

**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles  
**Band:** 9 (1927)

**Artikel:** Sur la formation de l'ammoniac par l'effluve électrique en présence de mercure  
**Autor:** Wijk, A. van der  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-740965>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 22.11.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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' $\alpha$ 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' $\alpha$ 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  $\text{CCl}_4$ , 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' $\alpha$ 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 <sup>1</sup> 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  $\text{NH}_3$  dépend à un haut degré du métal employé. En outre on a constaté que dans quelques cas, le rendement maximum ne correspond pas

<sup>1</sup> 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 ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) 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 résonance par la décharge, ne suffit pas pour produire la réaction désirée.

Avec une surface de mercure de  $10\text{cm}^2$  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.

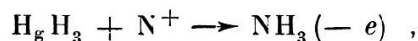
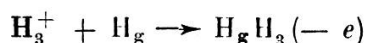
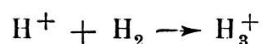
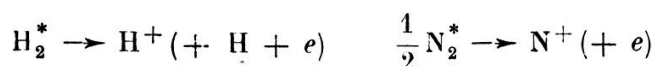
En faisant varier cette composition entre de larges limites ( $12H_2: 2N_2$  et  $1H_2: 2N_2$ ), on constate que la vitesse de réaction

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<sub>2</sub> et 33 % N<sub>2</sub>. 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<sup>+</sup>. Le schéma suivant, adopté comme hypothèse de travail, rend compte des différentes constatations que nous venons d'énumérer.



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.*