

La fixation de l'azote et l'électrochimie

Autor(en): **Guye, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **88 (1905)**

PDF erstellt am: **25.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90125>

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.

La fixation de l'azote et l'électrochimie

Par M. le Prof. Ph. A. GUYE.

Messieurs,

Sous la forme de sel ammoniacal ou de nitrate de soude, l'azote représente un des produits vitaux de la civilisation; ses emplois sont si considérables qu'il constitue un des facteurs économiques les plus importants de notre époque.

L'ammoniaque joue un très grand rôle dans l'industrie chimique en général, et tout particulièrement comme matière auxiliaire dans la préparation du carbonate de soude, un des produits chimiques les plus employés dans l'industrie et dans l'économie domestique. De son côté, le nitrate de soude, provenant du Chili, sert à la fabrication de l'acide nitrique, dont l'importance n'est pas moins grande dans des branches nombreuses de l'industrie chimique; il suffit de rappeler à ce propos le rôle de l'acide nitrique dans la fabrication des explosifs, auxquels notre civilisation est redevable en grande partie des remarquables travaux d'art (chemins de fer, canaux, mines, etc.) qui ont modifié du tout au tout la vie économique, depuis la seconde moitié du dix-neuvième siècle.

Et pourtant, ces emplois chimiques des corps azotés sont encore inférieurs à ceux que représente la consommation des engrais, à base de sels ammoniacaux ou de nitrate, auxquels on doit cette culture intensive, caractéristique de notre époque, qui permet aux peuples civilisés

de supporter une densité de population presque sans pareille dans l'histoire. L'importation annuelle en Europe des nitrates du Chili est, en nombre rond, d'un million de tonnes; les quatre cinquièmes environ sont consommés par l'agriculture. La production annuelle de sels ammoniacaux en Europe est de 350,000 tonnes · la plus grande partie est aussi absorbée par l'agriculture. Les transports par voie ferrée résultants de cette énorme consommation de produits azotés sur toute la surface du sol cultivable en Europe, nécessitent, à eux-seuls, un matériel roulant de plusieurs milliers de wagons en service continuels dans ce but.

Ces quelques données précisent l'importance des produits azotés dans la vie civilisée et permettent de juger combien les conditions en seraient modifiées s'ils venaient à manquer.

Or, nos ressources en produits azotés sont limitées, et l'époque n'est pas très éloignée où celles-ci seront insuffisantes si des modifications importantes ne sont pas apportées à leurs conditions de production.

En effet, en ce qui concerne les nitrates d'abord, les gisements du Chili seront épuisés, d'après l'avis des hommes compétents, dans une vingtaine d'années environ; aucun des nouveaux gisements trouvés soit au Chili même, soit ailleurs (car ils sont soigneusement recherchés), ne présente l'importance ou les facilités d'exploitation qui caractérisent ceux sur lesquels le monde civilisé a vécu depuis un demi-siècle.

Si cette source d'azote venait à manquer, les sels ammoniacaux ne pourraient y suppléer que d'une façon très incomplète. Leur production en Europe, avons-nous vu, s'élève à 350,000 tonnes par an, provenant presque exclusivement du traitement des eaux ammoniacales de l'industrie du gaz d'éclairage et du coke; il est vrai que toutes

les usines à gaz ne pratiquent pas ce traitement. Mais, comme leur production ne peut être augmentée au delà des besoins, il en résulte que la fabrication de sels ammoniacaux, sous-produits de ces deux industries, restera forcément limitée; aussi estime-t-on que l'on pourrait tout au plus doubler la quantité de sels ammoniacaux actuellement livrée à la consommation. Cela ne ferait, pour l'Europe, que 700,000 tonnes environ, tandis que les besoins actuels de nitrate et de sels ammoniacaux s'élèvent ensemble à 1,350,000 tonnes environ. Le déficit brut, en cas d'épuisement des gisements du Chili serait donc de 650,000 tonnes, en supposant que d'ici-là la consommation ne se soit pas accrue. Il serait plus considérable encore si l'on tient compte du fait que l'azote nitrique paraît avoir certains avantages, au point de vue agricole, sur l'azote ammoniacal. On n'est pas absolument d'accord sur le rapport d'efficacité de ces deux produits; il paraît être assez voisin des nombres 10 : 8 ou 10 : 9. Ce qu'il y a de certain, c'est que le kilo d'azote vaut environ fr. 1.50 sous forme de nitrate et fr. 1.10 sous forme ammoniacale. Enfin, au point de vue des industries chimiques, l'azote ammoniacal ne peut remplacer l'azote nitrique.

Un des problèmes économiques les plus importants de notre temps consistera donc à parer aux conséquences de l'épuisement des gisements de nitrates du Chili et à créer des ressources d'azote équivalentes.

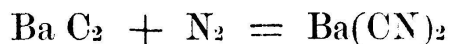
L'électrochimie paraît en voie d'apporter des solutions rationnelles à ces questions. Je vous demande la permission de vous exposer ceux des résultats actuels qui sont le plus près d'entrer dans la pratique. Vu le temps fort court dont je dispose, vous me dispenserez de faire l'historique complet des travaux antérieurs pour ne considérer que ceux dont la portée est la plus immédiate.

Comme bien l'on pense, c'est à l'azote atmosphérique que l'on devait s'adresser pour chercher à remplacer les nitrates et les sels ammoniacaux. C'est une source pour ainsi dire inépuisable : la quantité d'azote contenue dans 1 million de tonnes de nitrate du Chili, consommation annuelle de l'Europe, est sensiblement égale à celle que renferme l'atmosphère recouvrant deux hectares de la surface terrestre. La matière première abonde; le gaspillage n'est donc pas à craindre, mais les difficultés que présente la fixation chimique de l'azote sont telles que jusqu'à présent il a été beaucoup plus économique de recourir aux gisements du Chili et de supporter les frais énormes et de toute nature que représente ce mode de faire : extraction, transports, droits de sortie au Chili, fret, droits d'entrée en Europe, transports européens, intermédiaires innombrables, etc., etc.

Deux méthodes principales paraissent cependant aujourd'hui devoir donner sous peu des résultats industriels pratiques pour la fixation de l'azote atmosphérique; toutes deux sont liées aux progrès de l'électrochimie de ces dix dernières années. L'une atteint son but par la préparation de la chaux azotée (Kalkstickstoff), produit résultant de l'union des éléments du carbure de calcium avec l'azote atmosphérique, l'autre est basée sur la combinaison de l'azote et de l'oxygène atmosphériques à l'aide de l'arc électrique.

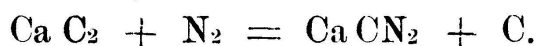
La Chaux azotée.

M. le Dr. Frank, de Charlottenburg, avait observé que le carbure de baryum $Ba C_2$ chauffé à haute température fixe presque quantitativement l'azote



pour donner du cyanure de baryum.

Cherchant à appliquer cette réaction au carbure de calcium, avec l'idée de perfectionner l'industrie des cyanures, il constata, non sans surprise, que la quantité de cyanogène formée était bien inférieure à celle prévue par la théorie. Ayant étudié de plus près cette réaction, il reconnut que celle-ci se passait d'une façon différente, et que le phénomène principal, lorsqu'on travaille avec le carbure de calcium, était exprimé par l'équation



Le carbure abandonne donc la moitié de son carbone et se transforme, non plus en cyanure, mais en cyanamide calcique ou chaux azotée.

Ce corps, traité par l'eau dans des conditions appropriées, donne lieu à un dégagement d'ammoniaque :



Répandu dans le sol, il se décompose, plus ou moins lentement, d'une façon analogue, et l'on conçoit dès lors facilement, qu'employé comme engrais azoté, il ait déjà donné des résultats fort encourageants, comparables, dans une certaine mesure, à ceux fournis par les sels ammoniacaux.

Industriellement, la chaux azotée peut être préparée en dirigeant du gaz azote sur du carbure de calcium pulvérisé et porté à une température d'environ 800°; la réaction se poursuit ensuite sans grande dépense de combustible, car elle est fortement exothermique; c'est la méthode pratiquée jusqu'à présent. Mais on a aussi proposé de préparer la chaux azotée en mettant en présence de la chaux, du carbone et de l'azote, à la température très élevée du four électrique. Quelle que soit la façon d'opérer, l'azote atmosphérique doit être préalablement séparé de l'oxygène qui l'accompagne.

Théoriquement, le mélange de chaux azotée et de charbon ainsi obtenu devrait contenir environ 30 % d'azote. En fait, soit en raison des impûretés du carbure de calcium, soit à cause des altérations que ce produit subit en cours d'opération, la teneur en azote de la chaux azotée brute est inférieure à ce nombre. D'après M. Frank, elle oscille entre 14 et 22 %; les produits récemment fabriqués contiennent environ 20 % de ce précieux élément.

Quoiqu'il en soit, sans entrer dans des détails, dont l'industrie, on le conçoit facilement, désire garder le secret, il est hors de doute que la production de la chaux azotée se présente comme une opération étroitement liée, en principe, à la fabrication électrochimique du carbure de calcium au four électrique; les quantités d'énergie à mettre en œuvre doivent être sensiblement les mêmes; et l'on voit d'emblée que la chaux azotée à 20 % d'azote, par exemple, obtenue à partir de carbure de calcium revenant à 140 francs la tonne (prix de revient réalisé actuellement dans les usines électrochimiques très favorablement installées) fait ressortir le kilo d'azote fixé à fr. 0.70 environ, soit à peu près à la parité de l'azote ammoniacal si l'on tient compte de tous les frais de fabrication. D'autre part, les essais tentés par l'agriculture ont donné d'assez bons résultats; les hommes compétents ne sont pas encore absolument d'accord sur la valeur relative de la chaux azotée comparée à celle des sels ammoniacaux et du nitrate; mais il semble cependant qu'à plusieurs égards, la chaux azotée occupe une position intermédiaire entre ces deux produits.

Celle-ci se présente donc dans des conditions de prix de revient et de qualité pour la consommation qui lui permettront de prendre place sur le marché des engrais azotés, surtout lorsqu'elle sera fabriquée en utilisant des ins-

tallations hydro-électriques importantes susceptibles de produire l'énergie à très bon compte.

Jusqu'à présent la chaux azotée était livrée par une station d'essai à Berlin; une première usine plus importante de 3000 HP doit être mise en marche cette année en Italie. D'autres produits similaires sont également étudiés.

L'acide nitrique électrochimique.

La chaux azotée ne répond qu'à l'un des desiderata économiques du grand problème de l'azote; elle fournit un engrais chimique susceptible de remplacer, en partie du moins, le nitrate du Chili et surtout les sels ammoniacaux. Si les prévisions que l'on peut formuler aujourd'hui se réalisent, ce serait une solution partielle du problème.

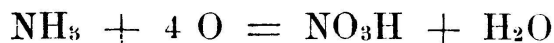
Mais le nitrate du Chili joue un rôle aussi important, on l'a vu, comme matière première servant à la fabrication de l'acide nitrique, dont la plus grande partie est consommée pour la production des explosifs, poudres de guerre, et poudres de mines pour les travaux du génie civil. En Europe, le nitrate employé dans ce but représente environ le $\frac{1}{3}$ de la totalité des quantités importées du Chili. En outre les statistiques établissent que partout la production d'acide nitrique est en augmentation croissante.

Après l'épuisement des gisements chiliens, les besoins de l'industrie en azote nitrique devront donc être couverts par une voie différente.

Deux directions générales s'imposent à première vue.

La première s'inspire de cette idée que l'azote atmosphérique peut d'abord être fixé sous forme ammoniacale (par exemple, par la réaction de la chaux azotée avec

l'eau) et que le seul problème à résoudre consiste à trouver des conditions économiques pour oxyder l'azote de l'ammoniaque en acide nitrique. Cette façon d'envisager les choses a ceci de tentant que l'oxydation de l'ammoniaque est fortement exothermique; la réaction



correspond théoriquement à un dégagement de 97 Cal. Il semble donc qu'en trouvant des conditions favorables, elle doit s'accomplir spontanément.

C'est ce qui explique que des recherches aient été entreprises de divers côtés en vue de réaliser cette transformation.

Jusqu'à présent, et malgré d'assez nombreux essais, au cours desquels on s'est efforcé surtout de trouver des catalysants efficaces, il ne semble pas qu'une solution pratique, susceptible d'être transportée dans l'industrie, ait vu le jour.

La seconde direction générale suivie, pour obtenir l'azote nitrique, a pour point de départ une observation de Cavendish (1784), d'après laquelle l'azote et l'oxygène se combinent lentement sous l'action des décharges électriques et forment ainsi des oxydes d'azote susceptibles de se convertir ensuite, par un processus chimique plus ou moins complexe, en acide nitrique, en acide nitreux, ou en nitrates et nitrites. La réaction fondamentale est donc, suivant l'heureuse expression du Professeur Crookes, une véritable „combustion“ de l'azote dans l'oxygène; mais on peut ajouter, pour préciser le phénomène, que cette combustion est „lente et paresseuse“ puisqu'elle ne se poursuit qu'autant que l'énergie électrique continue à agir, qu'elle s'arrête lorsque la teneur des gaz en oxydes d'azote a atteint une certaine valeur limite.

Depuis dix ans environ, des expériences ont été entreprises de divers côtés, en vue d'établir les données précises d'une industrie de l'acide nitrique électrochimique, basée sur ce principe.

La description des divers procédés proposés entraînerait dans des détails techniques trop spéciaux. Il est plus utile de chercher à dégager les conclusions et données générales auxquelles conduisent les recherches de ces dernières années. Je tiens cependant à mentionner que la première tentative de ce genre, en Suisse, est due à M. Aloïs Naville (1893), qui me proposa peu après d'étudier ce problème en collaboration avec lui et avec M. le Prof. C. Eug. Guye. Les résultats de cette collaboration furent repris en 1896 par la Société d'Etudes Electrochimiques à Genève en vue d'essais en demi-grand poursuivis dès lors d'une façon continue. D'autres essais du même genre ont été organisés depuis, parmi lesquels il convient de citer : l'Atmospheric Product Co aux Etats Unis, le Groupe d'Initiative à Fribourg en Suisse (méthode Kowalski), et l'Actieselskabet det Norske Kvaelstofcompagni en Norvège. Indépendamment de ces travaux, ayant plus ou moins un caractère industriel, des expériences de laboratoire fort intéressantes sont dues à M. Crookes (1897), à Lord Rayleigh (1897), à MM. Mc Dougal et Howles (1900), à MM. Muthmann et Hofer (1903), à M. Nernst (1904), à M. von Lepel (1903), ainsi qu'à de nombreux expérimentateurs dont il serait très long de donner la liste.

Au début de ce genre de recherches, des résultats souvent contradictoires ont été signalés ; il semblait que les effets obtenus n'étaient pas les mêmes suivant que l'arc électrique, jaillissant dans l'air, est produit par le courant continu ou par le courant alternatif, suivant que l'arc est allongé ou raccourci ; les uns ont préconisé les courants

de faible intensité; d'autres les courants intenses; la présence de la vapeur d'eau a été indiquée tantôt comme favorable, tantôt comme défavorable; la forme même des électrodes paraissait jouer un rôle plus ou moins important. En résumé, l'oxydation de l'azote à la température de l'arc électrique paraissait soumise à des lois bizarres, capricieuses et mystérieuses, et dépendre d'éléments nouveaux, complètement étrangers à ceux que l'on prend généralement en considération.

Toutes ces conditions paraissent aujourd'hui secondaires et accessoires; si elles ont masqué parfois et momentanément le jeu des lois fondamentales de la mécanique chimique, on peut affirmer à présent que l'étude approfondie des observations ramène de plus en plus à concevoir le phénomène comme régi uniquement par ces lois fondamentales.

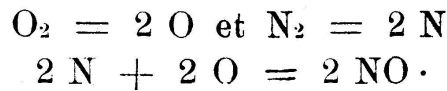
Cette façon de l'étudier a pour elle, non seulement l'avantage de la simplicité, elle fournit encore de précieuses indications sur les possibilités réalisables avec lesquelles les données acquises aujourd'hui sont en parfait accord. C'est donc sous cette forme simple et à la lumière des lois de la mécanique chimique les mieux établies que je me propose de résumer devant vous les résultats fondamentaux obtenus.

Je commencerai par l'étude des principaux phénomènes chimiques qui se passent lorsque l'arc électrique jaillit dans l'air atmosphérique. Ils sont commodément classés sous trois chefs différents.

I. Réaction initiale.

A la température élevée de l'arc électrique, jaillissant dans l'air, les molécules d'azote et d'oxygène se dédoublent

en leurs atomes, lesquels se recombinent en donnant d'abord du gaz bioxyde d'azote NO*) :

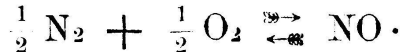


Comme la plupart des réactions chimiques gazeuses, cette réaction est limitée, c'est-à-dire que, pour une température donnée, et pour des conditions initiales données de pression, composition, etc., la réaction s'arrête lorsque la teneur en bioxyde d'azote a atteint une valeur donnée.

De fait, cet arrêt a pour cause la réaction contraire, c'est-à-dire la décomposition du bioxyde d'azote en ses éléments :



La limite est atteinte lorsque les deux réactions contraires se produisent dans le même temps sur le même nombre de molécules :



En d'autres termes, pour employer la terminologie de la mécanique chimique moderne, la combustion de l'azote dans l'air atmosphérique, est une *réaction réversible*.

Pratiquement, la teneur-limite du gaz NO est difficile à observer, car en présence d'un excès d'oxygène, ce qui est toujours le cas dans ces expériences, le bioxyde d'azote se transforme assez rapidement, en dessous de 500 à 600°, en peroxyde :



*) Quelques auteurs ont supposé qu'il se formait directement du peroxyde d'azote; cette opinion est insoutenable si l'on tient compte des expériences de M. Richardson, d'après lesquelles le gaz NO₂ se dissocie totalement en NO + $\frac{1}{2}$ O₂ entre 500° et 600°, température bien inférieure à celle de l'arc électrique.

C'est donc généralement sous forme de NO_2 qu'il faut effectuer les dosages. Ceci ne modifie cependant pas les conclusions précédentes.

II. Rôle de la température.

La limite de la réaction est d'autant plus élevée, toutes choses égales d'ailleurs, que la température est plus haute. Voici les nombres trouvés par M. Nernst et contrôlés par le calcul (loi des masses actives):

Temp. abs.	% NO en vol (<i>obs.</i>)	% NO en vol (<i>calc.</i>)
1811 °	0,37	0,35
2033 °	0,64	0,67
2195 °	0,97	0,98
3200 °	5,0	4,4

Les temps dans lesquels ces limites sont atteintes sont aussi d'autant plus courts que la température est plus élevée. Voici quelques nombres indiqués par le même auteur pour durée de la demi-réaction (c'est-à-dire jusqu'à la moitié des limites ci-dessus)

$$\begin{aligned} &\text{à } 1540^\circ = 100.0'' \\ &\text{à } 1737^\circ = 3.5'' \end{aligned}$$

De là résulte qu'il y a double avantage à effectuer la combustion de l'azote à température aussi élevée que possible: d'une part la teneur des gaz en oxydes d'azote sera plus forte; d'autre part, la transformation sera plus rapide.

Il est vrai que ces avantages sont compensés, en partie, par le fait qu'en travaillant à température élevée la dépense d'énergie calorifique accessoire sera plus considérable aussi, l'arc électrique devant en effet fournir les calories nécessaires pour porter à la température voulue, non seulement l'azote et l'oxygène qui se combineront, mais encore tout l'excès de ces deux gaz échappant à la réaction. Tous calculs faits, le supplément d'énergie néces-

saire pour opérer à haute température représente une dépense inférieure au supplément de gain résultant d'un meilleur rendement, de telle sorte que l'élévation de température se traduit en fin de compte par un bénéfice. Voici en effet les résultats de ce genre de calcul, tel que les donne M. Haber :

1 kwatt-an (de 365 jours de 24 heures) doit théoriquement fixer l'azote correspondant à la production de :
1850 k. HNO₃, si l'arc travaille à 4200° C.

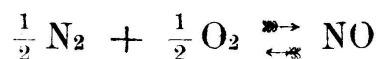
819 k. HNO₃, „ „ „ „ 3200° C.

Un abaissement de 1000° produit donc une diminution de rendement de 50 %.

III. Rétrogradation.

La formation de bioxyde d'azote à haute température est suivie d'une rétrogradation en azote et oxygène pendant la période de refroidissement.

Ceci est une conséquence nécessaire des lois de la mécanique chimique appliquée aux réactions réversibles. En conséquence si l'on a par exemple effectué la réaction fondamentale



à une température de 3200°, et atteint la limite correspondante, c'est-à-dire une teneur d'environ 5 % NO (en vol.), et que l'on refroidisse lentement le mélange à 2200°, l'équilibre s'établira à cette température à la teneur de 1 % environ NO (en vol.); durant ce refroidissement de 1000° on aura perdu 80 % de ce qui aura été produit à 3200°. C'est ce qui constitue le phénomène de la *rétrogradation*.

De même que les équilibres précédemment considérés sont d'autant plus rapidement établis que la température est plus élevée, de même aussi la rétrogradation se produit beaucoup plus rapidement aux températures élevées.

qu'aux températures basses. Ceci est d'ailleurs une conséquence du phénomène général de réversibilité.

D'où l'on conclut que les températures les plus dangereuses pour la rétrogradation sont celles les plus voisines de la température de réaction. De là la nécessité de refroidir aussi brusquement que possible les gaz qui ont été portés à la température de l'arc pour les ramener dans le temps le plus court à des températures auxquelles la vitesse de rétrogradation soit pratiquement nulle; dans le cas de la combustion de l'azote, cette condition se réalise d'autant plus facilement qu'en dessous de 600° le gaz NO se combine peu à peu avec l'oxygène en excès pour former des vapeurs nitreuses NO₂ qui échappent au phénomène de la rétrogradation.

Pratiquement, on a cherché à atteindre ce résultat, au début, en entraînant rapidement les gaz hors de la région où ils ont subi l'action de l'arc, et, plus récemment, en ayant recours à des dispositifs électriques ou mécaniques destinés ou bien à soumettre les arcs à des allumages et extinctions successives (plusieurs milliers de fois par seconde), ou bien à faire jaillir l'arc électrique dans des régions différentes de l'espace; dans tous ces cas, la zone gazeuse, portée instantanément par l'arc à une température très élevée, se refroidit instantanément aussi dans la masse d'air environnante et les effets de la rétrogradation sont, sinon supprimés, du moins considérablement atténués.

En résumé, au point de vue électrochimique, les considérations fondamentales qui régissent la combustion de l'azote atmosphérique sont les suivantes:

1° Travail à température élevée, pour augmenter le rendement et la rapidité de la réaction.

2° Refroidissement instantané des gaz, pour éviter la rétrogradation.

On le voit, ces deux conditions sont pratiquement assez difficiles à réaliser simultanément. Suivant que les expérimentateurs ont satisfait plus ou moins à l'une ou à l'autre, les résultats ont pu paraître contradictoires. C'est ce qui explique les résultats parfois bizarres constatés au début des recherches sur ce sujet. Mais en dernière analyse, les lois de la formation du bioxyde d'azote à la température de l'arc électrique sont absolument les mêmes que celles des célèbres expériences de Sainte-Claire Deville par le dispositif du tube chaud-froid.

Les gaz ainsi obtenus, contenant environ 1 à 2^o/_o en volume de NO à la sortie immédiate des appareils où ils ont été portés à la température de l'arc, doivent ensuite être traités pour transformer le gaz NO en acide nitrique ou en nitrates et nitrites; ces opérations relèvent plus de la chimie que de l'électrochimie; il suffira d'en indiquer le principe, bien qu'en pratique elles présentent certaines difficultés; on est en effet obligé de manier un poids mort considérable de gaz inertes ou indifférents. Par refroidissement, le gaz NO se transforme en N₂O₃ et N₂O₄ dès que la température s'abaisse en dessous de 500—600°. Des réactions appropriées avec l'eau ou avec des solutions alcalines (soude, lait de chaux, etc.) donnent soit un acide nitrique dilué, soit des nitrates ou un mélange de nitrates et de nitrites.

Pour terminer, il convient d'indiquer enfin une caractéristique électrique commune à tous les dispositifs étudiés.

Quelle que soit la solution adoptée, que l'on travaille avec le courant continu ou alternatif ou avec des oscillations électriques rapides dans l'air en mouvement, ou en déplaçant les décharges électriques, l'arc demande pour jaillir un voltage supérieur à celui qui est nécessaire pour

se maintenir à l'état de stabilité lorsqu'il a été une fois établi; en d'autres termes, le voltage à l'allumage est notablement plus élevé que le voltage de régime. Il en résulte que l'on est toujours obligé d'installer entre la source d'énergie électrique et l'appareil producteur d'arcs, ou bien une résistance assez considérable avec le courant continu, ou bien une ou plusieurs selfs avec les courants alternatifs ou oscillatoires. Au point de vue pratique, cela revient à dire que l'on n'utilise jamais dans l'arc qu'une fraction de la puissance nominale de la dynamo; avec le courant alternatif, par exemple, on aura toujours un décalage sensible mesuré par un $\cos. \varphi$ souvent assez défavorable; dans tous les cas, les calculs d'installation devront tenir compte de ce coefficient, puisqu'il équivaut à une augmentation du coût des dynamos, et par suite du coût de l'énergie.

Telles sont les données scientifiques qui se dégagent aujourd'hui des études laborieuses et coûteuses auxquelles on s'est livré ces dernières années sur ce sujet; elles apparaissent assez simples; tel n'a pas été le cas au début. Il est intéressant de voir jusqu'où elles ont conduit.

Les résultats les plus favorables qui aient été publiés indiquent une production de 800 à 900 k. NO_3H par kwatt-an mesurés sur l'arc. Pour tenir compte des dépenses d'énergie accessoires, du coefficient d'utilisation des dynamos, des difficultés de récupération des oxydes d'azote, etc., il est prudent d'admettre que dans la pratique industrielle cette quantité doit être réduite d'environ de moitié et de fixer ainsi à $\frac{1}{2}$ tonne par kwatt-an la quantité d'acide nitrique susceptible d'être produite industriellement par les procédés électrochimiques.

En comptant le kwatt-an électrique à 60 francs, prix réalisable dans de grandes installations, l'énergie néces-

saire pour produire un quintal d'acide nitrique serait d'environ 12 francs.

Or, le quintal d'acide nitrique coûte actuellement :

1^o A l'état d'acide nitrique concentré . . fr. 45.—

2^o A l'état d'acide virtuel (dans le nitrate
à 26 fr. le quintal) „ 35.—

La marge sur les prix actuels paraît donc suffisante pour que l'industrie puisse tenter, avec des chances sérieuses de succès, la fabrication électrochimique de l'acide nitrique, surtout si le coût des installations n'est pas trop élevé, point évidemment capital dont il faudra tenir grand compte.

Une tentative de ce genre est actuellement en voie d'exécution en Norvège dans une usine où l'on travaille avec une puissance de 2000 à 3000 HP.

Rôle de l'air liquide et conclusions.

Après avoir exposé comme nous venons de le faire les recherches qui paraissent conduire aujourd'hui à des résultats fort encourageants dans la résolution du problème de la fixation de l'azote, il nous reste à signaler en quelques mots le rôle que l'air liquide est appelé à jouer dans le développement de ces industries naissantes.

Le procédé de la cyanamide calcique a besoin comme matière première, d'azote pur et privé d'oxygène; jusqu'à présent on le lui a fourni en faisant préalablement passer l'air atmosphérique nécessaire, à travers des corps facilement oxydables (sels ferreux, cuivreux, etc. qui retiennent l'oxygène). Récemment, l'usine italienne en construction a installé dans le même but la distillation de l'air liquide, qui, on le sait, se prête, dans des conditions plus ou moins économiques à l'obtention de l'azote pur. Mais dans ce cas, on ne voit pas ce que l'on fera de l'oxygène, surtout lorsqu'on opérera sur des tonnages un peu considérables.

Or, fait extrêmement intéressant, la combustion de l'azote atmosphérique se fait avec une amélioration de rendement très appréciable si l'on opère en présence d'un certain excès d'oxygène. De là résulte que si les deux industries — cyanamide calcique et acide nitrique électrochimique, — s'installent côte à côte, elles seront à même d'utiliser complètement, et sur une vaste échelle, les deux produits, azote et oxygène, provenant de la liquéfaction de l'air. — Bien loin donc de se considérer comme des rivales, ces deux industries sont appelées à se prêter un mutuel appui. Travaillant ensemble elles seront à même de fixer l'azote atmosphérique dans des conditions beaucoup plus économiques que si chacune d'elles voulait vivre de sa propre vie. Il est intéressant de noter en passant que ce sera l'air liquide qui constituera un jour le trait d'union entre les deux groupes de procédés.

Pour conclure, vous voyez, Messieurs, que deux voies sont actuellement ouvertes en vue de parer à l'épuisement des réserves de nitrates du Chili, sur lesquelles a vécu jusqu'à présent le monde civilisé. — Ces deux solutions font appel, l'une et l'autre, aux forces hydro-électriques économiques que produisent seules actuellement les chutes des régions montagneuses. Le problème intéresse donc à un haut degré notre pays. Il nécessite en outre la mise en œuvre des méthodes les plus perfectionnées de la technique électrique et de la technique chimique; sa résolution est liée aux lois les plus importantes et les plus modernes de la physico-chimie. Il m'a semblé que c'étaient là des titres suffisants pour en exposer dans cette réunion les résultats principaux.
