

63. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XV. Production de l'ammoniac par l'arc électrique à différentes fréquences

par E. Briner et J. Desbaillets.

(31. III. 38.)

La formation d'ammoniac au moyen des décharges électriques a été l'objet de plusieurs séries de recherches faites dans ce laboratoire il y a déjà assez longtemps. Dans un de ces travaux¹⁾, il avait été constaté qu'en associant différentes conditions expérimentales: circulation en dépression du mélange gazeux azote-hydrogène, composition spéciale de ce mélange, utilisation de certains métaux comme matériel d'électrodes, on pouvait réaliser des améliorations marquées du rendement énergétique de production de l'ammoniac. C'est ainsi qu'en faisant passer, à des pressions de l'ordre de 100 mm., un mélange azote-hydrogène renfermant un excès d'azote sur un arc jaillissant entre des électrodes de platine, on a atteint des rendements allant jusqu'à 10 gr. d'ammoniac au kilowattheure (kwh), ce qui correspond à 8 gr. environ d'azote fixé.

Sans doute, ces valeurs sont-elles inférieures aux rendements de fixation de l'azote en oxyde d'azote (15 gr. environ au kwh, correspondant à 70 gr. HNO₃), tels qu'on les obtient dans les fours à arc industriels. L'étude de la formation de l'ammoniac par la décharge électrique n'en comporte pas moins un grand intérêt, car les observations faites peuvent être utiles à la connaissance du mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. On relèvera notamment que l'ammoniac, composé exothermique à partir des molécules d'azote et d'hydrogène, prend naissance dans les mêmes conditions expérimentales que des corps endothermiques comme l'oxyde d'azote²⁾ et l'acide cyanhydrique³⁾. Cette constatation avait alors conduit à admettre⁴⁾ que ces divers corps se forment dans les décharges principalement à partir des atomes; dans ce cas, en effet, tous les composés chimiques sont fortement exothermiques⁵⁾. Depuis ces travaux, on a démontré que l'oxyde d'azote et l'ammoniac pouvaient être engendrés par des particules électrisées issues d'actions électroniques. En ce qui concerne spécialement l'ammoniac⁶⁾, il a été établi que ce

¹⁾ E. Briner et A. Baerfuss, J. Chim. Phys. **17**, 71 (1919).

²⁾ Chaleur de formation à partir des molécules N₂ et O₂, - 21,6 Cal.

³⁾ Chaleur de formation à partir de C, de H₂ et de N₂, - 30 Cal.

⁴⁾ E. Briner, J. Chim. Phys. **12**, 526 (1914).

⁵⁾ E. Briner, J. Chim. Phys. **12**, 109 (1914).

⁶⁾ Pour la bibliographie relative à NO, voir E. Briner « Contribution au problème de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc électrique », Bl. [5], **4**, 1325 (1937).

corps se produisait dans un mélange azote-hydrogène soumis à l'action d'un flux d'électrons accéléré; au potentiel 17 volts, on a constaté la formation d'ammoniac à une certaine vitesse; cette vitesse s'accroît au potentiel 23 volts. Ces deux potentiels accélérateurs correspondent respectivement à la production d'ions N_2^+ et N^{+1}). Quant à la destruction de l'ammoniac par chocs électroniques, elle se manifeste à des potentiels accélérateurs de 9 volts environ²).

Ainsi, comme dans toutes les synthèses opérées par les décharges électriques, le rendement énergétique de production de l'ammoniac dépendra d'un régime de formation et de destruction par voie électronique, qui se superpose à un régime de formation et de destruction par voie thermique³). Il convient donc de rechercher les conditions expérimentales les plus favorables à la prépondérance des processus de synthèse.

Dans les études précédentes, faites sur la production de l'oxyde d'azote et de l'acide cyanhydrique⁴), des améliorations de rendement très marquées ont été réalisées en ayant recours à un arc alimenté par du courant alternatif à fréquence élevée. Dans ces conditions, il est possible, en effet, de maintenir un arc stable à des puissances bien plus faibles qu'en basse fréquence ou en continu, ce qui diminue par cela même les proportions d'énergie perdue sous forme de chaleur.

Nous nous sommes proposé d'appliquer ce même procédé à la production d'ammoniac par l'arc. Des résultats favorables pouvaient être attendus car, lors des recherches portant sur la production de l'acide cyanhydrique dans les mélanges azote-méthane-hydrogène soumis à l'arc, des accroissements notables de la proportion d'azote fixé sous forme d'ammoniac ont été constatés quand on associe aux fréquences élevées la circulation du mélange gazeux sous pression réduite⁵). Les résultats enregistrés ont confirmé ces prévisions. Effectivement, comme on le verra plus loin, il a été possible, à la fréquence 10^7 cycles/seconde, de faire jaillir, dans un mélange $N_2 + 3H_2$, un arc stable à une puissance très faible (moins de 2 watts) et d'atteindre ainsi un rendement énergétique de 25 gr. d'ammoniac au kwh, soit un peu plus de 20 gr. d'azote fixé; cette valeur dépasse de beaucoup les rendements de production de l'ammoniac au moyen de l'arc obtenus jusqu'à présent.

¹) *Storch et Olson*, Am. Soc. **45**, 1605 (1923); *Caress et Rideal*, Proc. R. Soc. [A] **115**, 684 (1927).

²) *G. M. Schwab*, Z. anorg. Chem. **236**, 296 (1938).

³) Nous ne parlons pas ici des actions photochimiques dont les effets paraissent peu importants vis-à-vis de ceux résultant des actions électroniques et thermiques.

⁴) *B. Siegrist, Ch.-H. Wakker et E. Briner*, Helv. **19**, 287 (1936); *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard*, ibid. **21**, 115 (1938); thèse *B. Siegrist*, Genève 1936; thèse *J. Desbaillets*, Genève 1937.

⁵) *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard*, loc. cit. et *Desbaillets*, thèse Genève 1937.

RÉSULTATS.

Dans nos essais, nous avons eu recours à un appareillage et à un mode opératoire semblables, à peu de chose près, à ceux qui ont été décrits dans les publications précédentes; nous renvoyons donc à ces publications et spécialement, pour tout ce qui touche à l'appareillage et aux méthodes de travail, aux mémoires¹⁾ qui concernent la production de l'acide cyanhydrique par l'arc. Le dispositif de mise en circulation, sous pression réduite, du mélange gazeux, a pu être simplifié puisqu'on a affaire à deux gaz (azote et hydrogène) au lieu de trois (azote-hydrogène-méthane). De plus, l'analyse se réduit au dosage de l'ammoniac formé; à cet effet, les flacons absorbeurs ont été remplis d'une solution titrée d'acide. Comme précédemment, on a fait largement emploi de l'oscillographe cathodique pour la détermination, aux fréquences élevées, des tensions appliquées à l'arc et des puissances mises en oeuvre.

Les essais effectués antérieurement²⁾, de même que les recherches récentes relatives à la production de l'acide cyanhydrique dans les mélanges azote-hydrogène-méthane, ont montré que la formation de l'ammoniac est favorisée par la mise en dépression du gaz. Il était donc indiqué d'étudier spécialement l'action de l'arc à différentes fréquences sur des mélanges azote-hydrogène sous pression réduite. Toutefois, afin d'avoir un point de comparaison permettant de juger de l'influence de la dépression, nous avons procédé en premier lieu à un essai à la pression ordinaire; il a donné les résultats suivants:

Essai à la pression ordinaire. — Débit de l'hydrogène 22 l/h; électrodes en cuivre; tension 1200 volts; facteur de puissance ($\cos \varphi$), voisin de l'unité; puissance 120 watts; rendement 0,032 gr. NH_3 au kwh.

Essais en dépression. — Nous avons utilisé deux métaux comme matériel d'électrodes, le cuivre et le platine, afin de nous rendre compte si, dans les conditions de nos essais, l'influence exercée par la nature des électrodes était aussi grande que dans les recherches antérieures signalées plus haut³⁾. Les résultats de nos essais sont présentés en tableaux, qui se rapportent aux différentes fréquences.

Les lettres et abréviations désignant les colonnes successives ont la signification suivante:

N^o, Numéro d'ordre de l'essai.

N₂, H₂, Nombre de litres, mesurés à la pression ordinaire, de chaque gaz circulant par heure dans le four; le débit total est donc donné par la somme de ces deux valeurs.

P, Pression en mm. de mercure.

El, Métal des électrodes.

I, Intensité du courant en milliampères.

E, Tension aux bornes de l'arc, en volts.

P, Puissance, en watts, consommée par le four.

Q, Quantité, en gr., d'ammoniac formé.

Rdt, Rendement énergétique de production de l'ammoniac, en gr. par kwh.

Conditions communes à ces essais: distance des électrodes 9 mm. environ; durée $\frac{1}{2}$ heure.

¹⁾ E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, loc. cit. et Desbaillets, thèse Genève 1937.

²⁾ E. Briner et A. Baerfuss, loc. cit.

³⁾ Briner et Baerfuss, loc. cit.

Les valeurs du facteur de puissance ($\cos \varphi$) sont données en tête de chaque tableau lorsqu'elles sont les mêmes pour tous les essais ; dans le tableau IV pour lequel elles varient d'un essai à l'autre, une colonne leur est consacrée.

Tableau I.
Fréquence 50 c/s. $\cos \varphi = 0,98$.

| N° | N ₂ | H ₂ | P | El | I | E | P | Q | Rdt |
|----|----------------|----------------|-----|----|-----|-----|------|--------|-------|
| 31 | 8 | 22 | 80 | Cu | 118 | 625 | 72,0 | 0,0191 | 0,53 |
| 32 | 24 | 6 | 125 | Cu | 117 | 660 | 75,6 | 0,001 | 0,027 |
| 21 | 8 | 22 | 80 | Pt | 121 | 620 | 74,0 | 0,0216 | 0,59 |
| 22 | 24 | 6 | 115 | Pt | 119 | 580 | 68,0 | 0,001 | 0,03 |
| 43 | 8 | 23 | 85 | Pt | 80 | 555 | 43,6 | 0,039 | 1,79 |

Tableau II.
Fréquence 1800 c/s. $\cos \varphi = 0,98$.

| N° | N ₂ | H ₂ | P | El | I | E | P | Q | Rdt |
|----|----------------|----------------|-----|----|-----|-----|------|--------|-------|
| 33 | 8 | 24 | 88 | Cu | 120 | 595 | 70,0 | 0,0143 | 0,44 |
| 36 | 24 | 6 | 140 | Cu | 119 | 580 | 67,6 | 0,0010 | 0,03 |
| 25 | 8 | 24 | 90 | Pt | 124 | 600 | 73,0 | 0,0196 | 0,54 |
| 26 | 24 | 6 | 120 | Pt | 118 | 550 | 63,6 | 0,0010 | 0,032 |
| 42 | 8 | 22 | 95 | Pt | 80 | 542 | 42,4 | 0,0430 | 2,02 |

Tableau III.
Fréquence 10⁶ c/s. $\cos \varphi = 0,99$.

| N° | N ₂ | H ₂ | P | El | I | E | P | Q | Rdt |
|----|----------------|----------------|-----|----|-----|-----|------|--------|-------|
| 5 | 8 | 22 | 83 | Cu | 124 | 525 | 64,0 | 0,0320 | 1,00 |
| 3 | 24 | 6 | 90 | Cu | 141 | 560 | 78,0 | 0,0021 | 0,054 |
| 17 | 8 | 22 | 80 | Pt | 125 | 720 | 89,0 | 0,0490 | 1,10 |
| 20 | 24 | 6 | 105 | Pt | 111 | 688 | 76,0 | 0,0020 | 0,053 |
| 39 | 8 | 23 | 80 | Pt | 82 | 817 | 66,4 | 0,0460 | 1,39 |

Tableau IV.
Fréquence 10⁷ c/s.

| N° | N ₂ | H ₂ | P | El | I | E | $\cos \varphi$ | P | Q | Rdt |
|----|----------------|----------------|-----|----|-----|-----|----------------|------|--------|------|
| 11 | 7 | 22 | 80 | Cu | 142 | 113 | 0,64 | 10,3 | 0,031 | 6,2 |
| 12 | 24 | 6 | 95 | Cu | 139 | 100 | 0,57 | 8,0 | 0,012 | 3,0 |
| 15 | 7 | 22 | 85 | Pt | 125 | 144 | 0,48 | 8,7 | 0,040 | 9,0 |
| 16 | 24 | 6 | 100 | Pt | 130 | 144 | 0,33 | 6,1 | 0,0025 | 0,8 |
| 38 | 8 | 23 | 80 | Pt | 83 | 115 | 0,19 | 1,8 | 0,023 | 25,0 |
| 45 | 24 | 6 | 100 | Pt | 93 | 144 | 0,22 | 2,9 | 0,0021 | 1,46 |

Ces résultats conduisent aux constatations suivantes relativement à l'influence exercée sur le rendement de production de l'ammoniac par la fréquence et divers autres facteurs.

Mise en dépression du gaz. — Comme on l'avait constaté antérieurement, l'abaissement de la pression du mélange gazeux azote-hydrogène améliore très fortement le rendement énergétique.

Composition du mélange. — Le mélange $N_2 + 3H_2$, qui répond aux proportions stœchiométriques selon lesquelles l'azote et d'hydrogène sont contenus dans NH_3 , fournit le meilleur rendement à toutes les fréquences. Les essais effectués antérieurement en basse fréquence¹⁾ avaient mis en évidence l'influence favorable de la surazotation du mélange; il est vrai que les conditions expérimentales, dont les caractéristiques seront rappelées plus bas, étaient assez différentes.

Nature des électrodes. — Le remplacement du cuivre par le platine n'a donné lieu qu'à des changements relativement peu marqués, généralement dans le sens d'une amélioration. Dans les recherches qui viennent d'être citées, on avait constaté des rendements en ammoniac notablement plus élevés lorsque les essais étaient effectués en associant la mise en dépression du mélange gazeux, à la surazotation et à l'emploi d'électrodes de platine. En opérant ainsi, la longueur de l'arc étant beaucoup diminuée, on avait pu accroître fortement la surface des électrodes touchée par les décharges et contribuer par cela même à amplifier l'influence exercée par la nature des électrodes. Ces conditions expérimentales ont fait que les électrodes étaient entourées d'une gaine lumineuse, dont l'extension était apparue comme un facteur favorable à la production de l'ammoniac.

Accroissement de la fréquence du courant. — C'est ce point qui a retenu tout spécialement notre attention dans nos recherches. Comme dans la production de l'oxyde d'azote et de l'acide cyanhydrique par l'arc, les opérations en haute fréquence (10^7 c/s) ont donné des rendements beaucoup plus élevés qu'en basse fréquence.

Ainsi qu'on l'a exposé dans les précédents mémoires, l'action favorable de la fréquence élevée doit être attribuée au fait que l'on peut diminuer très fortement la puissance de l'arc sans nuire à sa stabilité, ce qui contribue à augmenter la part de l'énergie portée sur la réaction chimique. Le rendement élevé, 25 gr. d'ammoniac au kwh, constaté dans nos essais, se rapporte à la fréquence 10^7 c/s et à la puissance la plus faible (1,8 watts) que nous ayons pu réaliser.

Cette action explique aussi que l'arc puisse être entretenu par une tension bien plus faible en haute qu'en basse fréquence. Ainsi, en comparant les essais 43 du tableau I et 38 du tableau IV, qui se rapportent à des conditions à peu près semblables de composition du mélange gazeux, de nature des électrodes et d'intensité du courant,

¹⁾ Briner et Baerfuss, loc. cit.

on remarque que la tension en basse fréquence est de 555 volts, alors qu'en haute fréquence elle n'est que de 115 volts.

D'autre part, considérant les essais 38 et 15 du tableau IV, relatifs aux fréquences élevées, on note qu'en passant de l'intensité 83 à l'intensité 125, la tension s'est élevée de 115 à 144. On se trouve donc en présence d'une caractéristique ascendante, ce qui atteste que la décharge s'opère, en partie tout au moins, selon un régime d'effluve. Ce régime, déjà reconnu dans les recherches précédentes relatives à la production d'oxyde d'azote par l'arc aux fréquences élevées¹⁾, est tout particulièrement favorable aux ionisations par chocs.

REMARQUES GÉNÉRALES.

Nos résultats montrent que l'accroissement de la fréquence favorise la production de l'ammoniac, aussi bien que celle des deux autres composés, oxyde d'azote et acide cyanhydrique, qui ont fait l'objet des recherches précédentes. Comme on l'a fait antérieurement²⁾ en se fondant sur d'autres constatations, on peut en conclure à une analogie du mécanisme de la fixation de l'azote au moyen des décharges électriques. Dans cette idée, il paraît logique de faire remonter cette analogie à une identité de nature des particules d'azote actives dans le processus de fixation. On a relevé, dans la partie introductive de cette note, que la formation de l'ammoniac par des flux d'électrons était due aux ions N^+ et N_2^+ . Ces mêmes particules sont agissantes aussi³⁾ dans la production de l'oxyde d'azote par les électrons accélérés.

D'autre part, les recherches spectroscopiques ont mis en évidence l'existence de ces mêmes particules dans les mélanges azote-oxygène⁴⁾, azote-hydrogène⁵⁾, azote-méthane-hydrogène⁵⁾, parcourus par les décharges électriques. Nous relèverons à ce sujet que les observations spectroscopiques faites dans ce laboratoire se rapportent à des décharges sous forme d'arc jaillissant dans les conditions mêmes où l'on a obtenu les rendements les plus élevés.

D'une façon générale, les ions N_2^+ et N^+ doivent donc jouer un rôle important dans la fixation de l'azote au moyen des décharges électriques.

Les spectrogrammes des mélanges azote-hydrogène traversés par l'arc révèlent aussi la présence d'atomes d'azote et d'hydrogène.

¹⁾ *B. Siegrist, Ch. Wakker et E. Briner, Helv., loc. cit.; B. Siegrist, thèse Genève. E. Briner, Bl., loc. cit.*

²⁾ Voir bibliographie citée au début de cet article.

³⁾ *Wansbrough-Jones, Proc. R. Soc. [A] 127, 511 (1930); L. Henry, Bl. Soc. Chim. Belg. 40, 371 (1931).*

⁴⁾ *Willey, Proc. R. Soc. [A] 159, 246 (1931); E. Briner, B. Siegrist et B. Susz, Helv. 21, 134 (1938).*

⁵⁾ *E. Briner, J. Desbaillets et B. Susz, Helv. 21, 137 (1938).*

Bien que par la méthode des chocs électroniques on n'ait pas reconnu la formation d'ammoniac au potentiel accélérateur voisin de 7 volts, qui correspond à la dissociation de la molécule d'azote en ses atomes ¹⁾ on peut penser néanmoins, en raison de la forte réactivité des atomes, qu'une partie de l'ammoniac produit par l'arc résulte d'une réaction entre les atomes d'azote et d'hydrogène.

En fait, *Steiner*²⁾ a prouvé que les atomes N et H engendrés par les décharges électriques étaient capables de former de l'ammoniac³⁾.

Les atomes jouant un rôle actif dans les réactions de fixation de l'azote par les décharges électriques peuvent être aussi d'origine thermique si les arcs sont très chauds, c'est-à-dire s'ils comportent une forte concentration d'énergie. C'est le cas notamment dans les fours industriels affectés à la fixation de l'azote sous forme d'oxyde⁴⁾.

En ce qui concerne l'ammoniac, ce corps, aux températures auxquelles la dissociation thermique des molécules N₂ et H₂ devient appréciable (au-dessus de 2000° pour H₂, au-dessus de 3000° pour N₂), doit être instantanément et totalement dissocié. En effet, les proportions d'équilibre de NH₃ dans le mélange N₂ + 3 H₂, à la pression ordinaire, sont de 0,011 % à 800° et 0,007 % à 900°; à la pression de 100 mm., ces proportions seraient encore sept fois plus faibles environ. On se rend compte, d'après ces chiffres, combien il importe de soustraire rapidement l'ammoniac formé aux actions thermiques destructrices. C'est pourquoi la mise en dépression du mélange gazeux contribue, en abrégant la durée de séjour du gaz dans les régions chaudes de l'arc, à améliorer très fortement le rendement.

La stabilité plus grande de l'oxyde d'azote aux températures élevées explique que l'on ait pu obtenir, dans des conditions expérimentales semblables, des rendements plus élevés en fixant l'azote sous cette forme. Rappelons à ce sujet les résultats suivants, signalés dans les recherches précédentes et qui se rapportent aussi à la fréquence 10⁷ c/s: à la pression ordinaire, 28 gr. d'azote fixé au kwh (compté en acide nitrique, 127 gr.)⁵⁾ à la puissance de 12 watts, et 45 gr. d'azote au kwh (un peu plus de 200 gr. d'acide nitrique)⁶⁾ à la puissance de 4,5 watts. En opérant en dépression (67 mm.), il a été possible de réduire la puissance à un peu moins de 2 watts et d'atteindre⁶⁾ des rendements qui, selon les estimations, doivent dépasser 110 gr. d'azote fixé au kwh (500 gr. HNO₃). Pour l'ammoniac,

¹⁾ La dissociation de l'hydrogène en ses atomes exige un potentiel un peu inférieur à 5 volts.

²⁾ Z. El. Ch. **36**, 807 (1930).

³⁾ Des considérations semblables peuvent être énoncées à propos des oxydes d'azote, dont la formation à partir des atomes azote et oxygène, engendrés par les décharges, a été établie récemment par *Hartek et Roeder*, Z. physikal. Ch. [A] **178**, 389 (1937).

⁴⁾ *E. Briner*, Bl., loc. cit.

⁵⁾ *B. Siegrist, Ch. Wakker et E. Briner*, Helv. **19**, 287 (1936).

⁶⁾ *E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard*, Helv. **19**, 1074 (1936).

le meilleur rendement enregistré à la fréquence 10^7 c/s a été, comme on l'a indiqué plus haut, 20 gr. d'azote au kwh (25 gr. d'ammoniac) à la pression de 100 mm. et à la puissance 1,8 watts.

RÉSUMÉ.

En utilisant l'appareillage et le mode opératoire décrits dans les précédentes publications, on a étudié l'influence de la fréquence du courant sur la production de l'ammoniac au moyen de l'arc électrique jaillissant dans les mélanges azote-hydrogène.

Par suite de l'instabilité de l'ammoniac aux températures élevées, la formation de ce corps est tout spécialement favorisée par la circulation, sur l'arc, du mélange gazeux mis en dépression (accroissement de rapidité du passage). Les meilleurs rendements ont été obtenus aux fréquences élevées, ce qui permet de maintenir un arc stable aux puissances les plus réduites. On a atteint ainsi un rendement de 25 gr. (20 gr. d'azote fixé) d'ammoniac au kwh, dépassant de beaucoup les rendements énergétiques les plus élevés obtenus jusqu'ici dans la synthèse de l'ammoniac par les décharges électriques.

L'amélioration, dans des conditions expérimentales semblables, des rendements de fixation de l'azote sous forme d'oxyde d'azote, d'acide cyanhydrique et d'ammoniac, implique une analogie des mécanismes de la fixation de l'azote au moyen des décharges électriques dans ces divers cas: identité des particules d'azote (N_2^+ et N^+ et probablement N) produites par les actions électroniques et jouant un rôle actif dans les processus de fixation.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

64. Spektren der R_1-R_1 -Systeme IV.

Spektren von *l*-Ascorbinsäure, Oxytetransäure, Reduktinsäure und α -Crotonsäure

von H. Mohler und Hanna Lohr.

(31. III. 38.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über R_1-R_1 -Systeme¹⁾ haben wir das Absorptionsspektrum des Vitamins C (*l*-Ascorbinsäure) (I), das, wie wir schon früher erwähnten²⁾, ebenfalls ein R_1-R_1 -System aufweist, näher studiert. Spektroskopisch wurde schon viel

¹⁾ III. Mitteilung Helv. **20**, 1183 (1937).

²⁾ Helv. **20**, 289 (1937).