chlorure de sodium et l'acide nitrique employé peut être régénéré<sup>1</sup>.

L'appareil se compose : 1<sup>o</sup> d'un fourneau mécanique pour la décomposition de NaCl par H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, dans lequel les gaz de chauffe sont séparés de l'acide chlorhydrique gazeux, 2<sup>o</sup> de plusieurs tours d'absorption remplies de matériel approprié (pierre ponce, etc.) sur lequel de l'acide azotique ruisselle de haut en bas dans la dernière tour on procède à un lavage à l'eau. Un aspirateur placé à la fin de l'appareil facilite le mouvement des gaz.

L'acide chlorhydrique gazeux arrivé dans la première tour au contact de l'acide azotique entre en action ; il se forme des dérivés chloronitrés qui sont décomposés dans une seconde et s'il est nécessaire une troisième tour à acide azotique.

Les réactions qui s'y passent sont exprimées par les équations suivantes :

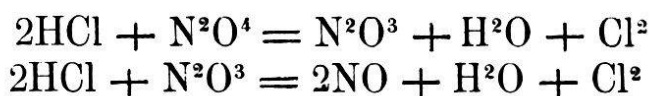


L'acide chlorhydrique formé dans la deuxième tour entre de nouveau en réaction de telle sorte qu'à la fin tout l'acide chlor-

<sup>1</sup> *Moniteur scientifique*, 1891, 1005. — *Chemiker Zeitung*, 1891, 1527. — *Bulletin Soc. chim. de Paris*, 1892, 3 VIII, 594.

hydrique sera changé en chlore. Le chlore et les combinaisons oxygénées de l'azote sont séparés dans la tour à acide sulfurique; après, s'il en est besoin, on lave encore le gaz à l'eau. L'eau de la réaction est introduite dans les tours à acide azotique, car il est très important que ce dernier ne soit pas trop concentré et il est préférable d'employer de l'acide à 80° Treadwell. L'acide sulfurique provenant de la tour est employé pour décomposer le chlorure de sodium.

Dans les différentes tours il se passe facilement les réactions suivantes qu'il est préférable de réduire le plus possible en introduisant une grande quantité d'air.



L'appareil que nous avons employé est représenté à la figure 5, il est composé de la manière suivante :

1. Flacon laveur à acide sulfurique pour sécher le gaz carbonique ou l'air entrant dans l'appareil.
2. La cornue et son entonnoir à robinet fermant hermétiquement.
- 2 bis. Flacon laveur à acide sulfurique pour dessécher l'acide chlorhydrique provenant de la cornue.
3. 2 tubes de Mitscherlich et 1 tube à boules contenant une certaine quantité d'acide azotique pouvant être chauffé au bain-marie ou refroidi dans un mélange réfrigérant.
4. Un flacon laveur, un tube à boules et un flacon laveur à acide sulfurique.
5. Un tube à boule et un flacon laveur à eau pour condenser l'acide chlorhydrique.
6. Trois flacons laveurs à iodure de potassium.
7. L'aspirateur.

Nous avons fait deux séries d'essais, l'une avec de l'acide azotique concentré 41°2 B (80° Tw.), et l'autre série avec de l'acide azotique plus dilué 36° B (67° Tw), l'ensemble des résultats est représenté dans la table n° 4, séries IX et X.

Nous avons fait un premier essai en employant seulement 2 récipients à acide azotique concentré à la température de 0°.

L'acide chlorhydrique, au contact de  $\text{HNO}^3$ , provoquait un dégagement d'un gaz verdâtre, l'acide azotique contenu dans les deux tubes de Mitscherlich était fortement coloré en rouge-brun. Lorsque nous avons voulu analyser le contenu de l'appareil,

les tubes à acide azotique se sont trouvés à la température ordinaire ; il se produisit un vif dégagement de chlore et la solution semblait se comporter comme un mélange d'eau régale.

Dans l'essai 29, nous avons employé un seul récipient à acide nitrique, la température fut maintenue à 0°. Avant, pendant et après la réaction, nous avons introduit un courant régulier d'acide carbonique, afin d'éliminer l'action de l'air. La quantité d'acide nitrique employée était toujours supérieure à la petite quantité, de HCl dégagée, de la sorte il se trouvait en grand excès et, comme on le voit par les chiffres de la table IV, il n'entraît pas en réaction et était dosé comme HNO<sup>3</sup> restant dans l'appareil. En réalité, il devait, dans l'appareil de décomposition, se trouver à côté de l'acide nitrique une petite quantité d'acide nitreux provenant du chlorure de nitrosyle restant dans l'acide azotique, seulement nous ne pouvions le doser, car en présence du chlore il était oxydé à nouveau en acide azotique. Dans la table on se rend approximativement compte du chlorure de nitrosyle resté en dissolution dans l'acide azotique par la quantité d'acide chlorhydrique dosé.

A la température de 0°, malgré le courant d'acide carbonique, il est resté une grande quantité d'acide chlorhydrique dans l'acide nitrique ; en outre, comme il n'y avait qu'un tube de décomposition, une certaine quantité d'acide chlorhydrique a pu passer sans être décomposé.

Nous trouvons : Cl libre	41.74 %
HCl	30.07 %
HCl dans HNO <sup>3</sup>	22.89 %

L'essai n° 30 fut fait dans les mêmes conditions. Seulement, après le passage de tout HCl, le tube contenant l'acide azotique fut chauffé dans un bain-marie à 80°. En chauffant il se produisait un vif dégagement de gaz vert et l'acide azotique se décolore petit à petit.

A la fin de l'expérience, l'acide azotique était faiblement coloré en jaune.

Cl libre	64,91
HCl	26,88
NaCl dans HNO <sup>3</sup>	0,23

Cet essai montre clairement qu'il est préférable de chauffer l'acide azotique, afin de provoquer l'entraînement de la plus grande partie des produits chlorés.

Dans le 3° essai, l'appareil contenait 3 récipients à acide ni-



trique concentré, les conditions dans lesquelles fut fait l'essai sont identiques aux précédentes, c'est-à-dire : atmosphère d'acide carbonique et température de 0° à 80°.

Cl libre	67.27 %
HCl	27.43 %
HCl dans HNO <sup>3</sup>	3.26 %

Nous pouvons considérer ce résultat comme identique au précédent ; si le % en chlore est plus élevé, cela provient surtout d'une décomposition plus complète du chlorure de sodium. La seule différence réelle est la quantité d'acide chlorhydrique restée en dissolution dans l'acide nitrique (3.26 %), tandis qu'auparavant elle était seulement 0.23 %.

L'essai n° 32 fut disposé comme le n° 31 ; au lieu d'un courant d'anhydride carbonique, nous avons introduit directement de l'air.

Chlore 74.77 % HCl 22.04 % HCl dans HNO<sup>3</sup> 1.97 %.

L'essai suivant fut fait dans les mêmes conditions, mais une fois la décomposition terminée, nous avons analysé seulement les laveurs à eau et à iodure de potassium, puis nous avons remplacé l'appareil comme précédemment et jeté dans la cornue 5 gr. de chlorure de sodium et la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la décomposition.

Le titrage du chlore et de l'acide chlorhydrique dans la 1<sup>re</sup> partie a donné des résultats identiques à ceux obtenus dans l'essai n° 32.

Dans le dosage à la fin de l'essai nous trouvons : Chlore, 82.25 % HCl 15.05 %. Ce chiffre est le plus élevé que nous avons obtenu pour le procédé de Davis ; il provient très probablement de ce qu'une partie de HCl a été décomposé en présence de HNO<sup>3</sup> contenu dans l'acide sulfurique et provenant de la première partie de la réaction.

Nous avons voulu faire deux essais comparatifs avec de l'acide azotique moins concentré. Dans l'essai n° 34 nous avons employé une atmosphère d'acide carbonique et un seul récipient à HNO<sup>3</sup>, dans l'essai suivant nous avons employé 3 récipients à HNO<sup>3</sup> et un courant d'air.

	<i>Essai n° 34.</i>	<i>Essai n° 35.</i>
Chlore libre	50.93 %	51.32 %
HCl	24.84 %	23.29 %
HCl dans HNO <sup>3</sup>	20.65 %	18.92 %
NaCl non décomposé	2.32 %	6.08 %

Dans tous les essais où nous avons employé 3 récipients à  $\text{HNO}^3$ , nous avons remarqué que l'acide chlorhydrique une fois dégagé, le premier tube à  $\text{HNO}^3$  était fortement coloré en rouge-brun et le 2<sup>e</sup> l'était à peine, puis que, par suite de la chaleur et du mouvement gazeux, le 1<sup>er</sup> se décolorait peu à peu, tandis que le 2<sup>e</sup> se colorait intensivement en rouge-brun. Au bout d'un certain temps le 2<sup>e</sup> se décolorait à son tour et le 3<sup>e</sup> était alors le plus fortement coloré; à la fin du passage des gaz, chaque tube à acide nitrique était coloré faiblement en jaune.

En considérant les résultats et la marche de l'expérience, nous pouvons conclure que dans le procédé de Davis :

Il se produit plus de chlore, si la température est élevée et que l'acide est concentré.

La décomposition se produit principalement d'après l'équation suivante :



Le chlorure de nitrosyle formé surtout dans le premier tube à acide azotique se dissout dans le second et dans le troisième, mais n'entre pas en réaction avec l'acide nitrique. Il est simplement dégagé de sa dissolution par la chaleur et le mouvement des gaz dans l'appareil.

A côté du chlorure de nitrosyle et du chlore dégagé, nous pouvons admettre que, grâce à la température de 80°, une certaine quantité d'acide azotique est entraînée des appareils à  $\text{HNO}^3$  dans l'acide sulfurique et que là l'acide azotique réagit sur l'acide chlorhydrique provenant de  $\text{NaCl}$  et élève le % du chlore produit; ce fait est prouvé par la deuxième partie de l'essai 33 où nous avons trouvé 82.25 % de chlore.

En outre, l'influence de l'air n'est pas complètement nulle; l'on peut s'en assurer en comparant les résultats concernant le dosage du chlore. En présence de l'air nous obtenons de 2 à 5 % de chlore de plus qu'en présence de  $\text{CO}^2$ . L'action de l'air ne pourrait s'expliquer que par une décomposition partielle de chlorure de nitrosyle en présence de l'eau et le trioxyde d'azote formé serait oxydé en tétrioxyde avant une nouvelle absorption dans l'acide azotique.

## CHAPITRE VI

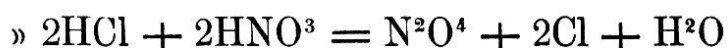
## Procédé de Taylor.

M. Taylor, dans le brevet anglais n° 13 025, du 9 oct. 1884, décrit le procédé suivant de préparation du chlore :

« L'acide chlorhydrique gazeux, tel qu'il provient du four à sulfate, est conduit dans une tour dans laquelle l'acide nitrique ruisselle sur du matériel approprié, il se forme les gaz suivants :  $\text{Cl}$   $\text{NOCl}$   $\text{N}^2\text{O}^3$  et  $\text{N}^2\text{O}^4$ . Le mélange gazeux est conduit dans l'acide sulfurique concentré. Les oxydes d'azote sont absorbés et le chlorure de nitrosyle est transformé en nitrose et en acide chlorhydrique. On répète cette opération sur le mélange de  $\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$  jusqu'à ce que le chlore soit presque pur.

» La nitrose obtenue est décomposée par l'eau pendant qu'un rapide courant d'air barbotte dans le liquide. Les oxydes d'azote sont conduits dans l'eau où ils s'oxydent et reforment l'acide azotique. L'acide azotique contenu dans l'acide sulfurique peut être régénéré par distillation <sup>1</sup>. »

D'autre part Davis, dans le Bulletin de la Société chimique de Paris, 1892, 3, 594, dit : « Taylor ne donne pas les réactions qui dans son procédé donnent naissance au chlore, il ne parle pas non plus des complications qui peuvent intervenir, mais la réaction est probablement :



» Si l'on n'obtient que les  $\frac{2}{3}$  du chlore, c'est sans doute parce que l'oxygène des gaz du foyer en présence de l'eau transforme une partie du peroxyde d'azote en acide azotique qui agit de nouveau avant d'avoir été enlevé de sa sphère d'action.

» Le mélange des gaz qui renferme le chlore et le chlorure de nitrosyle et les vapeurs nitreuses arrive dans l'acide sulfurique concentré, celui-ci absorbe les vapeurs nitreuses et dégage du chlore; quant au chlorure de nitrosyle, il est décomposé en donnant en outre de l'acide chlorhydrique qui rentre dans le

<sup>1</sup> Wagner, J.-B., *Chem. Techn.* 1885, 256. — Biedermann, *Techn. Chem. Jahrbuch* 1885-1886, 596.

travail. On peut faire passer plusieurs fois le gaz dans l'appareil; en deux passages, on obtient 90 % de Cl; en trois passages 96 %. Enfin on lave ce chlore à l'eau, afin de retenir les dernières traces d'acide chlorhydrique. »

L'appareil que nous avons employé est représenté à la fig. 6. Il se compose d'une cornue avec entonnoir à robinet, de 3 tubes de Mitscherlich contenant une certaine quantité d'acide azotique, séparés chaque fois par un flacon laveur à acide sulfurique. Après les appareils de décomposition, nous trouvons les appareils d'absorption, soit 3 flacons laveurs à acide sulfurique, 1 flacon laveur et 1 tube à 10 boules contenant de l'eau et 3 flacons laveurs à iodure de potassium.

Dans le premier essai, n° 36, nous avons employé 3 récipients à acide nitrique séparés chacun par un flacon laveur à acide sulfurique. L'air a passé peu de temps et la réaction s'est faite à la température ordinaire.

Nous trouvons :

Cl 57.47 %, HCl 3.05 %, HCl dans HNO<sup>3</sup> 38.75 %.

Ainsi donc la plus grande quantité du chlore dosé dans les appareils d'absorption se trouvait sous forme de chlore libre. Seulement à cause de la basse température une grande quantité de chlore est restée dissoute dans l'acide azotique sous forme de chlore ou de chlorure de nitrosyle. Dans cet essai nous n'avons pas mesuré exactement l'acide nitrique employé, aussi n'avons nous dosé que l'acide azoteux dans l'acide azotique et la quantité d'acides azoteux et azotique absorbés dans l'acide sulfurique.

Le deuxième essai fut fait dans les mêmes conditions, mais l'air a passé beaucoup plus longtemps dans l'appareil (4 h.). Nous trouvons :

Cl 79.61 %, HCl 28.46 %, HCl dans HNO<sup>3</sup> 15.33 %.

Comme précédemment, le chlore recueilli dans les appareils d'absorption était pour la plus grande quantité sous forme de chlore libre. Comme l'air a passé beaucoup plus longtemps nous trouvons beaucoup moins de produits chlorés retenus dans l'acide azotique.

La conduite d'un tel appareil étant extrêmement difficile, dans le dernier essai nous avons employé seulement 2 tubes à

acide azotique. Après le dégagement de l'acide chlorhydrique, nous avons dosé seulement les laveurs à eau et à iodure de potassium, puis nous avons réinstallé l'appareil comme au commencement, après avoir rechargé la cornue. Afin de dégager le plus possible les produits chlorés dissous dans l'acide azotique, nous avons chauffé les tubes de Mitscherlich à 80°.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1 <sup>re</sup> partie	Cl libre	85.80	HCl	9.73	} HCl dans HNO <sup>3</sup> 1.61
2 <sup>e</sup> »	»	88.85	»	8.22	

Comme cet essai l'indique, il est avantageux de chauffer l'acide azotique sur lequel l'acide chlorhydrique gazeux réagit.

Ainsi, dans le dernier essai nous obtenons 88.85 % de Cl après deux passages dans l'acide azotique; dans les premiers essais, on comprend facilement que si nous avons chauffé l'acide azotique, les produits chlorés qui y étaient dissous en auraient été chassés. Si nous calculons la quantité de chlore libre obtenue dans l'essai 37, après trois passages dans l'acide nitrique, abstraction faite de ce qui est resté dans HNO<sup>3</sup> ou dans la cornue, nous trouvons Cl 96.53 % HCl 3.87 %.

Nous pouvons donc maintenant nous expliquer facilement ce qui se produit dans le procédé de Taylor. L'acide chlorhydrique gazeux réagit la première fois sur l'acide azotique formé, d'après la réaction :



Après ce premier passage, nous avons donc 66 % de Cl. Le chlorure de nitrosyle est décomposé par l'acide sulfurique qui régénère 33 % d'acide chlorhydrique. Dans le deuxième passage dans l'acide azotique les 66 % de chlore ne font que traverser l'appareil, tandis que les 33 % d'acide chlorhydrique réagissent en présence de l'acide nitrique, et pour les mêmes raisons, après ce deuxième passage les  $\frac{2}{3}$  de l'acide chlorhydrique sont transformés en chlore, c'est-à-dire 22.22 %. Nous obtiendrions théoriquement après 2 passages dans l'acide azotique avec décomposition postérieure à chaque passage du chlorure de nitrosyle formé : 66.66 % + 22.22 % = 88.88 % Cl et 11.11 % HCl. Dans le troisième passage les 11.11 % d'acide chlorhydrique subissent à leur tour une nouvelle décomposition, et il se forme à



leur dépenses 7.42 % de Cl, ce qui donne un total de 96.30 % de Cl.

Comme on le voit, les résultats que nous avons obtenus se rapprochent sensiblement des chiffres théoriques.

Théoriquement, le procédé de Taylor est entre tous le mieux compris et, à la condition de chauffer l'acide azotique, on obtient un rendement en chlore très élevé. Le procédé de Taylor introduit dans la pratique a été mis de côté peu d'années après, n'ayant pas donné les résultats qu'on en attendait. Cela provient peut-être de ce qu'on ne séchait pas les gaz du four à sulfate, l'acide chlorhydrique, contenant une certaine quantité d'eau, diluait l'acide azotique concentré, ce qui tendait à diminuer la réaction ; cela peut aussi provenir de ce qu'on ne chauffait pas l'acide azotique, et comme nous le voyons en chauffant l'acide azotique à 80° la réaction est beaucoup plus complète. En outre de tous les procédés, celui de Taylor est celui dans lequel on emploie le plus d'acide sulfurique, ce qui contribuait à le rendre peu économique.

## CHAPITRE VII

### Procédé de Vogt et Scott.

Dans le brevet anglais 12 074 (20 juin 1893) MM. Vogt et Scott décrivent une amélioration apportée par eux à la fabrication du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide azotique et sulfurique.

L'acide sulfurique dilué provenant d'une opération précédente est concentré dans une série de cuvettes ; de la dernière cuvette on siphonne l'acide concentré dans un réservoir ; de là l'acide s'écoule dans un appareil en forme de tuyau horizontal ou légèrement incliné, où le courant liquide s'écoule en zigzag. A la surface de l'acide sulfurique concentré coule un filet d'acide nitrique, de telle façon que les deux acides ne se mélangent pas.

Du même côté de l'appareil, on introduit un courant d'acide chlorhydrique gazeux, de telle sorte que les trois acides cheminent dans le même sens. L'appareil est chauffé à 125°, la réaction se produit, les gaz provenant de la réaction sont recueillis dans une tour à acide sulfurique où les combinaisons azotées sont absorbées et dans une seconde tour le chlore est

débarrassé de l'acide chlorhydrique restant par un lavage à l'eau.

Les acides sulfurique et nitrique sortant de l'appareil peuvent être encore suffisamment concentrés pour servir à une nouvelle décomposition. Lorsque l'acide sulfurique est trop dilué, on le concentre dans une série de cuvettes, et il sert à nouveau dans les opérations subséquentes.

L'appareil que nous avons employé se compose (fig. 6) d'un tube de verre de 75 cm. placé dans un bain de chlorure de calcium; à l'une des extrémités le tube était fermé par un bouchon de caoutchouc à trois trous, par l'un de ces derniers pénétrait l'extrémité effilée du col de la cornue où se faisait la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique, par les deux autres ouvertures pénétraient les extrémités de deux entonnoirs à robinets; par l'un d'eux arrivait l'acide sulfurique, par l'autre l'acide nitrique.

L'autre extrémité du tube était amincie et communiquait par une fermeture à emboîtement avec le tube abducteur qui conduisait les gaz et les liquides dans un collecteur formé par un flacon laveur dont l'extrémité du tube intérieur était coupée, afin que les gaz ne barbottassent pas dans le liquide recueilli.

Les appareils d'absorption sont arrangés comme précédemment, c'est-à-dire trois flacons à acide sulfurique, deux à eau et trois à iodure de potassium.

Les essais faits avec cet appareil présentèrent le plus de difficultés, soit à cause du bouchon de caoutchouc employé à l'une des extrémités du tube et qui se trouvait fortement attaqué par les oxydes d'azote contenus dans le tube de verre, soit parce que les tuyaux de caoutchouc reliant le tube de 75 cm. aux flacons laveurs étaient fortement corrodé par les gaz chauds se dégageant de l'appareil.

Les essais n<sup>os</sup> 39 et 40 ont donné comme résultats :

Cl	81.78 %	HCl	9.41 %
Cl	84.21 %		11.32 %

L'acide azotique, soit dans la réaction, soit par la haute température fut décomposé en  $N^2O^3$  ou  $N^2O^4$  qui, à l'état gazeux, furent dissous dans l'acide sulfurique; dans les flacons à acide sulfurique nous retrouvons de grandes quantités d'acide nitrique; dans l'essai n<sup>o</sup> 39, 2.428 gr., et dans l'essai n<sup>o</sup> 40, 1.427 gr.

Ainsi, dans le procédé de Vogt et Scott et dans les conditions

où nous avons fait l'essai, nous trouvons que le résultat est semblable à l'essai n° 28 du procédé Wallis, la réaction se passe d'après la formule



Une partie de l'acide chlorhydrique provenant du chlorure de nitrosyle est encore décomposée par l'acide nitrique entraîné dans les flacons d'absorption à acide sulfurique.

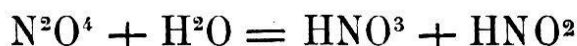
## CHAPITRE VIII

### Procédé de Donald.

Pour préparer le chlore, d'après Donald<sup>1</sup>, (DRP 45 104) on utilise un courant d'acide chlorhydrique tel qu'il vient du four à sulfate, on le refroidit et le sèche en le faisant traverser de l'acide sulfurique concentré maintenu à 0°, puis il passe dans un réservoir contenant un mélange d'acide sulfurique et nitrique refroidi continuellement par un bain d'eau salée à 0°; dans cette partie de l'appareil il se passe la réaction suivante :



Le mélange gazeux est alors conduit dans l'acide azotique, il se forme :



Les restes des oxydes d'azote sont alors absorbés par l'acide sulfurique. Donald donne tout au long le détail de son appareil; il est formé de récipients cylindriques en poterie. Le mouvement des gaz dans l'appareil est facilité par des aspirateurs placés sur le parcours.

Le tétr oxyde d'azote, qui d'après l'auteur est recueilli dans l'acide sulfurique, en partie sous forme d'acide azoteux, en partie sous forme d'acide azotique, est oxydé de temps en temps en acide nitrique par un courant d'air.

L'appareil que nous avons employé (fig. 7) se composait de la cornue où le chlorure de sodium était décomposé, puis d'un flacon

<sup>1</sup> *Zeitschr. für angew. Chemie*, 1888, 712.

laveur à acide sulfurique pour sécher l'acide chlorhydrique gazeux, de un ou deux récipients, soit tube à boules ou flacon laveur, contenant le mélange d'acide sulfurique et azotique, de un ou deux flacons laveurs contenant l'acide azotique, de trois flacons d'absorption à acide sulfurique, de deux laveurs à eau et de trois flacons laveurs à iodure de potassium.

Par les premiers essais que nous avons entrepris, nous voulions d'abord connaître quelle était la décomposition de HCl gazeux en présence de l'eau mélangée d'acide sulfurique et d'acide nitrique seulement; nous avons donc supprimé les flacons de décomposition à acide azotique.

Dans l'essai n° 41, nous avons expérimenté avec un seul tube à boules contenant le mélange d'acide sulfurique et azotique.

Les résultats que nous avons trouvés sont les suivants :

A côté d'une certaine quantité de chlorure de sodium complètement décomposé ou restant sous forme d'acide chlorhydrique mélangé à l'acide sulfurique du flacon destiné à sécher le gaz, nous trouvons après la décomposition: Cl. 83.6 %, HCl 9.07 %.

Dans le mélange d'acide sulfurique et azotique nous trouvons une quantité relativement faible de  $N^2O^3$ , tandis que dans l'acide sulfurique nous avons dosé des quantités presque égales de  $N^2O^3$  et  $HNO^3$ .

Dans l'essai suivant, au lieu d'un seul tube à boules contenant le mélange d'acide sulfurique et nitrique, nous en avons employé deux. Les résultats diffèrent peu de l'essai précédent: Cl 90 %, HCl 9.07 %. En ce qui concerne les combinaisons azotées, une quantité beaucoup plus faible d'oxydes d'azote fut absorbée dans l'acide sulfurique et nous y retrouvons une quantité d'acide azotique de beaucoup supérieure à celle de l'acide azoteux.

Les essais suivants ont été entrepris aussi semblables que possible au brevet de Donald.

Dans l'essai n° 43, nous avons employé comme appareils de décomposition (fig. 7), deux tubes contenant le mélange d'acide azotique et sulfurique et deux flacons laveurs contenant l'acide azotique; ces deux flacons étaient à la température ordinaire pendant la marche de l'essai.

Par l'analyse nous trouvons les résultats suivants :

Cl libre dans le iodure de potassium	38.61 %
HCl dans $H^2O$	3.91 %
Cl dans $HNO^3$	57.48 %

Comme ces résultats l'indiquent, la plus grande quantité de chlore est restée dissoute dans l'acide azotique, soit à l'état de chlore, soit à l'état d'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide azotique mélangée à l'acide sulfurique fut complètement réduite sous forme de nitrose.

Quant à la quantité d'acide azoteux contenue dans l'acide azotique, nous n'avons pu la doser, car en diluant avec l'eau en présence du chlore cet acide, il était oxydé sous forme de  $\text{HNO}^3$ .

Dans l'essai n° 44, nous avons employé un seul tube à 10 boules contenant le mélange de  $\text{HNO}^3$  et  $\text{H}^2\text{SO}^4$  et nous avons aussi employé un seul flacon à acide azotique. Celui-ci fut chauffé au bain-marie, de telle sorte que les produits chlorés ont été chassés dans les appareils d'absorption.

Nous trouvons pour le chlore :

Cl libre	89.52 %
HCl	5.79 %
Cl dans $\text{HNO}^3$	2.53 %

Comme le fait voir ce dernier essai, le procédé de Donald est susceptible de donner de bons résultats industriels, car si nous ne tenons pas compte du chlore resté dans l'appareil de décomposition, mais seulement du chlore recueilli dans l'eau et dans le iodure de potassium, nous trouvons :

Cl 94.91 %.	HCl 5.09 %.
-------------	-------------

Le procédé de Donald donne donc de bons résultats, le seul désavantage est de nécessiter une grande quantité d'acide sulfurique concentré. Il n'est pas essentiel que la réaction se passe à 0°; au contraire, plus la température est élevée moins il restera de produits chlorés divers.

## CHAPITRE IX

### Régénération de l'acide azotique en partant de la nitrose.

Comme nous l'avons vu dans l'étude qui précède, dans chaque procédé une certaine quantité d'acide sulfurique est utilisée pour absorber les oxydes d'azote, il est donc intéressant de rechercher théoriquement jusqu'à quel point on peut dénitrer la



nitrose et régénérer l'acide azotique au moyen d'oxydes d'azote dégagés.

Par les premières recherches nous voulions examiner quelle oxydation le trioxyde d'azote dégagé de la nitrose subissait sous l'influence de l'air seulement.

Pour cela nous avons disposé l'expérience de la façon suivante :

Dans un ballon de dégagement nous versions 20 cm<sup>3</sup> de nitrose contenant exactement 3.440 gr. de HNO<sup>3</sup> à l'état d'acide nitrosylsulfurique; à la suite se trouvait un flacon vide chargé de condenser une partie des vapeurs acides, puis 3 flacons d'absorption à acide sulfurique, enfin 2 flacons à eau et 1 laveur contenant du permanganate de potassium.

Dans le ballon nous avons versé goutte à goutte 30 cm<sup>3</sup> d'eau, et lorsque le dégagement de trioxyde d'azote était moins violent, nous avons chauffé le ballon jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs rouges; tant que durait l'expérience l'air pénétrait dans l'appareil.

La plus grande partie était condensée dans H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> et la table VI, n<sup>os</sup> 45 et 46 indique la proportion d'acides azotique et azoteux retrouvés provenant de l'oxydation du trioxyde d'azote.

Dans la série d'essais suivante nous avons procédé à l'oxydation des oxydes d'azote seulement en présence de l'eau; l'appareil employé aux essais 41 à 43 est représenté à la fig. 8, il est formé d'un ballon de dégagement, de 2 flacons vides refroidis à 0°, afin de condenser les vapeurs, et d'une série de flacons d'absorption à eau chargés de condenser les produits d'oxydation sous forme de HNO<sup>2</sup> et HNO<sup>3</sup> et de 2 récipients contenant du permanganate, afin de recueillir le bioxyde d'azote. L'air pénétrait dans l'appareil par trois ouvertures latérales indiquées dans la figure 8.

Dans les ballons de dégagement, les combinaisons azotées furent dosées au volumètre; il en a été de même dans le liquide condensé dans les deux premiers flacons laveurs, du moins, tant qu'ils donnaient un précipité par le chlorure de baryum. Dans les flacons d'absorption à eau, nous avons dosé directement l'acide total, soit le mélange d'acide azotique et d'acide azoteux, par une solution de soude caustique, environ  $\frac{1}{10}$  normale, en employant l'orange de méthyle comme indicateur. L'acide azoteux était dosé par une solution de permanganate, environ  $\frac{1}{100}$  normale. Le caméléon des derniers flacons laveurs destiné à

oxyder le bioxyde d'azote était décomposé par une solution de titre connu de sulfate ferreux dont l'excès de fer était titré par du permanganate au  $\frac{1}{10}$  normal.

Les résultats obtenus sont indiqués à la table VI, série XVI, essais 47 et 48. Comme les chiffres l'indiquent, nous avons pu oxyder 90-93 % de trioxyde d'azote sous forme d'acide azotique. A côté de l'acide azotique se trouvait toujours une petite quantité d'acide azoteux, assez variable d'ailleurs, et nous pensons que la durée prolongée du passage de l'air contribuerait beaucoup à la diminuer.

Dans les tubes à caméléon nous avons recueilli chaque fois une petite quantité de bioxyde d'azote. Dans le dernier essai, n° 49, nous avons disposé l'appareil aussi complet que possible en y intercalant un tube à perle de verres, dans l'espoir que tout le bioxyde d'azote auparavant oxydé par le permanganate serait transformé en présence de la grande quantité d'eau et d'air en acide azotique. Cet essai a donné un résultat semblable au précédent, c'est-à-dire qu'il y a toujours une petite quantité de NO qui échappe à la condensation directe.

Nous pouvons donc conclure en disant que par la décomposition de la nitrose par l'eau, les gaz dégagés s'oxydent en présence d'une quantité suffisante d'air et d'eau et reforment jusqu'à 96 % d'acide azotique, une petite quantité de gaz échappe à la condensation.



Réaction entre HCl et HNO<sup>3</sup> (Eau régale).

Tablelle N° 1.

QUANTITÉS DES SUBSTANCES EMPLOYÉES				CHLORE TROUVÉ COMME :					ACIDE AZOTIQUE TROUVÉ COMME :					OBSERVATIONS													
Série de l'essai	N° de l'essai	Durée de l'essai	Température	HCl gr.	cm <sup>3</sup>	HNO <sup>3</sup> gr.	cm <sup>3</sup>	Proportion molécule-à-molécule de HCl : HNO <sup>3</sup>	Chlore libre gr.	%	HCl gr.	%	HCl restant dans la cornue gr.		%	TOTAL gr.	%	HNO <sup>3</sup> dans l'aveur à H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> gr.	%	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> dans l'aveur à H <sup>2</sup> O gr.	%	HNO <sup>3</sup> restant dans la cornue gr.	%	TOTAL gr.	%
I	1	2+3	30°-78°	6.570	15.24	3.78	4.092	3 : 1	1.490	23.39	0.824	12.93	3.987	62.61	6.301	98.93	0	0	1.213	32.09	0.014	0.37	2.535	67.06	3.762	99.53	Atmosphère de O <sub>2</sub>
	2	2+3	70°-96°	3.285	7.681	1.89	2.046	3 : 1	1.707	53.60	1.110	34.85	0.351	10.92	3.168	99.47	0	0	1.481	78.36	0	0	0.394	20.85	1.875	99.21	Air. (5 cm <sup>3</sup> de H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> 60°B. dans la cornue.
	3	2+4	100°	4.0093	9.2766	2.307	2.479	3 : 1	2.485	63.91	1.280	32.9	0.096	2.47	3.861	99.38	0.042	1.82	2.143	92.89	0	0	0.110	4.77	2.297	99.57	Air. 30 cm <sup>3</sup> d'H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> 60°B. dans la cornue.
	4	2+2	35°-86°	3.00	6.9575	2.589	2.802	4 : 2	1.845	63.08	1.015	34.70	0.064	2.29	2.922	99.92	0	0	1.666	62.60	0.869	35.20	2.525	97.8			
II	5	2+3	35°-96°	3.00	6.9575	2.589	2.802	4 : 2	1.911	65.32	1.010	34.54	0.011	1.73	2.933	100.3	0.008	0.30	1.643	62.01	0.903	36.59	2.554	98.6			
	6	2+3 1/2	40°-96°	3.00	6.9575	5.178	5.604	2 : 2	2.059	70.40	0.866	29.50	0	0	2.925	100.0	0	0	1.748	33.75	3.790	65.07	5.538	98.82			

Procédé de Dunlop.

Tablelle N° 2.

Série de l'essai	N° de l'essai	Durée de l'essai	Température	QUANTITÉ des SUBSTANCES EMPLOYÉES				CHLORE TROUVÉ COMME :							NITRATE DE SODIUM TROUVÉ COMME :							OBSERVATIONS				
				NaCl	NaNO <sub>2</sub>	H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> à 78°/° = 60°B	cm <sup>3</sup>	Cl libre dans l'aveurs à KI	HCl dans l'aveurs à H <sup>2</sup> O	NaCl restant dans la cornue	TOTAL	HNO <sub>2</sub> dans l'aveurs à H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub>	N <sup>2</sup> O <sub>3</sub> dans l'aveurs à H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>2</sub> dans l'aveurs à H <sup>2</sup> O	NaNO <sub>2</sub> restant dans la cornue	TOTAL										
III	7	—	—	gr.	gr.	gr.	cm <sup>3</sup>	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	Dans 3 gr. NaCl il y a 3.04 Cl. Dans les essais : de 7.10 HCl n'était pas condensé. de 7.13 la cornue était fermée par un bouchon de caoutchouc. de 7.14 la cornue était fermée par un bouchon de verre.				
	8	—	—	5	7.625	64.41	37.65	3.022	99.4	—	—	0	0	3.022	99.4	0.652	8.97	3.216	44.27	—	—		2.91	60.56	6.778	93.30
	9	3 1/2	100°-200°	5	7.625	21.47	12.55	2.566	84.42	—	[15]	0.011	0.4	2.577	84.82	0.165	2.27	2.752	37.88	—	—		4.213	57.99	7.13	98.5
IV	10	5	100°-200°	5	7.625	21.47	12.55	2.595	85.4	—	[15]	0	0	2.595	85.4	0.495	6.81	2.882	39.65	—	—	3.729	51.24	7.106	97.72	
	11	3	100°-300°	5	3.632	—	9.41	2.009	66.09	0.993	32.67	0.046	1.5	3.040	100.0	0.530	14.02	2.529	69.63	0.042	1.32	0.391	10.87	3.492	95.94	
	12	4 1/2	100°-300°	5	3.632	—	9.41	2.094	68.88	0.866	28.50	0.04	1.3	3.000	98.6	0.601	16.54	2.559	70.45	0.076	2.09	0.297	8.18	3.533	97.20	
IV	13	2+3*	100°-300°	5	3.632	—	9.41	2.192	72.11	0.837	27.53	0.021	0.7	3.04	100.0	0.850	23.40	2.550	70.20	0.030	0.83	0.171	4.71	3.602	99.13	
	14	2+3*	100°-300°	5	3.632	—	9.41	2.102	68.81	0.924	30.39	0.002	0.06	3.028	99.61	0.829	22.82	2.746	75.79	0.095	2.61	0	0	3.630	99.98	

\* Le premier chiffre indique le temps pendant lequel il y a eu dégagement de gaz. Le second chiffre donne la durée du passage de l'air.

Procédé de Wallis breveté en 1893.

Tablelle N° 3.

Série de l'essai	Durée de l'essai	Température	QUANTITÉ DE SUBSTANCES EMPLOYÉES :			CHLORE TROUVÉ COMME :							HNO <sup>3</sup> TROUVÉ COMME :							OBSERVATIONS					
			HCl en gr. Cl	HNO <sup>3</sup> en gr. Cl	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> 60° cm <sup>3</sup> 1 <sup>er</sup> au commencement 2 <sup>o</sup> à la fin de l'essai	Cl libre dans l'aveur à KI	HCl dans l'aveur à H <sup>2</sup> O	HCl restant dans la cornue	TOTAL	HNO <sup>3</sup> dans l'aveur à H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dans l'aveur à H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	HNO <sup>3</sup> dans l'aveur à H <sup>2</sup> O	HNO <sup>3</sup> restant dans la cornue	TOTAL											
V	15	1-3	Flamme	2,925	2,589	5-+5	2,224	76,03	0,568	19,41	0,057	1,95	2,849	97,39	0,125	4,83	2,039	78,76	0,042	1,62	0,368	14,21	2,574	99,42	2,925 gr. Cl = 3,000 gr. HCl = 6,925 cm <sup>3</sup> HCl
	16	1-3	libre	5,850	5,178	10-+10	3,844	65,55	1,972	33,71	0,028	0,47	5,844	99,75	0,220	4,25	3,190	61,64	—	—	1,776	34,29	5,188	100,28	2,589 gr. HNO <sup>3</sup> = 2,892 cm <sup>3</sup> HNO <sup>3</sup>
	17	2-3	35°-90°	2,925	2,589	5-+5	2,028	34,67	0,870	14,87	[0,030]	—	5,892	100,72	0,008	0,33	1,683	65,02	0,014	0,54	[0,883]	4,181	97,34		
VI	18	2-3	40°-90°	2,925	1,606	5	1,845	31,54	1,015	17,35	0,134	—	5,892	100,72	—	—	1,606	62,60	0	0	0,869	33,56	4,181		
	19	2-3	35°-96°	2,925	5,178	5-+5	2,059	35,20	0,869	14,85	—	—	5,837	99,77	—	—	1,748	33,75	0	0	[3,43]	7,143	101,69		
	19	2-4	40°-96°	2,925	1,748	5	2,002	34,22	0,821	14,03	0,086	1,47	5,837	99,77	—	—	1,635	31,57	0	0	3,66	70,68	101,69		
VIII	20	2-4	26°-80°	2,925	3,482	5-+5	2,166	37,02	0,730	12,48	—	—	5,671	98,30	0,007	1,96	1,917	55,55	0,06	1,73	[1,407]	3,476	100,65		
	20	2-4	35°-90°	2,925	—	5	1,582	27,04	1,193	20,39	0,08	1,37	5,671	98,30	0	1,405	40,99	0	0	0,016	0,46	3,476	100,65		
	21	2-4	100°	2,925	2,589	5-+5	1,952	66,74	0,917	31,35	0,056	1,91	2,925	100,0	0	1,641	63,88	0	0	0,936	30,15	2,577	99,53		
	21	3-5	110°	2,925	2,589	5-+5	2,196	75,08	0,716	24,47	0,007	0,23	2,919	99,79	0,004	0,15	1,892	73,07	0	0	0,624	24,10	2,520	97,32	
	22	2-4	120°	2,925	2,589	5-+5	2,236	76,44	0,657	22,46	0,007	0,23	2,900	99,14	0,119	4,57	1,924	74,30	0	0	0,542	20,93	2,584	99,80	
VIII	23	2-4	147°	2,925	2,589	5-+5	2,103	71,90	0,790	27,00	0,009	0,31	2,903	99,26	0,128	4,94	1,900	73,38	0	0	0,553	21,36	2,581	99,69	
	24	2-4	155°	2,925	2,589	10-+10	2,229	76,21	0,577	19,73	0,08	2,73	2,886	98,66	0,186	7,18	2,003	77,36	0	0	0,370	14,29	2,559	98,34	
	25	2-4	170°	2,925	2,589	5-+5	2,230	76,25	0,685	23,42	0,0	0,	2,915	99,67	0,497	19,25	2,05	79,18	0	0	0,016	0,62	2,563	99,04	
VIII	26	2-5	90°	3,285	11,89 = 1	10 <sup>cc</sup>	2,970	93,25	0,173	5,43	0,032	1,00	3,175	99,6	0,236	8,32	2,445	88,31	0,107	3,77	0,051	1,79	2,840	100,16	La cornue contient 3 HCl + 1 HNO <sup>3</sup> les deux premiers l'aveur contiennent H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> + HNO <sup>3</sup>
	27	2-4	90°	3,285	11,89 = 1 11,766 11,833	10 <sup>cc</sup>	2,858	89,73	0,099	3,108	0,197	6,185	3,154	99,03	1,835	40,78	2,447	54,38	0,056	1,24	0,130	2,88	4,468	99,29	La cornue contient 3 HCl + 1 HNO <sup>3</sup> les deux premiers l'aveur contiennent excès de HNO <sup>3</sup> dans H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>
VIII	28	2-4	90°	3,65 = 3,83 12,10* 11,86	12,10* 11,86 3,966	10 <sup>cc</sup>	3,364	94,76	0,120	3,38	0,007	0,2	3,491	98,35	0,961	24,33	2,954	74,49	0,014	0,5	0,003	0,1	3,923	99,31	La cornue contient 3 NaCl + 1 NaNO <sup>3</sup> les deux premiers l'aveur contiennent un excès de HNO <sup>3</sup> dans H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>



Procédé de Davis.

Tablelle N° 4

Série de l'essai	N° de l'essai	Durée de l'essai	Température	QUANTITÉS de SUBSTANCES EMPLOYÉES				ANALYSE DES PRODUITS CHLORÉS CALCULÉS en gr. Cl						ANALYSE DES COMPOSÉS AZOTÉS CALCULÉS EN gr. HNO <sup>3</sup>						OBSERVATIONS							
				H <sub>2</sub> SO <sup>4</sup>	KaCl	Cl	HNO <sup>3</sup>	Cl libre	HCl	Cl restant dans HNO <sup>3</sup>	NaCl non décomposé	TOTAL	HNO <sup>3</sup> restant	N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dans HNO <sup>3</sup>	HNO <sup>2</sup> recueilli dans H <sub>2</sub> SO <sup>4</sup> comme : H <sup>2</sup> O <sup>3</sup>		HNO <sup>3</sup>	TOTAL									
IX	29	3-4	0°	cm <sup>3</sup>	gr.	gr.	gr.	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%	1 seul récipient à HNO <sup>3</sup> placé à HNO <sup>3</sup> de CO <sup>2</sup> HNO <sup>3</sup> conc.			
	30	3-4	0° & 80°	6.28	5	3.04	9.33	1.289	41.74	0.914	0.696	22.89	0.161	5.29	3.03	99.09	8.333	80.18	—	—	1.026	10.99	0.05		0.53	9.403	100.7
	31	3-4	0° & 8.9°	6.28	5	3.04	9.33	1.973	64.91	0.817	0.007	0.23	0.183	6.02	2.980	98.04	7.416	79.49	—	—	1.744	18.69	0.144		1.34	9.304	99.72
	32	3-4	0° & 70°	6.28	5	3.04	18.66	2.045	67.27	0.834	0.099	3.26	0.044	1.46	3.022	99.41	25.726	92.03	—	—	1.828	6.53	0.268		1.03	27.852	99.5
	33	3-2	95°	6.28	5	3.04	9.33	2.272	74.74	0.670	0.06	1.97	0.035	1.15	3.037	99.99	25.158	90.24	—	—	1.985	6.04	0.422		1.51	27.645	98.7
X	34	3-4	15°-80°	6.28	5	3.04	6.032	2.272	74.74	0.670	0.06	1.97	0.035	1.15	3.037	99.99	4.71	77.1	—	—	1.312	21.75	0.133	2.19	6.155	101.04	1 récipient à HNO <sup>3</sup> . Atmosphère de CO <sup>2</sup> HNO <sup>3</sup> 300B
	35	3-4	15°-80°	6.28	5	3.04	6.032	2.272	74.74	0.670	0.06	1.97	0.035	1.15	3.037	99.99	4.71	77.1	—	—	1.312	21.75	0.133	2.19	6.155	101.04	
	36	3-2	15°	12.55	10	6.08	55.092	2.272	74.74	0.670	0.06	1.97	0.035	1.15	3.037	99.99	4.71	77.1	—	—	1.312	21.75	0.133	2.19	6.155	101.04	
XI	37	3-2	15°	12.55	10	6.08	55.092	2.272	74.74	0.670	0.06	1.97	0.035	1.15	3.037	99.99	4.71	77.1	—	—	1.312	21.75	0.133	2.19	6.155	101.04	Quantité de HNO <sup>3</sup> non calculée environ 170 gr. 3 récipients à HNO <sup>3</sup>
	38	3-2	80°	6.28	5	3.04	13.99	2.272	74.74	0.670	0.06	1.97	0.035	1.15	3.037	99.99	4.71	77.1	—	—	1.312	21.75	0.133	2.19	6.155	101.04	
		3-4	80°	6.28	5	3.04	13.99	2.272	74.74	0.670	0.06	1.97	0.035	1.15	3.037	99.99	4.71	77.1	—	—	1.312	21.75	0.133	2.19	6.155	101.04	3 récipients à HNO <sup>3</sup>

Procédé de Taylor.

Procédé de Vogt et Scott.

Tablelle N° 5.

Série	No de l'essai	Durée de l'essai	Température	QUANTITÉS de SUBSTANCES EMPLOYÉES			ANALYSE DES PRODUITS CHLORÉS CALCULÉS EN gr. Cl							ANALYSE DES COMPOSÉS AZOTÉS CALCULÉS EN gr. HNO <sub>3</sub>											
				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	NaCl	Cl	HNO <sub>3</sub>	gr.	%	HCl	Cl restant dans HNO <sub>3</sub>	NaCl non décomposé	TOTAL	gr.	%	Restant dans le mélange de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et HNO <sub>3</sub>	Dans HNO <sub>3</sub>	Dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TOTAL	gr.	%				
XIII	39	2+5	123°	6.28	5	3.04	18.66	2.486	81.78	0.286	9.41	0.031	1.02	0.180	5.92	2.980	98.05	0.352	1.88	—	2.566	13.76	17.334	93.0	
	40	2+5	123°	12.56	10	6.08	18.66	5.281	84.21	6.646	11.32	0.071	1.20	0.035	0.5	6.043	99.3	0.150	0.804	—	3.78	20.29	18.06	96.85	
XIV	43	2+4	0°	12.56	10	6.08	20.91	2.307	38.61	0.119	3.91	3.698	57.48	0.060	1.8	6.1819	101.79	—	—	18.879	90.34	0.065	0.31	20.796	99.53
	44	2+4	80°	6.28	5	3.04	7.68	2.721	89.52	0.176	5.79	0.010	2.53	0.077	2.53	2.984	98.21	1.394	18.15	3.722	48.41	0.162	2.22	7.527	98.61
XIII	41	2+3	0°	6.28	5	3.04	8.786	2.525	83.6	0.275	9.07	—	—	0.198	6.54	2.998	99.21	4.370	4.96	—	1.799	20.48	8.691	98.92	
	42	2+3	15°	7.17	5.85	3.55	6.928	3.195	90.00	0.322	9.07	—	—	0.02	0.6	3.337	99.52	2.424	34.69	—	0.179	2.56	6.803	97.41	

Procédé de Donald.

Oxydation de N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> de nitrose par l'air seul.

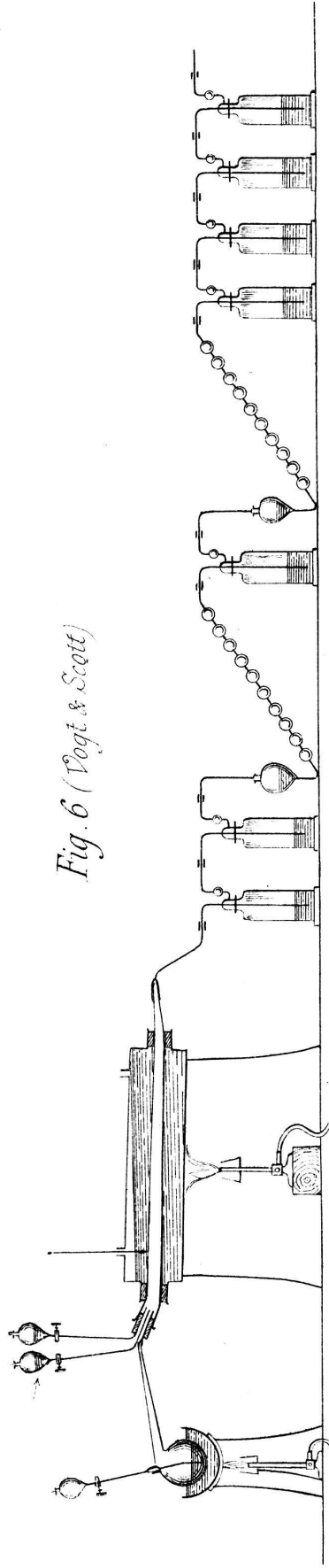
Tabelle N° 6

Série de l'essai	N° de l'essai	QUANTITÉS de SUBSTANCES EMPLOYÉES		DOSAGE DES COMPOSÉS AZOTÉS																	
		Contenant à l'état de Nitrose N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gr. HNO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> O employé à la composition cm <sup>3</sup>	Restant dans le ballon				Dans flacons laveurs vides				Dans H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>				Dans H <sup>2</sup> O	Dans KMnO <sup>4</sup>	TOTAL			
				N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%		NO gr.	%	
XV	45	20	30	0	—	0.720	20.9	0	—	0.849	24.68	0.888	25.23	0.891	25.9	0.032	0.93	0	—	3.38	97.64
	46	20	30	0	—	0.197	5.74	0	—	0.719	21.94	1.812	52.7	0.572	16.63	0.028	0.64	0	—	3.393	97.74

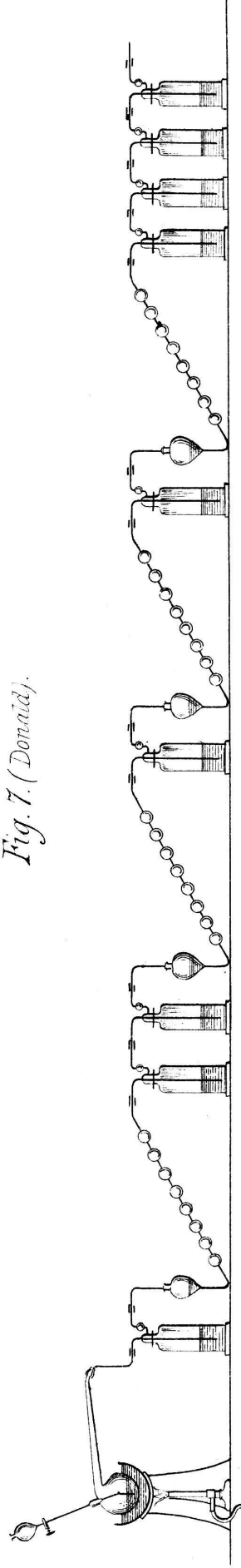
Régénération de l'acide azotique en partant de la nitrose.

Dosage des combinaisons azotées

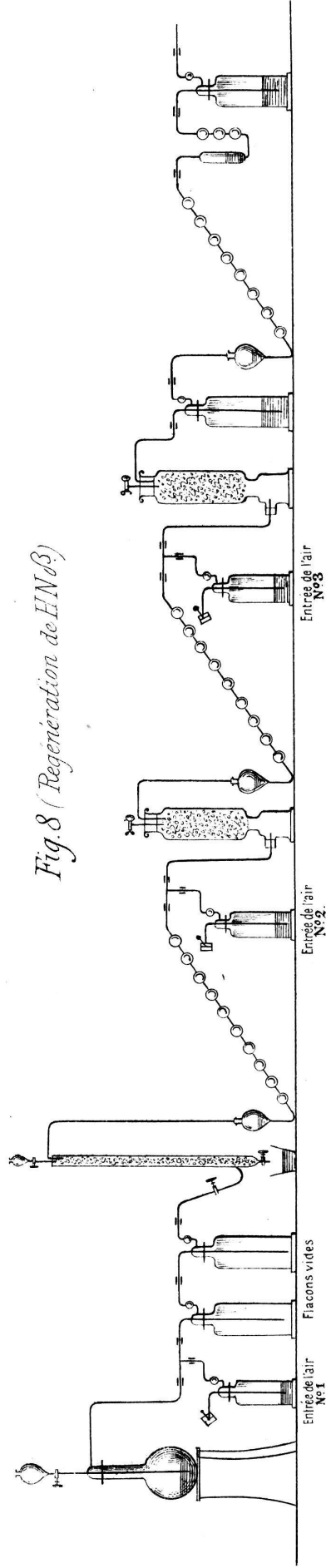
Série de l'essai	N° de l'essai	Contenant comme Nitrose N <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gr. HNO <sup>3</sup>	Restant dans le ballon HNO <sup>3</sup> gr.	Condensé dans les flacons vides				Dans le 1 <sup>er</sup> laveur à H <sup>2</sup> O				Dans le 2 <sup>e</sup> laveur à H <sup>2</sup> O				Dans 3 <sup>e</sup> laveur à H <sup>2</sup> O		Dans 4 <sup>e</sup> , 5 <sup>e</sup> et 6 <sup>e</sup> laveurs à eau		Dans KMnO <sup>4</sup>		TOTAL							
				HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	HNO <sup>3</sup> gr.	%	NO gr.	%								
XVI	47	20	3.610	0.056	1.55	0.020	0.35	1.841	51.15	0.100	2.77	1.097	30.38	0.014	0.41	0.241	6.69	0.014	0.41	0.052	1.44	0	0	0.025	0.69	0.073	2.73	3.543	98.15
	48	20	3.610	0.942	26.2	0	0	0.485	13.43	0.008	0.02	1.578	43.91	0.025	0.69	0.285	7.99	0.010	0.28	0.024	0.67	0	0	0.023	0.63	0.191	4.20	3.559	98.29
	49	20	3.610	0.201	6.57	0	0	1.050	29.09	0.025	0.69	1.695	46.96	0.07	0.2	0.260	7.20	0	0	0.092	2.55	0	0	0.042	1.16	0.140	3.88	3.562	98.30



*Fig. 6 (Vogt & Scott)*



*Fig. 7. (Donald).*



*Fig. 8 (Regeneration de  $\text{HN}_3$ )*

Fig. 1. (Dunlop, Wallis et recherches théoriques).

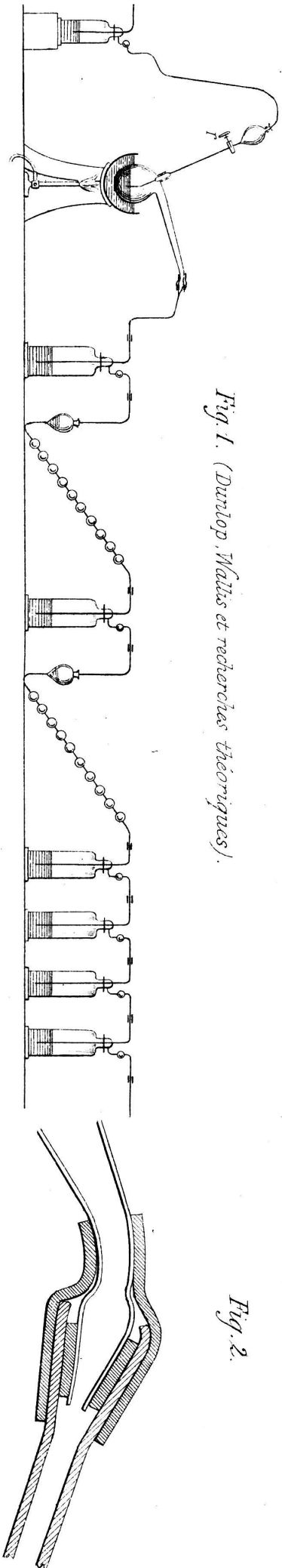


Fig. 4. (Davis)

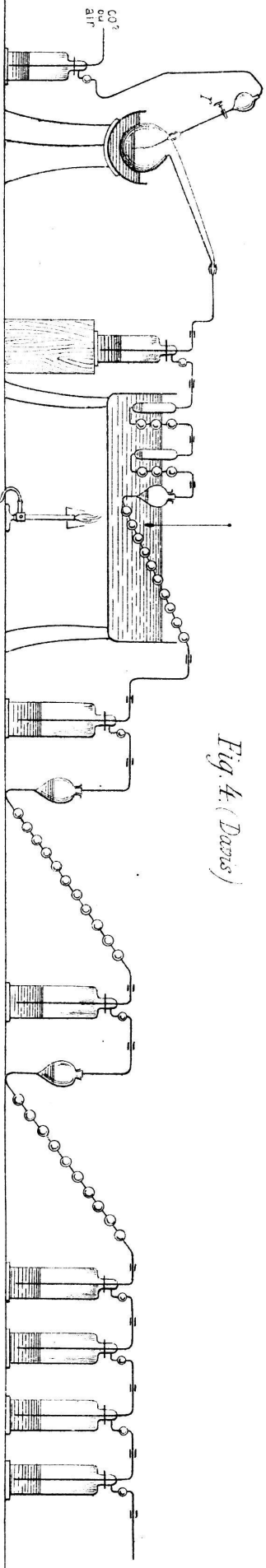


Fig. 5. (Taylor)

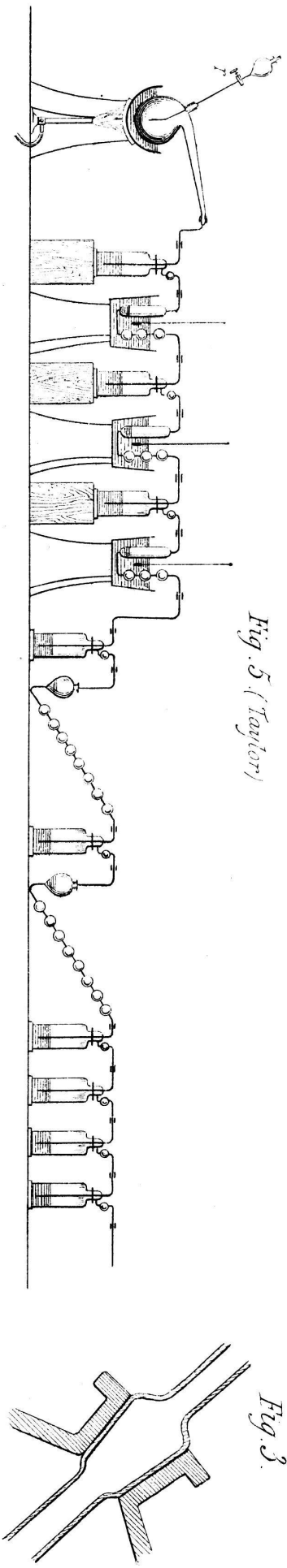


Fig. 3.

