

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la synthèse de l'ammoniac.*

Note (1) de M. ZENGHELIS, présentée par M. Georges Lemoine.

Pour effectuer la synthèse de l'ammoniac par ses éléments, il faut ou des températures extrêmement élevées, ou des procédés catalytiques qui facilitent cette combinaison à des températures modérées, mais avec des pressions importantes (2). En effet la synthèse par l'étincelle, ou l'effluve, ou l'arc voltaïque est due à leur température très élevée (3).

Le but de nos recherches a été la synthèse de l'ammoniac à la température ordinaire ou peu élevée par l'azote et l'hydrogène pris à l'état atomique (état naissant ou occlusion de l'hydrogène par les métaux).

I. *Synthèse de l'ammoniac par l'hydrogène pris à l'état atomique.* — La combinaison de l'azote et de l'hydrogène, traversant même au rouge le platine ou le palladium très divisés, n'a donné que des résultats négatifs; cependant nous avons cherché à effectuer cette combinaison par les mêmes moyens, mais en faisant passer le mélange de trois volumes d'hydrogène et d'un volume d'azote dans un tube contenant 10<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau chauffée à 90°, et un métal comme catalyseur. Nous avons appliqué avec succès ce procédé pour démontrer l'occlusion de l'hydrogène et ses propriétés (4).

Chaque essai durait 90 minutes; le volume du mélange des gaz, soigneusement purifiés, était environ 2200<sup>cm<sup>3</sup></sup>. Les mêmes expériences ont été répétées en acidulant l'eau par l'acide sulfurique.

---

(1) Séance du 5 juin 1916.

(2) Procédé Haber et Rossignol.

(3) Mettler a bien étudié cette synthèse (*Recherches sur la formation du gaz ammoniac*, Genève, 1908, p. 48 et 50). Il admet qu'un certain nombre de molécules H<sup>2</sup> et Az<sup>2</sup> se dissocient en atomes qui se combinent.—Swing Langmuir (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 34, p. 860) a calculé la proportion des molécules dissociées.

(4) ZENGHELIS, *Zeitschrift für analyt. Chemie*, t. 42, p. 730.

Métaux catalyseurs.	Quantité.	AzH <sup>3</sup> produite en cm <sup>3</sup> d'une solution $\frac{1}{100}$ N		
		dans l'eau		L'eau est acidulée par 2cm <sup>3</sup> d'acide.
		simple.	acidulée.	
Mousse de platine.....	1 <sup>g</sup>	0,1	0,15	$\frac{1}{2}$ N
Noir de platine.....	1	traces	traces	»
Platine colloïdal de Paal (1)...	1	0,15	1,7	»
Mousse de palladium.....	1	0,4	0,6	»
Palladium colloïdal de Paal (1)...	1	0,3	14,4	»
Argent colloïdal de Carea-Lea (2).....	0,1	1,10	32,4	$\frac{1}{20}$ N
Cuivre colloïdal de Lottermoser.....	0,1	traces	0,4	»
Mercure colloïdal de Lottermoser.....	0,1	0,40	5,9	»
Or colloïdal rouge.....	»	0,35	6,2	»

Le platine et le palladium de Paal, acidulés et distillés avec addition de Na OH, ont donné de très petites quantités de AzH<sup>3</sup> provenant de la décomposition de l'albumine contenue : les deux chiffres devraient donc être un peu moindres.

L'ammoniaque formée était titrée avec le méthylrot comme indicateur. Dans le cas où cette quantité était inférieure à 0cm<sup>3</sup>, 2  $\frac{1}{100}$  N, nous avons chassé AzH<sup>3</sup> en distillant avec NaOH et nous l'avons déterminé de nouveau calorimétriquement par le réactif Nessler. Les résultats étaient les mêmes.

Nous avons essayé aussi l'hydrogène préparé à l'état atomique par dissolution d'un métal ou par électrolyse.

Un courant d'azote passait 90 minutes dans un tube contenant 10cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 2N et 3<sup>s</sup> de zinc en poudre, chauffé à 90°. Il se forma 3cm<sup>3</sup>, 6 d'ammoniaque  $\frac{1}{100}$  N. En substituant KOH à SO<sup>+</sup>H<sup>2</sup>, on n'a eu aucune trace de AzH<sup>3</sup>.

L'étain en flocons avec de l'acide chlorhydrique concentré, n'a donné, dans les mêmes conditions, que des quantités minimales d'ammoniaque (0cm<sup>3</sup>, 35  $\frac{1}{100}$  N).

Nous avons aussi essayé l'hydrogène formé par l'électrolyse de l'acide sulfurique (1N), un fil d'or servant de cathode. Après le passage de l'azote pendant 90 minutes, il se forma des traces d'ammoniaque démontrées par le réactif Nessler.

(1) *Berichte*, t. XXXVII, 1904, p. 134.

(2) *American Journ. Sci. (Sill.)*, t. 38, p. 47.

II. *Synthèse de l'ammoniac par l'azote pris à l'état atomique.* — Nous avons expérimenté dans ce sens avec l'azote produit par la réaction d'une solution de nitrite de soude sur une solution de chlorhydrate d'ammoniac. Cette réaction est un peu compliquée, car outre l'azote il se forme un peu d'oxydes d'azote et même de l'ammoniac. Nous avons constaté par une série d'essais les quantités de ces produits secondaires qui pourraient se produire dans les mêmes circonstances que les nôtres : elles sont loin d'influencer les résultats obtenus.

Un fort courant d'hydrogène passant dans une solution contenant pour 10<sup>cm</sup>³ d'eau 15,32 de AzH<sup>+</sup>Cl et de 15,72 de AzO<sup>2</sup>Na pendant 4 heures 30 minutes donne 26<sup>cm</sup>³ d'ammoniacque  $\frac{1}{100}$  N. La température était d'abord 65° et elle augmenta progressivement jusqu'à 80°. Alors, si aucun courant d'hydrogène ne traverse la solution, les produits gazeux de la réaction sont légèrement acides.

III. *Synthèse de l'ammoniac par l'hydrogène et l'azote pris tous les deux en état atomique.* — L'hydrogène qui passait dans la solution précédente, se trouvait en présence d'un catalyseur métallique. L'azote contenu dans cette réaction, s'il avait été transformé totalement en ammoniac, aurait dû produire 5 litres d'une solution d'ammoniacque  $\frac{1}{100}$  N.

Catalyseur.	Durée en minutes.	Température.	AzH <sup>3</sup> produite en cm <sup>3</sup> $\frac{1}{100}$ N.
Toile de platine.....	200	70-80°	52
Toile de palladium.....	200	70-80	139
Mousse de palladium.....	200	70-80	<b>329</b>
Mercure colloïdal.....	200	70-90	88
Or colloïdal.....	240	70-90	29
Argent colloïdal.....	240	70-90	47
Platine colloïdal (08,5 contenant en métal 28,60 pour 100).....	660	70-99	<b>1755</b>
Palladium colloïdal (08,1 contenant en métal 29,22 pour 100).....			
Palladium colloïdal (08,5).....	820	70-99	<b>2060</b>

Le volume d'hydrogène qui passait par la solution était environ 1<sup>l</sup>,5 par heure.

On voit que la quantité d'ammoniacque produite dans ces expériences est beaucoup plus considérable que dans les précédentes.