Sur la formation de l'ammoniac par l'effluve électrique en présence de mercure

Autor(en): **Wijk, A. van der**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **9 (1927)**

PDF erstellt am: **05.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-740965

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

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

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Cette chloruration catalytique en phase gazeuse s'est révélée fructueuse et nous nous proposons de la généraliser à d'autres dérivés organiques stables à ces températures. En ce qui concerne l'α chlornaphtaline elle-même nous avons repris systématiquement l'étude de sa mise en œuvre, notamment par substitution.

Parallèlement à l'étude décrite, nous avons entrepris, avec la collaboration de M. Fehlmann, l'étude de l'obtention de l'α chlornaphtaline par chloruration de la naphtaline en présence de divers dissolvants, soit en phase pulvérisée, soit en phase liquide. Cette recherche, actuellement presque terminée, nous a montré, en outre des conditions de la chloruration, l'influence très grande, voire surprenante, non seulement des proportions des dissolvants, mais surtout de leur nature. Jusqu'ici seul un brevet de la Badische (DRP 234912) fait mention d'une chloruration de naphtaline dissoute, et cela dans du CCl_4, mais en vue des 1-4 et 1-5 dichlornaphtalines.

Les intéressants résultats enregistrés avec divers autres solvants nous ont engagés dès aujourd'hui à prendre date sur ce procédé d'obtention de l'α chlornaphtaline, procédé également susceptible de généralisation à d'autres hydrocarbures ou dérivés.

A. van der Wijk. — *Sur la formation de l'ammoniac par l'effluve électrique en présence de mercure.*

Comme on sait, l'effluve dans un ozoniseur ordinaire est très peu efficace au point de vue de la formation d'ammoniac. Les travaux effectués dans ce laboratoire [1] ont montré qu'il est possible de travailler avec un effluveur à une seule paroi de verre, l'autre paroi étant constituée par l'électrode métallique. Dans ces conditions le rendement en NH_3 dépend à un haut degré du métal employé. En outre on a constaté que dans quelques cas, le rendement maximum ne correspond pas

[1] Pour la bibliographie, nous renvoyons à un article plus complet qui paraîtra sur le même sujet dans le Journal de chimie physique.

au mélange 3 vol. H_2 + 1 vol. N_2 (comme le veut la loi d'action des masses appliquée à la réaction globale $3H_2 + N_2 = 2NH_3$), mais à un mélange plus riche en azote.

D'autre part, il a été montré par Cario et Franck que l'hydrogène en présence d'une trace de vapeur de mercure excité par la lumière ultraviolette ($\lambda = 2537$ Å) devient chimiquement actif. Les essais d'un certain nombre d'expérimentateurs sont en général concordants sauf sur un point: c'est précisément la formation de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène activé par la méthode de Cario et Franck. Quelle que soit la cause de cette divergence des résultats, il est hors de doute que l'hydrogène, en présence de mercure est capable de produire des réactions qu'il ne produit pas en l'absence de ce métal. Partant de cette idée, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du mercure dans le cas de l'effluve.

Les expériences dont nous indiquons ci-dessous les résultats ont été effectuées dans les conditions suivantes: pression des gaz 100 mm, débit 4 à 5 $^{L}/_{h}$, mesuré sous T.P.N., tension appliquée à l'effluveur 10 kV eff. sous 50 pér/sec. L'ammoniac fut absorbé et dosé acidimétriquement et colorimétriquement dans des conditions rigoureusement constantes. La précision expérimentale fut évaluée à $\pm$ 5 % en valeur relative.

Il se montra que la réaction de formation de l'ammoniac se passe entièrement sur la surface du mercure. La présence de la vapeur seule, bien qu'excitée à l'état de résonnance par la décharge, ne suffit pas pour produire la réaction désirée.

Avec une surface de mercure de 10cm² et dans les conditions mentionnées plus haut, nous nous sommes rendu compte que la vitesse de réaction ne dépend pas seulement de la composition du mélange xH_2yN_2, mais aussi du traitement qu'a subi l'appareil de décharge, c'est-à-dire du régime auquel l'effluveur a été soumis antérieurement. Avec un appareil « neuf » la vitesse de réaction s'accroît lentement jusqu'à une limite supérieure, parfaitement déterminée et reproductible. Cette vitesse limite dépend par contre uniquement de la composition du mélange gazeux.

En faisant varier cette composition entre de larges limites ($12H_2$: $2N_2$ et $1H_2$: $2N_2$), on constate que la vitesse de réaction

limite pour chaque mélange varie proportionnellement avec la pression partielle de l'hydrogène et proportionnellement avec la racine carrée de la pression partielle de l'azote. On peut donc écrire.

$$v = -\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right) = k \cdot [H_2] \cdot [N_2]^{1/2}$$

d'où l'on déduit que la vitesse limite maximale doit correspondre à un mélange de 67 % H_2 et 33 % N_2. Cette conclusion a été vérifiée expérimentalement très exactement. La coïncidence de la vitesse maximale calculée avec celle obtenue expérimentalement fut numériquement parfaite.

Le fait que la vitesse de réaction varie proportionnellement avec la concentration de l'hydrogène indique clairement une réaction catalysée par rapport à ce gaz. La catalyse « physique » étant exclue avec une surface liquide, l'hypothèse la plus simple consiste à admettre un composé intermédiaire de l'hydrogène avec le mercure. La proportionnalité de la vitesse de réaction avec la racine carrée de la pression partielle de l'azote montre ensuite que cet hydrure de mercure réagit à son tour avec des atomes d'azote ou plus probablement avec des ions N^+. Le schéma suivant, adopté comme hypothèse de travail, rend compte des différentes constatations que nous venons d'énumérer.

$$H_2^* \rightarrow H^+ (+ H + e) \qquad \frac{1}{2} N_2^* \rightarrow N^+ (+ e)$$

$$H^+ + H_2 \rightarrow H_3^+$$

$$H_3^+ + H_g \rightarrow H_g H_3 (- e)$$

$$H_g H_3 + N^+ \rightarrow NH_3 (- e) \ ,$$

En terminant nous nous faisons un agréable devoir de remercier bien sincèrement M. le professeur E. Briner qui nous a proposé ces recherches et dont le constant appui nous a grandement facilité le travail.

Genève, Laboratoire de Chimie théorique de l'Université.