

Sur la préparation industrielle des nitrites alcalins

Autor(en): **Pelet, L. / Corni, G.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **43 (1907)**

Heft 158

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-268116>

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.

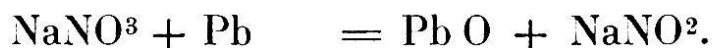
Sur la préparation industrielle des nitrites alcalins

PAR

MM. L. PELET et G. CORNI

A partir de 1870, la production du nitrite a augmenté graduellement chaque année, afin de fournir une quantité suffisante de ce produit aux diverses industries chimiques et tout spécialement à la fabrication des matières colorantes (azoïques).

Le procédé de fabrication le plus généralement employé est dû à Hampe ¹, il consiste à réduire le salpêtre du Chili par le plomb métallique, d'après la réaction suivante :



Cette transformation du nitrate en nitrite s'opère dans des chaudrons de fonte épaisse, semi-ovoïdes, de capacité variable suivant la quantité de matière en traitement. On chauffe généralement à feu direct, toutefois les parois du récipient pourront être protégées par une voûte en maçonnerie.

Au-dessus de 100°, la petite quantité d'eau contenue dans le nitrate est éliminée, puis, vers 310-330°, il y a décomposition des iodures et iodates qui accompagnent, en quantité minime d'ailleurs, l'azotate de sodium dans le salpêtre du Chili. On ajoute le plomb métallique *pur* débité en feuilles minces, par petites portions de 5 à 10 kg. ; à 400-420° la réaction s'opère. Il importe de veiller à ce que la température ne s'élève pas ; on y arrive par une agita-

¹ *Liebig's Ann. Chem. Pharm.* 125, 334, 1863.

tion rapide et en évitant que le mélange ne contienne un trop grand excès de plomb métallique, surtout au commencement de la réaction.

Lorsque la température atteint 500° le nitrite peut subir une décomposition partielle d'après la réaction



La proportion du plomb à employer pour obtenir un bon rendement est environ de 15-20 % supérieure à la quantité théorique. Le mélange se fait en général dans les proportions de 250 à 300 kg. de plomb pour 50 kg. de salpêtre du Chili. Le rendement varie de 70-90 % de la quantité de nitrate employé.

Lorsque la réaction est terminée on prélève la matière en fusion avec une poche en fonte et on la verse en mince filet dans l'eau froide ou dans les eaux mères provenant des opérations précédentes. Le nitrite, le nitrate non décomposé, le plombite de soude se dissolvent, tandis que l'oxyde de plomb, l'excès de plomb et une petite quantité de peroxyde de plomb sont insolubles. Il est indispensable d'éliminer le plombite de soude en solution, pour cela on ajoute à la solution de l'acide azotique à 6-8° Baumé, de façon à précipiter exactement le plomb comme hydrate.

On filtre ensuite la solution dans le vide ou au filtre-pressé, puis on la concentre à 45° B^e dans un appareil d'évaporation convenable (double effet).

Lorsque la solution atteint la densité voulue on la soumet à une cristallisation fractionnée, les cristaux obtenus sont séchés à l'hydro-extracteur, puis dans un séchoir à 50°. On conserve le nitrite dans des récipients fermés à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Les eaux mères concentrées à nouveau, donnent, par refroidissement, des cristaux moins purs, que l'on soumettra à une nouvelle cristallisation pour les purifier. Des dernières eaux mères on peut enfin, par évaporation à sic-

cité, obtenir un sel riche en nitrate que l'on pourra employer de nouveau à une réduction.

Le nitrite de sodium ainsi obtenu doit être parfaitement neutre, son titre varie de 95 à 99°.

La litharge formée peut servir avec avantage comme matière première dans la fabrication du minium et de la céruse.

Le procédé de Hampe a été employé exclusivement pendant longtemps, par de nombreuses usines; il présente toutefois l'inconvénient de nécessiter l'emploi de plomb *pur*, exempt d'autres métaux; l'antimoine est tout particulièrement dangereux. Il est en outre assez difficile de séparer de la litharge par un moyen mécanique et économiquement le plomb non entré en réaction.

Durant ces dix dernières années, plusieurs fabricants ou chimistes ont pris des brevets ¹ pour la préparation industrielle du nitrite en préconisant d'autres réducteurs que le plomb.

Nous passerons brièvement en revue une série de brevets les plus importants, basés sur l'emploi des agents réducteurs les plus divers.

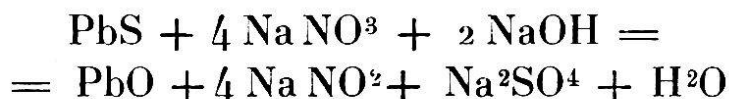
En 1896, M. L.-G. Paul, à Berlin, dans le brevet allemand DRP, N° 89441, propose, comme procédé de fabrication du nitrite, de réduire le nitrate par le soufre en présence de soude caustique. Le nitrate (50 kg.) est préalablement fondu avec une partie de la soude caustique (12 kg.), lorsque la masse est en fusion tranquille, on ajoute la moitié du soufre (3,5 kg.) par petites portions en réglant la température pour que le mélange reste en fusion régulière et tranquille. Lorsque le soufre a disparu on ajoute encore 12 kg. de soude caustique mélangés à 3 $\frac{1}{2}$ kg. de soufre.

¹ Cf. Hölbling. *Fortschritte in der Fabrication der anorganischen Säuren, der Alkalien*, etc. Berlin 1905, p. 269.

Le rendement en nitrite atteindrait les 90-95 % du nitrate employé.

Les « *Vereinigte chemische Fabriken A.-G.* » à Leopoldshall ont breveté en avril 1897 un procédé basé sur la réduction du nitrate par la pyrite en présence d'un alcali caustique. Pratiquement on opère comme suit : 10 parties de nitrate de sodium et 11 $\frac{1}{2}$ parties de soude caustique sont dissous dans une très petite quantité d'eau. A la solution très concentrée on ajoute 2,25 parties de pyrite finement pulvérisée et on chauffe jusqu'à élimination complète de l'eau et commencement de fusion de la masse. Le fer et le soufre de la pyrite s'oxydent au dépens d'une partie de l'oxygène du nitrate qui se transforme ainsi en nitrite. La réaction se passe tranquillement et la réduction est complète.

MM. *G. et A. Mac Gougan*, à Glasgow, dans le brevet anglais, N° 7715 (1897), reprennent l'idée émise antérieurement par *Bertsch et Harmsen* DRP, N° 59228, et proposent de réduire le nitrate de soude ou de potassium par la galène en présence de la soude caustique. La réaction générale serait :

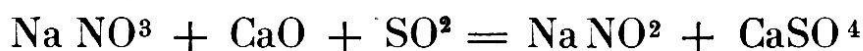


MM. *D^r L. Elsbach* et *D^r B. Pollini*, à Berlin, DRP, N° 100430, 1898, substituent à la pyrite et à la galène, la blende; ce réducteur paraît offrir l'avantage de produire une réaction beaucoup moins vive que la pyrite.

MM. *Flick frères*, à Opladen près Cologne, basent leur brevet sur la réaction de l'anhydride sulfureux pur sur le nitrate en présence d'un alcali caustique ou de chaux. Ce procédé donnerait de meilleurs résultats que l'emploi du sulfite préconisé déjà en 1877 par *Etard*.

Les proportions indiquées dans le brevet *Flick* sont 160 kg. CaO et 200 kg. NaNO³; on opère en présence d'un

peu d'eau, puis on chauffe et fait arriver SO^2 exempt d'air sur le mélange :



Après réduction, il suffit de traiter par l'eau, filtrer et concentrer la solution.

La réaction d'Etard ¹ :



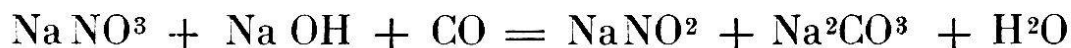
a été brevetée en 1902. Brevet allemand 138 029, par la fabrique de produits chimiques *Landshoff et Meyer A.-G.*, à Grunau près Berlin.

Le sulfite déshydraté en présence d'alcali caustique réduit le nitrate à une température de 320-420°.

Le brevet du Dr *M. Goldschmidt*, à Köpenick près Berlin DRP 83 456, 1894, présente un intérêt spécial, puisqu'il propose comme réducteur un sel organique, le formiate de sodium. La réaction serait la suivante :



Quelques mois après, en février 1895, Goldschmidt prit un nouveau brevet, DRP 83 909, où la réduction du nitrate est obtenue par l'oxyde de carbone en présence d'une base, suivant l'équation



L'auteur admet que l'oxyde de carbone réagit préalablement avec NaOH en donnant naissance au formiate de sodium; en chauffant ensuite la masse jusqu'à fusion, le formiate opère la transformation du nitrate en nitrite.

En juillet 1897 MM. *G. de Bechi* et *A. Thibault*, à Paris, ont breveté un procédé analogue au précédent DRP 97 018. Ils font agir l'oxyde de carbone provenant du gaz d'un générateur ou d'un haut-fourneau sur le nitrate mélangé à la chaux vive. L'acide carbonique formé aux dépens

¹ *Bull. Soc. chimique*, Paris, 27, 434.

du nitrate et de l'oxyde de carbone est fixé par la chaux sous forme de carbonate de calcium. Ce procédé offre l'avantage de donner une masse ne contenant pas de carbonate insoluble, ce qui facilite la purification du nitrite.

En 1897, DRP 93 552, le Dr A. Knop, à Rheinau (Grand-Duché de Bade), brevète un procédé de préparation du nitrite basé sur l'emploi du charbon (coke) comme réducteur en présence de soude caustique.

D'autres réducteurs ont été aussi proposés; ce sont : le carbure de calcium ¹, l'oxyde ferreux ², l'électrolyse du nitrate avec une anode en zinc ³, etc.

Les différents brevets que nous venons de résumer présentent un grand intérêt au point de vue industriel et il nous a paru nécessaire d'examiner les diverses réactions de réduction et de rechercher dans quelles conditions de température, de proportions, de durée de la réaction, on pouvait obtenir le rendement maximum.

Les résultats qui font l'objet de la présente publication ne portent d'ailleurs que sur quelques procédés, ce sont ceux utilisant les réducteurs suivant : soufre, pyrite, sulfure ferreux, fer, oxyde ferreux et charbon.

D'une façon toute générale, la violence avec laquelle s'opère la réduction du nitrate en présence de substances facilement oxydables, exige une grande prudence dans les manipulations. Il se produit fréquemment des déflagrations aussi violentes que subites. Il convient de régler au mieux la réaction, soit en ajoutant à la masse fondue le réducteur par petites portions, soit en remuant régulièrement et continuellement.

Dans tous nos essais nous nous sommes servis de creusets en fer, le fer est le seul matériel qui présente une

¹ Jacobsen DRP, No 86 254, 1895.

² Chemische Fabrik Grünau DRP 97 318, 1897.

³ Kendall et Amiotti, New-York Amer. Pat 670 201, 1900.

résistance suffisante dans les conditions où nous opérons, les creusets en nickel ne supportent jamais plus de deux fusions.

La masse fondue, une fois la réaction terminée, était versée sur une plaque en fer, et après refroidissement soumise à l'analyse. Le dosage de l'acide azoteux a toujours été fait par la méthode au permanganate en prenant les précautions d'usage.

Méthode de réduction par le soufre.

Nous nous sommes basés sur le brevet de Paul (mentionné dans l'introduction) en cherchant à reproduire dans une série d'essais les conditions mêmes réalisées par l'auteur.

Nous avons mélangé 50 gr. NaNO_3 et 12 gr. NaOH , la masse était chauffée jusqu'à commencement de fusion, puis on ajoute, en agitant constamment, 3,5 gr. de soufre pulvérisé; cette première partie de la réaction terminée, on additionnait la masse fondue d'un mélange de 12 gr. NaOH et 3,5 gr. soufre.

Malgré toutes les précautions que nous avons prises, la seconde addition de soufre donne lieu à une vive déflagration, la température qui était à 200° avant l'addition, s'élève très rapidement par suite de la chaleur dégagée par la réaction.

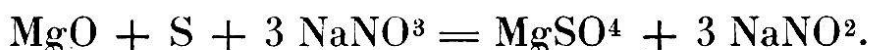
Toutefois, même après la déflagration, le rendement en nitrite est encore de 56 % du nitrate employé.

Nous avons essayé, pour modérer la réaction, de diminuer la quantité de soufre indiquée par Paul, mais le rendement lui-même s'abaisse considérablement. Ainsi un essai dans les proportions de 50 gr. NaNO_3 , 24 gr. NaOH et 4 gr. S ne nous a donné qu'un rendement de 10,7 %. Le danger que présentent ces réactions doit en rendre l'application industrielle difficile, c'est pourquoi nous avons renoncé à poursuivre nos recherches dans cette direction.

Emploi du soufre comme réducteur en présence de bases infusibles.

Ces essais ont un intérêt théorique, ils montrent la différence entre l'emploi de la soude caustique et des bases telles qu MgO, CaO, BaO, Al²O³.

Les proportions des produits en réaction étaient calculées d'après l'équation type



En employant la chaux, la magnésie, l'alumine nous n'avons obtenu que des rendements en nitrite variant de 0.7 à 0.9 % de la quantité de nitrate employé.

La réaction avec la barite nous a conduit à des résultats plus intéressants. La masse de salpêtre et de baryte hydratée était après élimination de l'eau, chauffée jusqu'à fusion; le soufre ajouté par portions successives réagissait avec la masse fondue ou brûlait avec dégagement de SO², il se produisait ensuite une explosion avec projection de la matière.

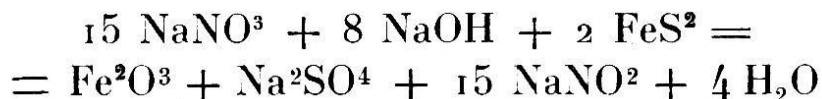
La masse analysée avant l'explosion contenait jusqu'à 40.4 % de nitrite transformée et l'analyse indiquait la présence de sulfure de barium BaS et non de sulfate comme produit accessoire.

Au contraire *après explosion*, ensuite de la décomposition du nitrite, le rendement tombait à 6.8 % et le baryum se trouvait à l'état de sulfate et non de sulfure.

Réduction par la Pyrite.

Dans cette série de recherches, nous avons employé une pyrite espagnole de Rio Tinto contenant 45.5 % S.

La réduction de NaNO³ par la pyrite FeS² en présence de NaOH est exprimée par l'équation



Cette équation est justifiée par le fait que le fer après la réaction se trouve entièrement sous la forme de Fe^2O^3 .

Nous avons fait une série d'essais en cherchant à faire varier les proportions du mélange; nous n'indiquerons, ci-dessous, que les résultats les plus importants.

En outre la réaction avec la pyrite était toujours très vive, sinon violente; nous devons prendre toutes les précautions pour modérer la réaction et éviter la décomposition du nitrite par déflagration de la masse. La température favorable est de 280-300°. A 350° la réaction s'active d'elle-même et provoque la déflagration.

Ce procédé de réduction ne nous paraît pas d'un grand intérêt au point de vue industriel, vu son application dangereuse et la réaction incomplète à laquelle il aboutit.

20 p. $NaNO^3$, 22 p. $NaOH$ et 5 p. pyrite, proportions indiquées dans le brevet Landshoff et Meyer, donnent lieu à une réaction très vive, rendement 58 %.

En augmentant la quantité de pyrite la réaction devient de plus en plus violente et le nitrite est décomposé.

Le mélange qui nous a donné le meilleur résultat est $NaNO^3$ 20 p., $NaOH$ 22 p. et 4 p. pyrite, rendement 66.7 %. En employant moins de soude, par exemple 20 $NaNO^3$, 10 $NaOH$ et 4 pyrite, nous n'avons obtenu que le 55.5 % du nitrite, en doublant la quantité de soude 20 $NaNO^3$, 40 $NaOH$ 4 pyrite, le rendement s'abaissait à 43.8 %.

Dans des essais formés de 76 p. $NaNO^3$, 16 p. $NaOH$ et 17 p. FeS^2 , c'est-à-dire exactement les proportions calculées pour la réaction, nous n'avons obtenu qu'un rendement de 52 % de nitrite.

Dans le but d'abaisser la température et de modérer la réaction, nous avons employé un mélange de parties égales de KNO^3 et $NaNO^3$ plus facilement fusible.

$KNO^3 + NaNO^3$ 40 p., $NaOH$ 10 p. et FeS^2 10 p. sont chauffés à 240-260°, la réaction est très régulière, la masse

ne vire que lentement au brun, indiquant la fin de l'opération, mais le rendement n'est que de 35.6 %.

En remplaçant NaOH par des bases infusibles CaO, MgO, Al²O³ le rendement s'abaisse à 1.3 %, la réaction était violente et le nitrite se décomposait en dégageant NO².

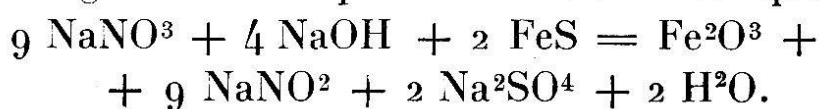
Avec la baryte, une fois l'eau éliminée, la température monte rapidement à 320-330°, puis la réaction s'accélérait et la masse s'enflammait avec explosion. Le rendement, déterminé sur la masse obtenue avant que l'inflammation ait pu se produire, n'était que 39.6 %.

Essais de réduction par le sulfure ferreux

Alors qu'en mélangeant la pyrite seule sans fondant avec le nitrate, on obtenait une masse se décomposant très facilement avec inflammation en la chauffant à 300°; on peut au contraire chauffer le mélange de sulfure ferreux et nitrate jusqu'à 400° sans que la réaction soit violente. Toutefois la quantité de nitrate transformée en nitrite est faible et ne dépasse pas 3 à 4 % [30 gr. NaNO³ et 15 gr. FeS].

Nous avons cherché à abaisser la température en employant un mélange *aa*. KNO³ et NaNO³ 30 gr. et sulfure ferreux 10 gr. La température se maintient à 260° mais le rendement ne s'élève qu'à 11 %. La présence d'un fondant alcalin fusible semble donc indispensable, toutefois le sulfure ferreux est certainement moins actif que la pyrite, puisque nous n'avons pu obtenir de rendements supérieurs à 63 % ainsi que l'indiquent les quelques essais suivants : NaNO³ 20 gr., NaOH 22 gr., FeS 5 gr., rendement 29 %. NaNO³ 20 gr., NaOH 22 gr., FeS 10 gr. après une heure rendement 45 %, après 2 heures 63 %.

Le mélange calculé d'après la réaction théorique :



(NaNO³ 76, NaOH 16, FeS 17) ne nous a donné que 26.3 % de nitrite.

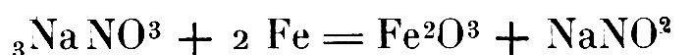
En remplaçant NaOH par une base infusible CaO, BaO, MgO, Al²O³ les rendements diminuent, par suite de l'élévation de température qu'elles nécessitent.

Essais avec le fer comme réducteur.

Cet agent réducteur a déjà été signalé par Balzer, mais son action n'a pas été étudiée, à notre connaissance tout au moins. Les essais que nous avons faits avec le fer peuvent être divisés en deux groupes, ceux où nous avons employé le fer pur (fer en poudre) et ceux où nous avons utilisé les déchets de fer industriels : limaille, tournure, etc.

Dans une première série d'essais nous avons examiné l'action du fer pur sur le nitrate de sodium, la poudre de fer a été ajoutée en proportions variées au salpêtre du Chili fondu, la masse était maintenue entre 310 et 360° durant 2 heures.

En employant les substances dans les proportions théoriques c'est-à-dire d'après l'équation



nous avons obtenu un rendement de 47 % de nitrate transformé en nitrite.

En élevant la proportion du fer par rapport au salpêtre, le rendement s'élevait entre certaines limites, c'est ainsi que 30 gr. NaNO³ réagissant avec 15 gr. de fer ont donné 59.2 % de la quantité théorique en nitrite. Toutefois en élevant encore la proportion de fer la réaction devenait violente et par suite le nitrite formé se décomposait totalement.

Cette décomposition du nitrate ou du nitrite par le fer est connue, elle fut signalée par Hollemann et plusieurs auteurs l'ont étudiée en vue de la préparation de l'acide azotique.

Les azotates et les azotites au contact du fer au rouge dégagent l'azote sous la forme de composés oxygénés,

tandis que l'oxyde de fer s'unit à l'oxyde de sodium pour former du ferrate de sodium. Ce ferrate de sodium traité par l'eau se dissocie en hydrate ferrique et soude caustique.

En ajoutant au salpêtre de la soude caustique, la réaction est facilitée et le rendement s'améliore ainsi que le constatent les essais suivants :

NaNO ³	gr. 20	20	20
NaOH	gr. 22	22	22
Fe	gr. 5	10	20
Rendement %	28.2	68.0	74.0

Dans les essais avec les réducteurs déjà examinés, nous avons pu constater qu'il n'était pas possible d'employer parties égales de salpêtre et de réducteur. Un tel mélange provoquait toujours une réaction très vive, souvent violente, dégénérait en une véritable explosion et le rendement en nitrite tombait naturellement à zéro. Au contraire, dans le cas du fer, ainsi que le démontrent les essais ci-dessus, c'est en employant parties égales de salpêtre et de réducteur que nous avons obtenu le meilleur rendement.

Nous avons essayé de diminuer la proportion de soude caustique, mais la quantité de nitrite formée diminuait également. De même en augmentant considérablement la quantité de soude, nous n'avons pas obtenu d'amélioration du rendement, au contraire.

En remplaçant le salpêtre du Chili par le mélange beaucoup plus fusible formé de parties égales de KNO³ et NaNO³ nous n'avons pas obtenu de rendement supérieur à 71 %, toutefois nous devons noter que le mélange des deux nitrates donne une réaction très calme et régulière.

Les bons résultats obtenus avec le fer en poudre nous ont engagé à remplacer ce réducteur par la limaille et la tournure de fer ou d'acier, ces déchets contenant des proportions variables de fer et de carbone combiné ou libre. Nous avons opéré avec une limaille fine inutilisable dans les grands ateliers qui la produisent. Un traitement préala-

ble est nécessaire pour débarrasser cette limaille des matières grasses ou organiques qu'elle peut contenir, il suffit pour détruire ces substances de chauffer la limaille au rouge sombre.

La limaille chauffée avec le salpêtre seul, entre 320 et 360°, dans le rapport de 30 gr. NaNO_3 et 15 gr. limaille donne un rendement oscillant autour de 31 %. Dans ces essais la réaction est très régulière, ce que nous attribuons au fait que le fer est beaucoup moins divisé, toutefois les résultats obtenus montrent que le rendement est inférieur à ceux fournis par l'emploi du fer pur dans les mêmes conditions.

Au contraire la présence de soude caustique facilite beaucoup la réaction et élève le rendement, de plus on peut augmenter la quantité de réducteur sans accélérer la réaction.

NaNO_3	gr. 20	20	20	20
NaOH	gr. 20	20	20	25
Limaille	gr. 20	25	30	30
Rendement %	83.3	85.5	86.4	85.2

Ces divers résultats ont été obtenus en chauffant la masse pendant 2 heures. Les rendements, toutes choses égales d'ailleurs, sont passablement plus élevés dans les essais avec la limaille de fer que dans ceux avec le fer en poudre (74 %). Nous attribuons cette différence en faveur de la limaille à l'état d'aggrégation du fer qui réagit plus lentement mais aussi plus régulièrement. Il est très probable que le carbone contenu dans les déchets de fer exerce aussi une action favorable.

Nous avons aussi examiné l'action du fer sur le salpêtre en présence de baryte caustique Ba(OH)_2 , dans ce cas la réaction est toujours vive surtout si l'on emploie une proportion élevée de réducteur,

Ainsi 20 gr. NaNO_3 , 20 gr. Ba(OH)_2 et 15 gr. de fer en poudre produisent une réaction très vive et le rende-

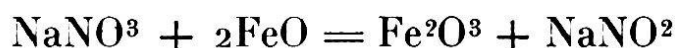
ment en nitrite n'est que 0.2 %. L'azote est dégagé sous forme de NO^2 dont une partie se décompose en azote au contact de la poudre de fer.

En remplaçant le fer en poudre par la limaille, nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants, le rendement en nitrite a oscillé entre 19 et 21 %.

Essais avec l'oxyde ferreux comme réducteur.

La fabrique de produits chimiques Landshoff et Meyer, à Grunau (Berlin), a breveté la réduction du nitrate en nitrite au moyen de l'oxyde ferreux.

Ce brevet est basé sur la réaction



D'après les auteurs du brevet on obtient un rendement presque quantitatif en employant les proportions de 1850 kg. NaNO^3 et 2500 kg. FeO .

Dans ces essais nous avons utilisé l'oxyde ferreux en poudre du commerce. Ce produit en présence de salpêtre du Chili fondu ne donne que des rendements en nitrites insignifiants, variant dans nos essais entre 0.3 et 2.5 %.

En présence de soude caustique le rendement en nitrite est un peu meilleur, avec un mélange de 20 gr. NaNO^3 , 10 gr. NaOH et 10 gr. FeO nous avons obtenu au maximum 8.3 % de nitrite.

Nous attribuons ces résultats médiocres au fait que l'oxyde ferreux est très facilement oxydable, grâce à la haute température et au simple contact de l'air. Le FeO s'oxyde si facilement qu'il était déjà presque complètement transformé en Fe^2O^3 ou Fe^3O^4 lorsqu'il arrivait au contact du nitrate.

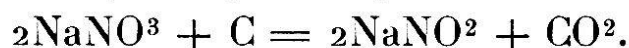
En résumé, nos essais infirment les renseignements fournis par Landshoff et Meyer ; cette divergence provient probablement de la différence d'état d'agrégation de l'oxyde ferreux. Nous avons utilisé un oxyde ferreux en poudre

fine très facilement oxydable; il est possible qu'un oxyde ferreux en grains eût donné de meilleurs résultats. Landshoff et Meyer n'indiquent pas dans leurs brevets la nature de l'oxyde ferreux dont ils se sont servis. Au surplus, l'emploi de ce réducteur sera toujours limité et pour des raisons économiques ou pratiques on le remplacera avec avantage par le fer ou les déchets de fer.

Essais avec le charbon comme réducteur.

Nous avons employé le charbon comme réducteur, sous la forme de charbon de bois pulvérisé et de coke également pulvérisé.

Le charbon réagit d'après l'équation



Dans nos essais avec le charbon de bois en présence de salpêtre du Chili seul, nous avons chauffé 17 gr. NaNO^3 auquel on ajoute 2 gr. de charbon de bois. La déflagration a déjà lieu à 350° , le rendement en nitrite est nul. En employant une proportion de 20 gr. NaNO^3 et 5 gr. charbon de bois, soit une proportion plus considérable de ce dernier corps, nous avons obtenu le même résultat.

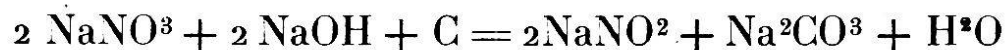
Nous avons cherché à abaisser la température de la réaction et par conséquent à la modérer en employant le mélange plus fusible des deux salpêtres en parties égales; 10 gr. KNO^3 , 10 gr. NaNO^3 et 5 gr. charbon de bois nous ont donné une réaction encore très vive, toutefois moins violente que dans les cas précédents, puisque même après explosion nous avons trouvé 14.5 % de nitrite.

Le coke pulvérisé réagissant sur le nitrate de sodium à la température de 340 à 360° ne donne que des rendements en nitrite très faibles. Le meilleur résultat a été obtenu avec les proportions théoriques 34 gr. NaNO^3 et 4 gr. coke, nitrite formé 5 %. Une série d'autres essais dans lesquels nous avons fait agir une plus forte propor-

tion de coke : 20 gr. salpêtre et coke en proportions variées de 5 à 15 gr. ne nous ont donné que des résultats nuls. La réaction est violente, l'azote se dégage sous forme de NO².

Un mélange de KNO³ 10 gr. et NaNO³ 10 gr. réduits par 10 gr. coke ne se décomposent pas si la température ne dépasse pas 240°, le rendement en nitrite s'est élevé à 16.6 %.

La présence de la soude caustique exerce une action favorable sur la réaction, en fixant CO² formé. L'équation suivante explique cette action :



Ces essais avec le charbon de bois ne donnent pas toutefois des résultats très favorables.

Un mélange de NaNO³ 34 gr., NaOH 16 gr., charbon de bois 3 gr. calculé d'après les proportions théoriques, donnent un rendement de 19.2 %. La fusion est tranquille, la réaction calme et peut être maintenue à chaud sans déflagration.

En diminuant la quantité de nitrate et en augmentant la soude caustique : NaNO³ 20 gr., NaOH 20 gr., charbon de bois 3 gr. ; la réaction est violente et en prélevant l'échantillon avant la déflagration nous ne trouvons que 20.1 %.

En opérant dans les proportions indiquées dans le brevet DRP, 93 352 la réaction est également très violente et l'échantillon prélevé avant la déflagration ne contient que 25 % de nitrite.

L'emploi du coke est au contraire éminemment favorable. Nos essais dans les proportions indiquées dans le brevet N° 93 352, NaNO³ 30 gr., NaOH 24 gr. ; coke 3 gr., donnent un rendement de 77 %.

En élevant la proportion de coke par exemple 20 gr. NaNO³, 20 gr. NaOH, 5 gr. coke, nous trouvons égale-

ment 77 %, tandis que le mélange NaNO_3 20 gr., NaOH 20 gr., coke 10 gr. est désavantageux, il y a réaction violente avec décomposition totale du nitrite formé.

En cherchant à diminuer la quantité de soude caustique par exemple NaNO_3 20 gr., NaOH 10 gr., coke 5 gr., nous obtenons un résultat se rapprochant sensiblement des précédents, soit 75 % de nitrite.

Les proportions théoriques NaNO_3 34 gr., NaOH 16 gr., coke 3 gr. tirées de l'équation mentionnée plus haut ne donnent qu'un rendement de 38.4 %.

Le mélange plus facilement fusible de 10 gr. KNO_3 , 10 gr. NaNO_3 , 20 gr. NaOH et 5 gr. coke donne, après trois quarts d'heure de chauffe, une masse fondue très fluide contenant 91.6 % de la proportion de nitrite. Un essai dans les mêmes conditions, mais chauffé 2 heures durant, forme à la fin de l'opération une masse pâteuse difficile à agiter et l'on constate un faible dégagement de NO_2 , le rendement s'abaisse à 77 %.

Dans d'autres essais en opérant comme Knop l'indique, c'est-à-dire en fondant préalablement 20 gr. NaNO_3 et 10 gr. NaOH , puis en ajoutant à cette masse concassée 10 gr. NaOH et 5 gr. coke, nous avons obtenu un rendement de 91.6 %.

Le brevet de Knop résume donc bien les conditions les plus favorables correspondant au rendement maximum.

En remplaçant la soude caustique par la baryte, les rendements obtenus sont très inférieurs au maximum 8.8 % avec NaNO_3 34 gr., Ba(OH)_2 31 gr., coke 3 gr.

Nous avons tenté quelques essais en utilisant comme base alcaline, la chaux sodée et la baryte sodée, les résultats ne sont pas supérieurs à ceux obtenus avec la soude caustique seule.

En résumé, la préparation industrielle du nitrite est une opération délicate et ce n'est qu'entre certaines limites assez étroites que l'on obtient un rendement favorable.

La masse en fusion doit être maintenue en agitation constante, afin de maintenir la température entre 300 et 350°; si la température s'élève et dépasse 500°, le nitrite se décompose partiellement ou totalement avec dégagement d'azote ou de NO².

La réduction du nitrate est facilitée par la présence d'une base alcaline fusible (soude caustique).

Les réducteurs facilement oxydables (soufre, pyrite, etc.) provoquent très facilement des déflagrations vives avec explosion et décomposition partielle ou totale du nitrite.

Les rendements les plus élevés sont obtenus par les réducteurs agissant le plus lentement. L'état d'agrégation du réducteur a une importance considérable, les produits en masse dense granulée comme le coke et la limaille de fer donnent un rendement supérieur à ceux des mêmes produits présentant une grande surface de contact et une oxydation plus rapide comme le fer en poudre ou le charbon de bois.

Au point de vue industriel l'emploi du coke ou de la limaille de fer comme réducteurs peuvent être préconisé avec avantages.

*(Laboratoire de chimie industrielle
de l'Université de Lausanne.)*

