Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Band: 30 (1894)

Heft: 116

Artikel: Étude de l'eau régale et de la préparation de chlore au moyen des

acides chlorhydrique et nitrique

Autor: Pelet, Louis

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-263976

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 19.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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 à la fin du VIII^{me} 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. Davy², 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, Baudrimont³, après une étude très complète sur l'eau régale, par condensation des gaz dégagés, découvrit un composé correspondant à la formule N²O³Cl⁴.

- ¹ Hœfer, Histoire de la chimie, p. 362.
- ² Berzelius, Jahresberichte, 12, 90.
- ³ Annales de chimie, 3, 17, 24.

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

« L'eau régale, un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique en quantités indéterminées, quoiqu'elle ait été découverte au VIII^{me} 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 NOCl².

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 :

$$4 \text{ HCl} + 2 \text{ HNO}^3 = \text{N}^2\text{O}^3 + \text{Cl}^4 + 3 \text{ H}^2\text{O}.$$

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.

Par ex.:
$$2 \text{ HCl} + 2 \text{ HNO}^3 = \text{N}^2\text{O}^4 + \text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O}$$
,

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 ²:

$$3 \text{ HCl} + \text{HNO}^3 = \text{NOCl} + \text{Cl}^2 = \text{H}^2\text{O.}$$

En 1880, Goldschmidt 3 trouve par la détermination de la den-

¹ Annales de chimie, 3, 23, 203.

² Gmehlin, Kraut, I, 2, 563.

³ 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.

154 L. PELET

En 1862, le chimiste français Schlæsing 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 :

$$MnO^2 + 2 HCl + 2 HNO^3 = Mn (NO^5)^2 + Cl^2 + 2 H^2O.$$

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:

$$Mn (NO^5)^2 = MnO^2 + N^2O^4$$

Les oxydes d'azote dégagés sous forme de N²O⁴ 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 résolu².

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

¹ Comptes rendus, 4, 5, 284.

² 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. 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° brevet allemand N° 45104. 2° brevet allemand N° 57122).

En 1890, dans le brevet G. et A. Davis², 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 Schlæsing et l'ont transformée en procé-

¹ Zeitschrift für angewandte Chemie, 1883, 712, et 1891, 464.

² Journal Soc. Chem. Industry, 1891, 463.

dés industriels. Lunge et Pret ont étudié théoriquement, en 1892, le procédé de Schlæsing.

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'impôrte 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' 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.

¹ Zeitschrift für ang. Chemie, 1893, 99.

CHAPITRE PREMIER

Méthode de travail.

Afin d'obtenir des résultats aussi exacts que possible, nous devions 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 NO³.

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

Acide azotique concentré pur, contenant 914 gr. HNO³ par litre. Poids spécifique 1.402.

Acide sulfurique concentré pur.

Acide sulfurique concentré, 60° B, 78.04 %. H²SO⁴ 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 HNO³ les produits de décomposition peuvent être du chlore, du chlorure de nitrosyle NOCl, et des oxydes d'azotes N²O³, N²O⁴ 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^{re} série: Absorption des combinaisons azotées par l'acide sulfurique. Le chlorure de nitrosyle entre chimiquement en réaction avec l'acide sulfurique.

$$SO^2 - OH - Cl ON = HCl + SO^2 OH$$

158

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

L. PELET

$$N^{2}O^{4} + SO^{4}H^{2} = SO^{2} OH ONO + HNO^{3}$$
.

L'acide nitrosyl-sulfurique et l'acide azotique restent dissous dans l'acide sulfurique; tandis que le chlore et l'acide chlorhy-drique — entraînés par le courant gazeux (air ou acide carbonique) — passent dans une 2^{de} série de flacons d'absorption contenant de l'eau où l'acide chlorhydrique se dissout. Le chlore est recueilli dans une 3^{me} 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^{de} 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

$$4 \text{ NaCl} + 2 \text{ NaNO}^3 + 3 \text{ H}^2\text{SO}^4 = 3 \text{ Na}^2\text{SO}^4 + 3 \text{ H}^2\text{O} + \text{N}^2\text{O}^3 + 2 \text{ Cl}^2$$

Pour plus de facilité, nous avons employé la quantité d'acide sulfurique suffisante pour former le bisulfate de sodium NaHSO⁴.

Calcul des quantités employées.

Quantités moléculaires entrant en réaction :

6 H2SO4

4 NaCl

2 NaNO3

Poids moléculaire des substances employées:

98

58.5

85

Proportions moléculaires entrant en réaction:

 $6 \times 98 = 588$

 $4 \times 58.5 = 234$

 $2 \times 85 = 170$

Poids de la substance à employer sur 5 gr. NaCl.

12.6 gr. H²SO¹ pur

5 gr. NaCl

3.632 NaNO³

12.6 gr. H^2SO^4 pur correspondent à 16.10 gr. H^2SO^4 à 78.04% 16.10 gr. H^2SO^4 78.04% en cm³ = 9.41 cm⁵ H^2SO^4 60° B.

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.

2º 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 160 L. PELET

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 Nº 14 du procédé Dunlop.

Désignation du récipient Nº	Quantités des substances employées	C ontenu dilué à	Substances à doser
Cornue1	(5 gr. NaCl (3.632 gr. NaNO ³ (9.41cc H ² SO ⁴ 60 ⁰ B.	$100~\mathrm{cm^3}$	NaCl NaNO³
Flacon laveur. 2 Tube à boules. 3	100 cm ³ H ² SO ⁴ conc. 50 cm ³ H ² SO ⁴ conc.	200 cm ³	$ m N_{5}O_{3}$
Flacon laveur. 4	60 cm ³ H ² SO ⁴ conc.	100 cm ³	Id.
Tube à boules. 5 Flacon laveur. 6	60 cm³ H²O distillée 60 cm³ H²O distillée	200 cm ³	HCl (Cl HNO3)
Flacon laveur. 7 Flacon laveur. 8 Flacon laveur. 9	20 gr. Kl dans 100 cm ³ H ² O 7 gr. Kl » 150 cm ³ H ² O 4 gr. Kl » 100 cm ³ H ² O	1000 cm ³	Cl

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 NaNO³, (dans d'autres cas sur la quantité de HNO³ 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 gaz¹.

Résultat de l'analyse du nº 14:

N° du flacon.	Contenant.	Quantité pipettée pour l'analyse.	${ m Cm^3~N0~d\acute{e}g}$. (à $0^{\rm o}$ et $760^{\rm mm}$).	Quantité contenue da	
				en gr.	en °/o
1	100 cm^3	10 cm^5	4.5	0.171	4.71
2	$200 \mathrm{cm^3}$	5 cm^3	21.9	3.333	91.7
4	100 cm^3	10 cm^3	1.8	0.068	1.9
5	$200 \mathrm{cm^3}$	10 cm^3	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?.

La solution du permanganate potassique employée pour la nitrose concentrée du flacon N° 2 est une solution ½ normale dont 1 cm⁵ correspond à 0.0030032 gr. de fer ou 3.000 cm³ d'oxygène actif; pour la nitrose très diluée (flacon N° 4), j'employais la même solution au ½ normale.

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

N°	Contenant.	KMno4	Nitrose employée.
2	$200 \mathrm{cm}^3$	$10 \text{ cm}^{3} \frac{1}{2} \text{n}$	$18.4 \mathrm{cm}^3$
4	100 cm^3	$10 \text{ cm}^{3.1}/_{20} \text{n}$	$34.0~\mathrm{cm^3}$

La solution ½ normale du permanganate potassique équivaut à 0.028 gr. de fer ou à 0,0095 gr. N²O³ par cm⁵.

 $0.0095~{\rm gr.~N^2O^3}$ calculé en NaNO³ correspond à $0.02125~{\rm gr.~NaNO^3}.$

La solution de permanganate employée dans cet essai correspondait par cm³ à 0.030032 gr. fer ou 0.02403 gr. NaNO³.

Calcul de N²O³ réduit en 2.

$$N^{2}O^{3}$$
 cont. dans 1 l. nitrose = $\frac{24.03 \times 10 \text{ cm}^{3} \text{KMno}^{4}}{18.4 \text{ cm}^{5} \text{ nitrose}} = 12,41 \text{ gr.}$

¹ Lunge, Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, page 184.

² Lunge, idem, p. 182.

162

Si dans un litre de nitrose il y a 12.41 gr. HNO³ réduit, dans 200 cm³ il y en aura 2.481 gr.

Calcul de NºO3 réduit en 4.

 $\frac{1 \text{ cm}^3 \text{ KMno}^4 \frac{1}{20} \text{n correspond à 0.002403 gr. NaNO}^3 \text{ x} = \frac{2.403.10 \text{ cm}^3 \text{ KMno}^4 \frac{1}{40} \text{n}}{34 \text{ cm}^3 \text{ nitrose.}} = 0.69 \text{ gr. HNO}^3 \text{ dans 1 litre.}$

Dans 100 cm³ nous avons donc 0.069 gr. HNO³ réduit. La quantité de N²O³ dans les flacons 2 et 4 est donc : 2,481 + 0.069 = 2,550 gr.

Nous avions trouvé précédemment que la quantité totale des composés de l'azote était 3.401 gr.; en retranchant N²O³ 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 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 1/10 normale et du papier amido-ioduré comme indicateur. Dans les premières déterminations nous avions 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 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 ¹/₁₀₀ normale pour produire la coloration bleue. On calcule les résultats obtenus en tenant compte de ce que 1 cm³ de la solution de nitrate d'argent indique 0.00355 gr. Cl et 1 cm³ de la solution d'acide arsénieux correspond à 0.00355 gr. Cl.

N° du	Capacité.	Quantité	$Cm^3As^2O^3\frac{4}{40}$	Cm ³ AgNO ³	Gr. Cl.	Gr. Cl. comme
ballon.	•	employée.	employés.	empl.		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	4	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	$2.192 \; \mathrm{gr}.$	72.11 %
Ac. chlorhydrique	$6.837~\mathrm{gr}.$	27.53 %
Chlorure de sodium non dé-	<u> </u>	-
composé	$0.021~{ m gr.}$	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° 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 entrainement 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 avions 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

 $3 \text{ HCl} + \text{HNO}^3 = \text{NOCl} + \text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O}$

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°. Schænbein 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 N²O⁴ 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^{er} 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 166 L. PELET

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 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 4.092 cm³ d'acide azotique concentré. Cette quantité, dans la proportion de 3 mol. HCl à 1 mol. HNO³, correspond à 6.570 gr. HCl et 3.78 gr. HNO³. 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 tabelle 1, essai Nº 1.

Si la décomposition se produit exactement d'après la réaction

$$3 \text{ HCl} + \text{HNO}^3 = \text{H}^2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}^2$$

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 â	Quantités théoriques.		Quantités trouvées.
Chlore libre.	1.490 gr.	Cl libre	1.490 gr.
HCl théorique	0.745 gr.	HCl	0.824 gr.
HNO ³ »	1.286 gr.	HNO_3	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 cm³ 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 cm³ HCl conc. et 2046 cm³ HNO³ conc. correspondant à 3.285 gr. HCl et 1.89 gr. HNO³ dans la proportion de 3 molécules HCl et 1 molécule HNO³. 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 HNO³ qui auraient dû se dégager proportionnellement au chlore libre dosé et que nous les comparions aux quantités trouvées nous aurons :

Quantités théoriques.			Quantités trouvé		
Rapportées à	1.707	gr. Chlore libre	Chlore libre	1.707 gr.	
HCl	0.8535	gr.		1.110 gr.	
HNO^3	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 HNO³ 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: H²SO⁴ 10 cm³. HCl 9.2766 cm³ soit 4.0093 gr. HNO³ 2.479 cm³ soit 2.307 gr. Proportions moléculaires: 3 HCl + 1 HNO³.

L'acide sulfurique de la cornue était préalablement porté à 100° 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 HNO³ 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. 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 HNO³ peut s'exprimer par la réaction

$$3 \text{ HCl} + \text{HNO}^3 = \text{H}^2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$$

Seconde série.

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

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

Essai Nº 4: HCl gr. 3.00 gr. HNO³ 2.589, correspondant à 6.9575 cm³ HCl et 2.802 cm³ HNO³. Température de 40°-90°. 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 HCl + 1 NO ³ H
Cl libre	1.845 gr.	1.845
HCl	1.115 gr.	0.923
HNO ³ réduit comme N	N^2O^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
HC1	1.010 gr.	0.955
HNO ³ réd. à l'état de N ² O ³	1.643 gr.	1.696

La quantité d'acide chlorhydrique restée dans la cornue est indiquée dans la tabelle 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. HNO³ 5.178 gr. correspondant à HCl PS. 1.181 6.9575 cm³ et HNO³ PS. 1.402 5.604 cm³. 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
$\mathrm{HNO^3}$ à l'état de $\mathrm{N^2O^3}$	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 HNO³ ne se produit pas d'après la formule

$$4HCl + 2HNO^3 = N^2O^3 + Cl^2 + 3H^2O;$$

ou $2HCl + 2HNO^3 = N^2O^4 + Cl^2 + 2H^2O.$

Plusieurs chimistes considèrent la réaction entre HCl et HNO³ de la façon suivante :

1)
$$HCl + HNO^3 = NO^2Cl + H^2O$$
.

2)
$$NO^{2}Cl + 2HCl = NOCl + H^{2}O + Cl^{2}$$

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 C6H5NHNO2 soluble dans l'éther, tandis que le diazobenzol et le chlorhydrate d'aniline formés y sont insolubles. La solution éthérée 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 éthérée 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 éthérée 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 avions essayé tout d'abord avec de l'eau régale, puis avec un mélange de 2 parties d'acide chlorhy. drique et 2 parties d'acide azotique.

Quoique le résultat fût négatif, nous pouvons en conclure que le chlorure de nitryle NO²Cl 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 avions mélangé 3 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique. La cornue était reliée à 3 flacons laveurs contenant 20 cm³ 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

$$NOCl + 2Cl^2 + H^2O = 3HCl + HNO^3$$

puis petit à petit le liquide, dans le premier flacon laveur, s'est coloré en jaune. Après un dégagement gazeux d'environ demiheure, 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 HNO³ 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 HNO³ 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

1HNO³ (1.310) commence à développer des gaz seulement de 48°-50° et un mélange de 3HCl (1.185) et 1HNO³ (1.265) se décompose seulement vers 70°. En chauffant ces différents mélanges, il se produit d'abord des gaz rouge-brun composés de NOCl et 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°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

$$3 HCl + HNO^3 = H^2O + NOCl + Cl^2$$

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°, 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°-100°. 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 HCl et de HNO³; alors la température reste constante et la solution distille à 108°9.

CHAPITRE III

Procédé de Dunlop.

Dans le brevet anglais nº 11626, du 16 mars 1847, Dunlop 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 :

$$2\text{NaCl} + 2\text{NaNO}^3 + 3\text{H}^2\text{SO}^4 = 3\text{NaHSO}^4 + 2\text{HCl} + 2\text{HNO}^3$$

 $2\text{HCl} + 2\text{HNO}^3 = 2\text{Cl} + \text{N}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$.

¹ Lunge, Sodainindustrie 2^e 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 tétroxyde 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.

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

¹ 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 :

$$4HCl + 2HNO^3 = N^2O^3 + Cl^4 + 3H^2O$$

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

2NaCl + 2NaNO³ + 4H²SO⁴ = N²O⁴ + Cl² + 4NaHSO⁴ + 2H²O, c'est-à-dire, pour décomposer 5 gr. de NaCl, il faudra 7,265 gr. NaNO³ et 16.72 gr. HSO⁴ ou 12.53 cm³ 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° 7 et 8 ne devaient servir que d'essais préliminaires et la cornue contenait à côté de NaCl et NaNO³ 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° 7 et 8 de la tabelle 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 NaNO³ non décomposé. L'acide azotique dosé dans l'acide sulfurique se répartit de la façon suivante : 44.42 % et 44.27 % sous forme de N²O³, 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° 9 et 10, la quantité d'acide sulfurique était exactement la quantité nécessaire pour former NaHSO⁴, soit 12.55 cm³. La température de décomposition a été poussée jusqu'à 220°. L'acide chlorhydrique n'était pas condensé.

Les résultats obtenus se trouvent à la tabelle 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 NaNO³ 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 NaNO³ était trop forte. Si, à la fin de l'expérience, nous avions chauffé davantage, afin de décomposer tout le nitrate, nous aurions obtenu la quantité correspondante au NaNO³ de la cornue, comme HNO³ dans l'acide sulfurique.

Si dans les deux premiers essais nous avons obtenu la totalité du NaCl décomposé en Cl libre, cela provient de la quantité supérieure d'acide sulfurique qui exerçait une action de masse sur le NaNO³ et chassait, dès le commencement de la réaction et simultanément à l'acide chlorhydrique une quantité suffisante de HNO³ pour réduire HCl.

4e Série d'essais. Dans les essais suivants, les quantités employées ont été calculées d'après la formule

$$4\text{NaCl} + 2\text{NaNO}^3 + 6\text{H}^2\text{SO}^4 = 6\text{NaHSO}^4 + 3\text{H}^2\text{O} + \text{N}^2\text{O}^3 + \text{Cl}^4$$

Pour décomposer 5 gr. de NaCl il fallait 3.632 gr. NaNO³ et 9.41 cm³ d'acide sulfurique à 60° B.

La température de décomposition était assez élevée pour décomposer tout le nitrate de sodium. Dans l'appareil nous avions 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 tabelle 2, n° 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 N°O varie de 69.63 à 75.59 %, tandis que l'acide azotique dosé comme HNO 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 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 pourrons expliquer ce qui se passe dans cette décomposition.

Discussion des résultats obtenus dans les 3° et 4° séries d'essais.

Si, comme l'indiquent la plupart des auteurs, il se forme N²O⁴, 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 N²O³, 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

$$4\text{NaCl} + 2\text{NaNO}^3 + 6\text{H}^2\text{SO}^4 = 6\text{NaHSO}^4 + 3\text{H}^2\text{O} + 2\text{Cl}^2 + \text{N}^2\text{O}^3$$

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:

$$3\text{NaCl} + \text{NaNO}^3 + 4\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{NOCl} + \text{Cl}^2 + 2\text{H}^2\text{O} + 4\text{NaHSO}^4$$
.

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 2NaNO³ dans la première série d'essai, nous aurions dû théoriquement obtenir 33% de NaNO³ décomposé, tandis que dans la 2° série où nous travaillons avec la proportion 2NaCl pour 1NaNO³, l'on devrait trouver 66% de NaNO³ à l'état de N²O³. Comme le fait voir la tabelle II, nous avons obtenu dans les essais 7-10 des quantités de N²O³ 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 N²O³ supérieure à la théorie. A cette quantité de N²O³ 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° 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 HNO³ 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.NaNO³ ou 4p.NaCl et 2p.NaNO³ et la quantité correspondante d'acide sulfurique, il se produit dans la première partie de la décomposition la réaction suivante :

$$3\text{NaCl} + \text{NaNO}^3 + 4\text{H}^2\text{SO}^4 = 2\text{H}^2\text{O} + \text{NaHSO}^4 + \text{NOCl} + \text{Cl}^2$$
.

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 NaNO³ 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 chlore¹.

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

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 nos 9-14 de la tabelle II ne l'indiquent.

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. 13822, 29 VI, 1892. Brevet allemand 71095. Brevet français 25 IV, 1893, 227482.

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 '. 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 NOCl et N²O³ 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 N²O³ 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-

¹ Zeitschrift für ang. Chemie, 1893, 592. Monit. Scient., 1893–212.

sent une série de tours et de barbotteurs où ils se trouvent en contact avec le liquide laveur.

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 chlorhy-drique et azotique de l'entonnoir à robinet dans la cornue. En présence de l'acide sulfurique HCl et HNO³ 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.

Ve 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 tabelle 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 HNO3 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.

¹ 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.

VIe 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 cm³ d'acide sulfurique 60° B, et dans l'entonnoir une certaine quantité d'acides azotique et chlorhydrique.

Essai nº 1	17. Quantité	de HCl	et HNO³	1^{re}	partie	2:	1
))		"		2^{e}	partie	2:	1
Essai nº 1	18.))		1 re	partie	2:	2
n))		2e	partie	2:	2

Dans ces deux essais, comme le montrent les résultats de la tabelle n° III, dans la 2° 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 1HNO³.

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^e 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 N²O³ ou de HNO³, sans que pour cela la quantité de chlore soit plus élevée. L'acide azotique réduit et dosé sous forme de N²O³ 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 H²SO⁴.

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 HNO³ 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 HNO³ 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 avions placé les quantités nécessaires d'acide sulfurique, de chlorure et de nitrate de sodium pour produire la décomposition d'après la formule

$$3HCl + HNO^3 = NaCl + H^2O + Cl^2$$

Il était indifférent d'employer HCl et HNO³ ou NaCl et NaNO³. 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 ½ de l'acide azotique pouvant être dégagé par le NaNO³ 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 cm³ HNO³ conc. 2.046 cm³ et 10 cm³ H²SO⁴ 60° B, et nous avons chauffé de 15 à 90°. Dans le premier flacon laveur se trouvaient 20 cm³ H²SO⁴ conc. 2 cm³ HNO³; dans le deuxième 30 cm³ H²SO⁴ conc. et 1 cc HNO³.

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

Chlore libre 89.73 % 9/6 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 HNO³ 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 HNO³ nous avons employé NaCl et NaNO³. Dans la cornue se trouvaient donc 5.85 gr. NaCl et 2.833 gr. NaNO³ et la quantité nécessaire H²SO⁴ 60° B pour former NaHSO⁴; dans les flacons laveurs nous avions placé les mêmes quantités (de H²SO⁴ et HNO³ que dans l'essai précédent.

Les résultats sont les suivants :

Chlore libre	94.76 %
HCl	3.38 %
NaCl restant dans la cornue	$0.2 \frac{6}{2}$

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 HNO³ ou NaCl et NaNO³ 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 HNO³ 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 NaNO³ ou HCl et HNO³, l'acide sulfurique est déjà mé-

184 L. PELET

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° 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 1.

L'appareil se compose: 1° d'un fourneau mécanique pour la décomposition de NaCl par H²SO⁴, dans lequel les gaz de chauffe sont séparés de l'acide chlorhydrique gazeux, 2° 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:

$$3HCl + HNO^3 = 2H_2O + NOCl + Cl^2$$

 $NOCl + HNO^3 = N^2O^4 + HCl$
 $N^2O^4 + O + HO = HNO^3$

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

¹ 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° Tweadwell. 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.

$$2HCl + N^2O^4 = N^2O^3 + H^2O + Cl^2$$

 $2HCl + N^2O^3 = 2NO + H^2O + Cl^2$

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 bainmarie 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 tabelle n° 4, séries IX et X.

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

L'acide chlorhydrique, au contact de HNO³, provoquait un dégagement d'un gaz verdâtre, l'acide azotique contenu dans les deux tubes de Mitscherlich était fortement coloré en rougebrun. Lorsque nous avons voulu analyser le contenu de l'appareil,

186 L. PELET

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 tabelle IV, il n'entrait pas en réaction et était dosé comme HNO3 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 tabelle 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 HNO3 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 décolorait 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 HNO³ 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 3e 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 HNO³ 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 nº 32 fut disposé comme le nº 31; au lieu d'un courant d'anhydride carbonique, nous avons introduit directement de l'air.

Chlore 74.77 % HCl 22.04 % HCl dans HNO3 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 replacé 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^{re} 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 HNO³ 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 HNO³, dans l'essai suivant nous avons employé 3 récipients à HNO³ et un courant d'air.

8	Essai nº 34.	Essai n° 35.
Chlore libre	50.93 %	51.32 %
HCl	24.84 %	23.29 %
HCl dans HNO ³	20.65 %	18.92 %
NaCl non décomposé	2.32 %	6.08 %

:

Dans tous les essais où nous avons employé 3 récipients à HNO³, nous avons remarqué que l'acide chlorhydrique une fois dégagé, le premier tube à HNO³ était fortement coloré en rouge-brun et le 2° l'était à peine, puis que, par suite de la chaleur et du mouvement gazeux, le 1° se décolorait peu à peu, tandis que le 2° se colorait intensivement en rouge-brun. Au bout d'un certain temps le 2° se décolorait à son tour et le 3° 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:

$$3HCl + HNO^3 = NOCl + H^2O + _2H^2O.$$

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 HNO³ dans l'acide sulfurique et que là l'acide azotique réagit sur l'acide chlorhydrique provenant de 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 CO². 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 tétroxyde 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, décrivit 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: Cl NOCl N²O³ et N²O⁴. 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 Cl et 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 .»

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:

»
$$2HCl + 2HNO^3 = N^2O^4 + 2Cl + H^2O$$

» Si l'on n'obtient que les ¾ 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

¹ 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 HNO3 38.75 %.

Amsi 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'avions 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 2846 %, HCl dans HNO3 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:

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 avions 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 HNO³ 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:

$$3HCl + HNO^3 = 2H^2O + NOCl + Cl^2$$

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 % 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

192 L. PELET

leur dépens 7.42 $^{\circ}$ / $_{\circ}$ de Cl, ce qui donne un total de 96.30 $^{\circ}$ / $_{\circ}$ 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 emboitement 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° 39 et 40 ont donné comme résultats:

Cl 81.78
$$^{\rm o}/_{\rm o}$$
 HCl 9.41 $^{\rm o}/_{\rm o}$ Cl 84.21 $^{\rm o}/_{\rm o}$ 11.32 $^{\rm o}/_{\rm o}$

L'acide azotique, soit dans la réaction, soit par la haute température fut décomposé en N²O³ ou N²O⁴ 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° 39, 2.428 gr., et dans l'essai n° 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

$$3HCl + NO^3H = H^2O + NOCl + Cl^2$$

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.

A 150

Pour préparer le chlore, d'après Donald 1, (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:

$$2HCl + 2HNO^3 = N^2O^4 + 2H^2O + Cl^2$$

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

$$N^{2}O^{4} + H^{2}O = HNO^{3} + HNO^{2}$$

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 tétroxyde 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 couraut 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

¹ Zeitschr. fur 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 avions 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 avions 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 N²O³, tandis que dans l'acide sulfurique nous avons dosé des quantités presque égales de N²O³ et HNO³.

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 jété entrepris aussi semblables que possible au brevet de Donald.

Dans l'essai nº 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	$^{\rm o}/_{\rm o}$
HCl dans H ² O			3.91	$^{0}/_{0}$
Cl dans HNO ³			57.48	0/0

Comme ces résultats l'indiquent, la plus grande quantité du 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 HNO³.

Dans l'essai n° 44, nous avons employé un seul tube à 10 boules contenant le mélange de HNO³ et H²SO⁴ 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 $89.52 \, {}^{0}/_{0}$, HCl $5.79 \, {}^{0}/_{0}$, Cl dans HNO³ $2.53 \, {}^{0}/_{0}$.

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:

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 cm³ de nitrose contenant exactement 3.440 gr. de HNO³ 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 cm³ 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 H²SO⁴ et la tabelle VI, n⁰⁸ 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 HNO² et HNO³ 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 '/100 normale, en employant l'orange de méthyle comme indicateur. L'acide azoteux était dosé par une solution de permanganate, environ '/100 normale. Le caméléon des derniers flacons laveurs destiné à

198 L. PELET

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 1/10 normal.

Les résultats obtenus sont indiqués à la tabelle 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.

	П _^						Série	
6	<u>ن</u>	4	లు	2	-	_	N° de l'essai	
2+31/2	2+3	2+2	12 +4	2+3	2 + 3	Heures	Durée de l'essai	
40°-96°	35°-96°	35°-86°	100°	70°-96°	30°-78°		Température	
3.00	3.00	3.00	4.0093	3.285	6.570	gr.	H	QUANT
6.9575	6.9575	6.9575			15.24	cm³	, 21	QUANTITES DES SUBSTANCES EMPLOYEES
5.178	2.589	2.589	2.307	1.89	3.78	gr.	HN	OYEES
5.604	2.802	2.802	2.479	2.046	4.092	cm ³	(03	BSTAN
2:2	4:2	4:2	ა: 1	ა: 1	3:1		Proportion moléculaire de HCI:	CES
2.059	1.911	1.845	2.485	1.707	1.490	gr.	Chlore	
70.40	65.32	63.08	63.91		23.39	%	libre	
0.866	1.010	1.015	1.280	1.110	0.824	gr.	щ	CHLORE TROUVÉ COMME:
29.50	34.54	34.70	32.9		12.93	0/,0	C1	RE TR
0	0.011	0.064	0.096	0.351	3.987	gr.	Hi restant	ouvé
0	1.73	2.29	2.47	10.92	62.61	%	C1 dans la	COMN
2.925	2.933	2.922	3.861	3.168	6.301	99	TO	Æ:
100.0	100.3	99.92	99.38	99.47	98.93	0/0	TAL	
0	0.008	0	0.042	. 0	0	. eq	HN dans lav H ² S	
0	0.30	0	1.82	0	0	0/,0	O3 eurs à	1
1.748	1.643	1.666	2.143	1.481	1.213	gr.	. N	ACIDE
33.75	62.01	62.60	92.89	78.36	32.09	%	03	AZOT
		6	0	0		gr.	HN dans lav	ACIDE AZOTIQUE TROUVÉ COMME:
			0	0		0/0		TROU
3.790	0.903	0.869	0.110	0.394	2.535	gr.	HNi restant d	VÉ CO
65.07	36.59	35.20	4.77	20.85	67.06	°/ ₀	O ³	MME:
5.538	2.554	2.525	2.297	1.875	3.762	gr.	TOI	
98.82	98.6	97.8			99.53	°/°	'AL	
			Air. 30 cm³ d'H2S0'60°B. dans la cornue.	Air. (5 cm³ de H2SO460°B.	Atmosphère de CO2	·	OBSERVATIONS	
	$2+31/_{*}$ $40^{\circ}-96^{\circ}$ 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	2+3'/ ₂ 40°-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+3'/ 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	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+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+3'/** 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	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 2++2 35°-86° 3.00 6.9575 2.589 2.802 4:2 1.845 63.08 1.015 34.70 0.064 2.92 99.92 0 0 1.666 62.60 0.869 35.20 2.525 97.8 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 98.82 2+3'* 40°-96° 3.00 6.9575 5.178 5.604 2:2 2.059 70.40 0.866 29.50 0 0 0.903 1.643 62.01 5.90 5.538 98.82	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 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 92.59 99.57 2+2 35°-86° 3.00 6.9575 2.589 2.802 4:2 1.845 63.08 1.015 34.70 0.064 2.92 99.92 0 0 1.666 62.60 0 0.110 4.77 2.997 97.8 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 5.09 2.554 98.82	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 1.213 32.09 0.014 0.37 2.535 67.06 3.762 99.53 2+4 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 2+4 100° 4.093 9.276 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 2.997 99.57 2+42 35°-86° 3.00 6.9575 2.589 2.802 4:2 1.815 34.70 0.064 2.29 99.92 0 0 1.666 62.60 5.50 5.50 35.90 2.525 97.8 2	Heures gr. cm²	Proper late Proper late

Réaction entre HCl et HNO⁵ (Eau régale).

Tabelle Nº 1.

Procédé de Dunlop.

			}	H			Série		
12	=	10	9	œ	7		de l'essai	N°	
41/2	ပာ	O.	31/2	1	1	Heures	de l'essai	Durée	
100°-300°	100°-300°	100°-200°	100°.200°	ı	ı		Te mpérature		
හ	<u>ت</u>	21	01	ەن	<u>ت</u>	gr.	NaCl	SU	
3.632	3.632	7.625	7.625	7.625	7.625	gr.	NaNO ³	QUA BSTANCES	
1	I	21.47	21.47	64.41	64.41	8.	H²SO⁴ à 78°/₀ == 60°B	QUANTITÉ des Substances employées	
9.41	9.41	12.55	12.55	37.65	37.65	cm³	H*SO*	ĖES	
2.094	2.009	2.595	2.566	3.022	2.864	gr.	CI l da laveur		
68.88	66.09	85.4	84.42	99.4	94.2	0/0	Cl libre dans laveurs à Kl		
0.866	0.993	1	ı	þ	I	gr.	HCl dans lave à H•O	СНГОІ	
28.50 0.04	32.67	[15]	[15]	١	١	0/0	HCl dans laveurs à H³O	RE TR	
0.04	0.046	0	0.011	0	0.084	gr.	NaCl restant d la corni	OUVÉ	
1.3	1.5	0	0.4	0	3.0	0/0	NaCl restant dans la cornue	CHLORE TROUVÉ COMME:	
3.000	3.040	2.595	2.577	3.022	2.948	897,	TO	Æ:	
98.6	100.0	85.4	84.82	99.4	97.2	0/0	TOTAL		
0.601	0.530	0.495	0.165	0.652	0.542	87.	HNO ³ dans laveurs Mano ³ à H ² SO ⁴ h H ² SO ⁴ NaNO ³ restant dans laveurs h H ² O la cornue	(a)	
16.54	14.02	6.81	2.27	8.97	7.46	0/0	O³ Iveurs SO4	NI	
2.559	2.529	6.81 2.882 39.65	2.752	8.97 3.216 44.27	7.46 3.232	8r.	N°O³ dans laveu à H°SO⁴	RATE	
0.601 16.54 2.559 70.45 0.076 2.09 0.297	0.530 14.02 2.529 69.63 0.042	39.65	37.88	44.27	44.40	0/0	NºO³ Islaveurs HºSO⁴	DE S	
0.076	0.042	ı	1	I	i	gr.	HNO³ dans laveı à H³O	ODIUI	
2.09	1.32		1	ı	1	9/0	venrs	M TRO	
	0.391	3.729	4.213	2.91	3.101	gr.	NaNO³ restant dan la cornue	UVÉ	
8.18	10.87	51.24	4.213 57.99 7.13	60.56	40.07	°/6	VO³ t dans rnue	NITRATE DE SODIUM TROUVÉ COMME:	
8.18 3.533 97.20	0.391 10.87 3.492 95.94	7.106		60.56 6.778 93.30	6.875	80 T.	TOTAL	E:	
97.20	95.94	97.72	98.5	93.30	94.63	0/10	[AL]		
·	,	5.729 51.24 7.106 97.72 dans le 14 la cornne était fermée par un bouchon de verre.	de 7-13 la cornue était fermée par un	Dans les essais : de 7-10 IICI n'était pas condensé.	3.101 40.07 6.875 94.63 Dans 5 gr. NaCl il y a 3.04 Cl.		OBSERVATIONS		

 ΛI

3

2+3* 100°-300°

3.632

Č4

3.632

1

 $9.41 \, | \, 2.102 \, | \, 68.81 \, | | \, 0.924 \, | \, 30.39 \, | \, 0.002$

0.06

3.028

99.61

 $0.829 \ | 22.82 \ | 2.746 \ | 75.79 \ | 0.095 \ | 2.61$

0

3.630 99.98

0.850 23.40 2.550 70.20 0.030 0.83 0.171

4.71 | 3.602 | 99.13

9.41 2.192 72.11 0.837 27.53 0.021

0.7

3.04

100.0

Tabelle N° 2.

^{*} 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.

***************************************	VIII		VII	VI	V	Série	
28	27	26	20 21 22 23 24 25	17 18 19	15	de l'ssai	
2-4	2-4	2—5	2 4 2 4 2 4 2 4 2 4 2 4	2 2 2 3 2 1 3 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	Heures 1-3	Durée de l'essai	"
90°	900	90°	100° 110° 120° 147° 155° 170°	35°-90° 40°-96° 35°-96° 40°-96° 26°-80° 35°-90°	flamme libre	Température	
3.65 (=5.85) (NaCl)	3.285	3.285	2.925 2.925 2.925 2.925 2.925 2.925 2.925	2.925 2.925 2.925 2.925 2.925 2.925 2.925	gr. 2.925 5.850	HCl en gr. Cl	QUAN
12.10* 3.0 II 1.86 *2.83 gr. NaNO3	11.89 II 1.766 III 0.833	$11.89 = 1$ $110.630 = \frac{1}{3}$ $110.315 = \frac{1}{6}$	2.589 2.589 2.589 2.589 2.589 2.589	2.589 1.606 5.178 1.748 3.452	gr. 2.589 5.178	HNO³	QUANTITÉ DE SUBSTANCES EMPLOYÉES :
3.966 No:	4.489	2.835		4.295 6.926		a	UBSTA ÉES:
	10сс	10cc	5 5 5 5 7 5 7 5 7 5 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7		5+5 10+10	H ² SO ⁴ 60° cm ³ 1° au commencem ⁴ 2° à la fin de l'essai	NCES
3.364	2.858	2.970	1.952 2.196 2.236 2.103 2.103 2.229 2.230	2.028 1.845 2.059 2.002 2.166 1.582	gr. 2.224 3.844	Cl libr danslave à Kl	
3.364 94.76 0.120 3.38	89.73	93.25	66.74 75.08 76.44 71.90 76.21 76.25	34.67 31.54 35.20 34.22 37.02 27.04	% 76.03 65.55	eurs	96 ₂ 8 - 31
0.120	0.099	0.173	0.917 0.716 0.657 0.790 0.577 0.685	0.870 1.015 0.869 0.821 0.730 1.193	gr. 0.568 1.972	HC1 danslaveurs à H²O	CHLC
3.38 ======	3.108	5.43	31.35 24.47 22.46 27.00 19.73 23.42	14.87 17.35 14.85 14.03 12.48 20.39	% 19.41 33.71	CI veurs [20	RE TI
0.007	0.197	0.032	0.056 0.007 0.007 0.009 0.08	[0.030] 0.134 0.086 0.08	gr. 0.057 0.028	HCl restant dans la cornue	CHLORE TROUVÉ COMME
0.2	6.185	1.00	1.91 0.23 0.23 0.31 2.73	2.29 1.47	% 1.95 0.47	dans	ОММО
3.491	3.154	3.175	2.925 2.919 2.900 2.900 2.903 2.886 2.915	5.892 5.837 5.671	gr. 2.849 5.844	то	Ð:
98.35	99.03	99.60	100.0 99.79 99.14 99.26 98.66 99.67	100.72 99.77 98.30	% 97.39 99.75	TOTAL	
0.961 24.33 2.954 74.49 0.014	1.835	0.236	0 0.004 0.119 0.128 0.186 0.497	0.008	gr. 0.125 0.220	HNO ³ dans laveurs à H ³ SO ⁴	
24.33	40.78	8.32	0.15 4.57 4.94 7.18 19.25	0.33	4.83 4.25		
2.954	2.447	2.445	1.641 1.892 1.924 1.900 2.003 2.003	1.683 1.606 1.748 1.635 1.917 1.405	gr. 2.039 3.190	N ² O ³ danslaveurs å H ² SO ⁴	
74.49	54.38 0.056	88.31	63.38 0 73.07 0 74.30 0 73.38 0 77.36 0 79.18	65.02 0.01 62.60 0 33.75 0 31.57 0 55.55 0.06 40.99 0	78·76 0.042 61.64 —		HNC
0.014		0.107	00000		gr. 0.042	HNO³ danslaveurs à H²O	5 TRO
0.5	1.24	3.77	00000	0.54 0 0 0 0 1.73	°% 1.62)3 Veurs	UVÉ (
0.003	0.130	0.051	0.936 0.624 0.542 0.553 0.370 0.016	[0.883] 0.869 [3.43] 3.66 [1.407] 0.016	gr. 0.368 1.776	HNO³ restant dans la cornue	HNO³ TROUVÉ COMME:
0.1	2.88	1.79	36.15 24.10 20.93 21.36 14.29 0.62	$33.56 \left\langle 4.181 \right.$ $70.68 \left\langle 7.143 \right.$ $0.46 \left\langle 3.476 \right.$	9% 14.21 34.29	s lans ue	e
3.923	4.468	2.840	2.577 2.520 2.584 2.581 2.569 2.563	4.181 7.143 3.476	gr. 2.574 5.188	ТО	
99.31	99.29	100.16	99.53 97.32 99.80 99.69 98.34 99.04	97.34 101.69 100.65	99.42 100.28	TOTAL	
La cornue contient 3 NaCl + 1 NaNO³ les deux premièrs lavours contiennent un excès de HNO³ dans H°SO⁴	La cornue contient 3 HCl + 1 HNO ³ les deux premiers laveurs contiennent excès de HNO ³ dans H ⁹ SO ⁴	La cornue contient 3 IICl + 1 HNO ³ les deux premiers la veurs contiennent H*SO ⁴ + HNO ³			2.925 gr. Cl = 3.000 gr. HCl = 6.9575 cm ⁸ HCl 2.589 gr. HNO ⁸ = 2.802 cm ⁸ HNO ⁸	OBSERVATIONS	

Tabelle N° 3.

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1.530 50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	3—4 95° 6.28 5 3.04 4.66 2.500 82.25 0.456	32 3—4 0°&70° 6.28 5 3.04 4.66 2.272 74.74 0.670 22.04 0.06 1.97 33 3—9 9.5° 6.98 5 3.04 9.33 2.272 74.74 0.508 16.72	2.045 67.27 0.834 27.43 0.099	29 3-4 0° 6.28 5 3.04 9.33 1.269 41.74 0.914 30.07 0.696 30 3-4 0° & 80° 6.28 5 3.04 9.33 1.973 64.91 0.817 26.88 0.007	Heures cm ³ gr. gr. gr. gr. o/o gr. o/o	II OU UNDIN OUT	de Température de Température 1 Cessai 1 1100 11100	QUANTITÉS QUANTITÉS ANALY SUBSTANCES EMPLOYÉES ANALY
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	15°—80° 6.28 5 3.04 6.032 1.530 50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	95° 6.28 5 3.04 4.66 2.500 82.25 0.456 15.05 (0.248 4.08	0°&70° 6.28 5 3.04 4.66 2.272 74.74 0.670 22.04 0.06 4.66 9.30 6.38 9.373 74.74 0.508 16.79	$0^{\circ}\&8^{\circ}$ 6.28 5 3.04 4.66 2.045 67.27 0.834 27.43 0.099	0° & 80° 6.28 5 3.04 9.33 1.269 41.74 0.914 30.07 0° & 80° 6.28 5 3.04 9.33 1.973 64.91 0.817 26.88	cm ³ gr. gr. gr. er. o/o gr. o/o	H-Mb. Man of the Ofthers	Température	QUANTITÉS de substances employées
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.28 5 3.04 6.032 1.530 50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	6.28 5 3.04 4.66 2.500 82.25 0.456 15.05 (0.248 4.08	6.28 5 3.04 4.66 2.272 74.74 0.670 22.04 0.06 6.98 5 3.04 9.33 9.273 74.74 0.508 16.79	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.28 5 3.04 9.33 1.269 41.74 0.914 30.07 6.28 5 3.04 9.33 1.973 64.91 0.817 26.88	gr. gr. gr. gr. o/o gr. o/o	NACO OF HARM	Heeda Nadi di HNA3 di Shao	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5 3.04 6.032 1.530 50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	5 3.04 4.66 2.500 82.25 0.456 15.05 (0.248 4.08	5 3.04 4.66 2.272 74.74 0.670 22.04 0.06 4.66 2.272 74.74 0.508 16.79	5 3.04) 4.66 2.045 67.27 0.834 27.43 0.099	5 3.04 9.33 1.269 41.74 0.914 30.07 5 3.04 9.33 1.973 64.91 0.817 26.88	gr. gr. gr. gr. o/o gr. o/o	NACO OF HARM	Naci di IIVA3 Cilibro	
$\begin{vmatrix} 6.032 \\ 3.016 \end{vmatrix}$ 1.560 51.32 0.708 23.29 0.575 18.92 0.185	3.04 6.032 1.530 50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	3.04 4.66 2.500 82.25 0.456 15.05 0.248 4.08	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3.04 9.33 1.269 41.74 0.914 30.07 3.04 9.33 1.973 64.91 0.817 26.88	gr. gr. o/o gr. o/o	OI HDEG	CI III.	
6.032 3.016 1.560 51.32 0.708 23.29 0.575 18.92 0.185 3.016	6.032 1.530 50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	4.66 2.500 82.25 0.456 15.05 (0.248 4.08	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	18.66 4.66 2.045 67.27 0.834 27.43 0.099 4.66	9.33 1.269 41.74 0.914 30.07 9.33 1.973 64.91 0.817 26.88	gr. o/o gr. o/o	TIME CI HOLE	HNO3	
1.560 51.32 0.708 25.29 0.575 18.92 0.185	1.530 50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	2.500 82.25 0.456 15.05 (0.248 4.08	2.272 74.74 0.670 22.04 0.06 2.272 74.74 0.508 16.72	2.045 67.27 0.834 27.43 0.099	1.269 41.74 0.914 30.07 1.973 64.91 0.817 26.88	gr. °/° gr. °/°	O I I I I I	Cl sibro	
51.32 0.708 23.29 0.575 18.92 0.185	50.93 0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	82.25 0.456 15.05 (0.248 4.08	74.74 0.670 22.04 0.06 74.74 0.508 16.72	67.27 0.834 27.43 0.099	41.74 0.914 30.07 64.91 0.817 26.88	o/o gr. o/o			ANALY
23.29 0.575 18,92 0.185	0.755 24.84 0.628 20.65 0.070	0.456 15.05 0.248 4.08	22.04 0.06	0.834 27.43 0.099	0.914 30.07 0.817 26.88	gr. º/o			NALY
23.29 0.575 18,92 0.185	24.84 0.628 20.65 0.070	$\begin{pmatrix} 0.248 & 4.08 \\ 15.05 \end{pmatrix}$	22.04 0.06	27.43 0.099	30.07 26.88	0/0	10		
0.575 18.92 0.185	0.628 20.65 0.070	0.248 4.08	0.06	0.099		_	Ξ	E .	SE DE
18.92 0.185	20.65 0.070	4.08			0.696			3	ANALYSE DES PRODUITS CHLORÉS CALCULÉS en gr. Cl
0.185	0.070		1.97	ein		gr.	H	mostar (OUITS C
		0.0	-	3.26	$\frac{22.89}{0.23}$	9/6	HNO ³	CI nt dans	HLORÍ
)36	0.035	0.044	0.161 0.183	gr.	décomp	NaCl	S CAL
6.08	2.32	0.6	1.15	1.46	5.29 6.02	0/0	décomposé		CULÉS
3.028	2.983	6.020	3.037	3.022	3.03 2 980	gr.	ŀ	70	s en gr
99.61	98.13	99,02	99.99	99.41	99.99 98.04	0/0	IAE	TOTAL.	. C1
10.957	4.71	13.592	25.158	25.726	8.333 7.416	gr.	III	HNO	AN
₹8.24	77.1	72.84	90.24	92.03	89.18 79.49	0/0	Tescono	HNO3 restant	ANALYSE DES COMPOSÉS AZOTÉS CALCULÉS EN gr. HNO
Ī	Ī	-	ı	l	11	gr.	dans HNO³	N2O3	DES CC
	1,		l	1	1 1	0/0	HN0 ³	03	MPOS
1.350	1.312	4.277	1.985	1.828	1.026 1.744	gr.	H2O3	#NO3	ÉS AZ
1.350 11.28 0.166	21.75 0.133	4.277 22.92 0.652	6.04 0.422	6.53 0.268	1.026 10.99 0.05 1.744 18.69 0.144	0/0)3	HNO³ recueilli dans H²SO⁴ comme :	OTÉS
	0.133	0.652	0.422	0.268	0.05 0.144	gr.	HNO3	idans E ne :	CALCU
1.37	2.19	3.55	1.51	1.03	0.53 1.54	0/0	03 	I ² SO ⁴	ILÉS I
12.099	6.155	18.522	27.645	27.852	9.403 9.304	gr.	,	TOI	îN gr. H
100.2	101.04	99.29	98.7	99.5	100.7 99.72	%		ľaL	NO³
ω	1 récipient à HNO3, Atmospi		Air	CO ²	1 seul réci- pient à HNO ³ Atmosphère			Conditions dans lesquelles les essais sont faits.	ORSERVATIONS
		101.04	99.29 101.04 100.2	98.7 99.29 101.04 100.2	99.5 98.7 99.29 101.04 100.2	100.7 1 seul récipient 99.72 a HNO 99.5 3 récipients 98.7 a HNO 99.29 101.04 1 récipient à HN 100.2 3 récipients à H	99.72 99.72 99.5 99.5 98.7 99.29 101.04 100.2	99.72 99.72 99.5 99.7 98.7 99.29	99.72 99.72 99.72 99.73 99.70 99.70

Tabelle N° 4

Procédé de Davis.

VIX IIIX IIX Série l'essai 41 44 43 42 40 39 2+4 2 +3 2 + 32+52+42 + 5essai Durée de Température 1250 809 150 125° Ç Ç 12.56II2SO 5 12.567.17 6.286.286.28SUBSTANCES EMPLOYÉES 10 10 Ot 5.85o Ů NaCl 97. QUANTITÉS 3.046.083.553.046.083.04C 18.6620.9118.668.7867.686.928HN03 87. 2.5252.721 2.3073.195 | 90.00 | 0.322 2.486 5.261 | 84.21 | 6.646 | 11.32 | 0.071 gr. Cl libre ANALYSE DES PRODUITS CHLORÉS CALCULÉS EN 81.78 83.6 89.52 0.275 0.176 0.119 0.286 70 HCl 9.079.075.79 $9.41 \mid 0.031$ 3.91CI restant dans HNO³ 0.010 3.698 gr. 57.48 1.20 2.531.021 1 0.035 0.198 0.180 0.077 0.0600.02NaCl non décomposé Procédé de Donald. 0.55.926.542.530.61.86.0432.9843.537 2.9982.9806.181987. TOTAL gr. Cl 101.79 99.5299.2199.398.0598.21. HNO3 (HNO3 ONH HNO3 (N2O3 N2O3 N2O3 (NºO3 HNO N2O3 ANALYSE DES COMPOSÉS AZOTÉS CALCULÉS EN dans le mélange de H²SO⁴ et HNO³ 12.710.352 11.9880.1500.4354 4.3701.291 1.394 2.424 3.3231.754Restant $0.804 \\ 68.11$ 1.88 64.26 $\frac{4.96}{47.71}$ 34.69 47.55 16.81 18.15 8.392 Dans HNO3 18.8793.7221 1 -- 0.984 48.41 0.162 90.34 Dans H2SO4 3.78 1.427 2.566 2.428 0.098 0.179 0.678 1.799 2.084 gr. 20.48 23.72 13.76 20.29) 7.65) 12.82 2.22 0.46 0.31 $\frac{2.56}{9.68}$ 20.79618.0617.334 7.5278.6916.803gr. HNO³ TOTAL 98.61 99.53 98.9293.0 97.41 96.85

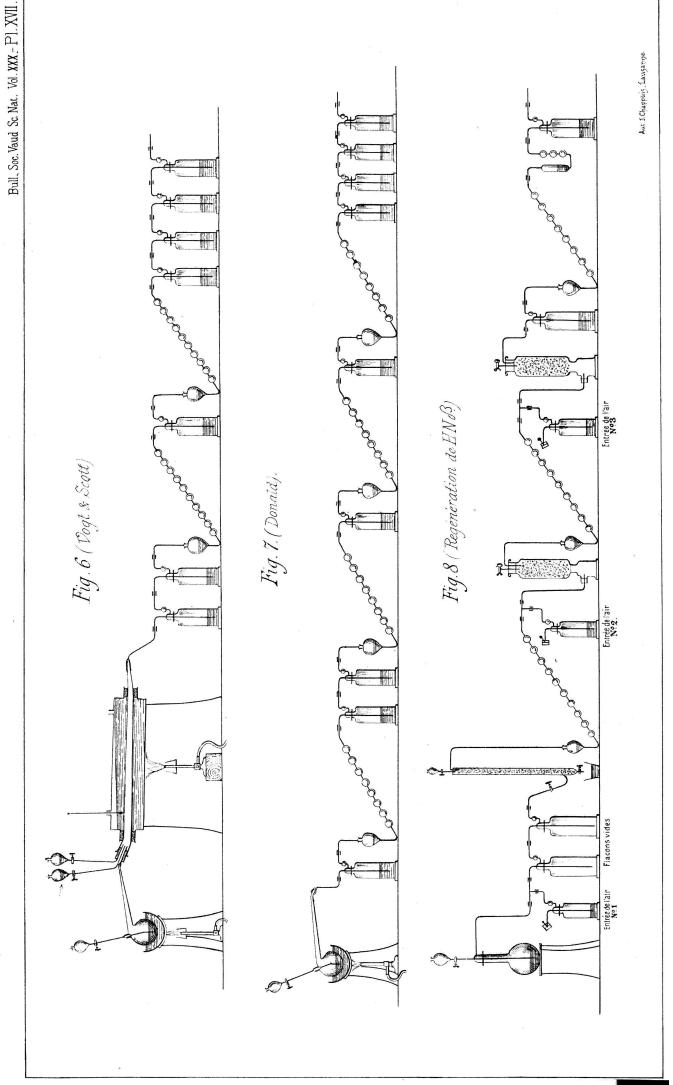
Tabelle N° 5.

Procédé de Vogt et Scott

Oxydation de NºO³ de nitrose par l'air seul.

Tabelle Nº 6

	IVX		бепе				Δ¥	VV		Série	
49	48	47	de l'essai	Nº			46	45	1 (350)	de	7
20	20	ст ³ 20	Mirose				20	ст ^з 20	Nitrose	į.	SI
3.610 0.201	3.610 0.942	gr. 3.610 0.056	Nº03 gr. IINO3	Contenant соште		ž		లు			QUANTITÉS de substances employées
0.201		gr. 0.056	dans le ballon HNO ³	Restant			3.340	3.340	Nº03 gr. HN03	Contenant l'état de e	QUANTITÉS de NCES EMPLO
6.57 0	26.2 0	°/ ₀ gr. 1.55 0.020)3 				30	ст³ 30	dé- composition	Contenant II²0 à l'état de employée à la	(ÉES
0	0		HNO2	Condensé			0	gr.	N2O3	1	
		0.55 1.8	\	dans les			1	0/0	03	ant dar	
$\begin{vmatrix} 1.050 & 29.09 & 0.025 \end{vmatrix}$	0.485 13.43	gr. % 1.841 51.15	HNO³	Condensé dans les flacons vides		Rég	0.197	gr. 0.720 2	HNO3	Restant dans le ballon	
9 0.02	3 0.008	gr.				énér	5.74	20.9		!	
	0.02	% 2.77	HNO²	Dans le 1º laveur à H²O		Régénération de l'acide azotique en partant de la nitrose.	0	gr. %	N2O3	Dans flacons laveurs vides	
1.695	1.578	gr. 1.097	HNO ³	laveur	Dos	de l'	0.719	gr. 0.849		ns lavei	DO
0.69 1.695 46.96 0.07	43.91 0.025	% gr. 30.38 0.014	103	à H²O	age de	acide	19 21.9		HNO3	urs vide	SAGE I
Name and the first			HNO²	Dans l	Dosage des combinaisons a	azot	21.94 1.812	°/ _° gr. 24.68 0.888	Z	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	DOSAGE DES COMPOSÉS AZOTÉS
0.2	0.69	0.41		e 2° lav	binai	ique	52.7	25.23	N ² O ³	Dans	MPOS
0.260	0.285	gr. 0.241	HNO³	Dans le 2° laveur à H²O	sons a	en p	0.572	0.891	HN	Dans H ² SO ⁴	ÉS AZ
7.20 0	7.99 0.010	$\begin{vmatrix} v_b \\ 6.69 \\ 0.014 \end{vmatrix}$		Oal	zotées	arta	16.63 0.028	25.9	[O ₃		TÉS
			HNO2	Dans 3	š	nt de		gr. 0,032	HNO ³	Dans H²O	
0.092	0.28 0.024	$\begin{vmatrix} v_{fo} & \text{gr.} \\ 0.41 & 0.052 \end{vmatrix}$		· laveu		la r	0.64	0.93		H2O	
$\begin{vmatrix} 92 \\ 2.55 \end{vmatrix}$	24 0.67	$\begin{bmatrix} \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	HNO3	Dans 3° laveur à H²O	B	iitros	0	o gr.	NO	Dans KMn04	
	7 0	gr. 0		Da		P		3.38			=
0	0	0 %	HNO2	Dans 4°, 5° et 6° laveurs à eau			3.393 97.74	gr. %.		TOTAL	
0.042	0.023	gr. 0.025	Н	5° et 6° la à eau			.74	.64	<u> </u>	•	
		0.69	HNO ³	veurs							
1.16 0.140	0.63 0.191	gr. % gr. 0.025 0.69 0.073	9	Dans 1							
3.88	4.20	% 2.73	NO	Dans KMnO ⁴							ь
3.562	3.559	gr. 3.543	,								
98.30	98.29	98.15		TOTAL				,			



Aut J. Chappuis, Lausanne

Bull. Soc. Vaud Sc. Nat. Vol. XXX.-Pl. XVI.