N° D'ORDRE :
27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. DECARRIÈRE Eugène-Henri

Chef de Travaux de Chimie Appliquée
à la Faculté des Sciences de Lille.

1re THÈSE. — SUR L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'AMMONIAC PAR L'AIR AU CONTACT DU PLATINE.

2me THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juillet 1922 devant la Commission d'Examen.

MM. SWYNGEDAUW, *Président.*
PASCAL, JOUNIAUX, } *Examinateurs.*

LILLE
IMPRIMERIE G. SAUTAI
46, rue Gauthier-de-Châtillon

1922

N° D'ORDRE :
27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. DECARRIÈRE Eugène-Henri

Chef de Travaux de Chimie Appliquée
à la Faculté des Sciences de Lille.

1re THÈSE. — SUR L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'AMMONIAC PAR L'AIR AU CONTACT DU PLATINE.

2me THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juillet 1922 devant la Commission d'Examen.

MM. SWYNGEDAUW, *Président.*
PASCAL, JOUNIAUX, } *Examinateurs.*

LILLE
IMPRIMERIE G. SAUTAI
46, rue Gauthier-de-Châtillon

1922

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	A. CHATELET	Mathématiques générales
Assesseur	A. MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.
Doyen honoraire	B.-C. DAMIEN	
Professeurs honor.	P. HALLEZ	
	B.-C. DAMIEN	
	H. RICÔME	
Professeurs	A. PETOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
	CH. BARROIS	Géologie et Minéralogie.
	R. SWYNGEDAUW	Physique et Electricité industrielles.
	L. MAIGE	Botanique.
	H. PÉLABON	Chimie générale.
	P. PASCAL	Chimie appliquée
	J. CHAZY	Calcul différentiel et intégral.
	P. BERTRAND	Botanique appliquée.
	R. FOSSE	Chimie organique
Professeurs sans chaire	R. PAILLOT	Physique (enseignement P. C. N.).
	H. PARISELLE	Chimie.
	A. JOUNIAUX	Chimie appliquée.
	A. DEHORNE	Zoologie.
Maitres de Conférences	P. PRUVOST	Géologie
	J. CHAPELON	Mathématiques.
	J. KAMPÉ DE FÉRIET	Mathématiques.
	M. PAUTHENIER	Physique.
Secrétaire	P. BOURY	

UNIVERSITÉ DE LILLE — FACULTÉ DES SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

Sur l'Oxydation catalytique de l'Ammoniac

par l'air au contact du platine

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

THÈSES DE DOCTORAT ÈS-SCIENCES

Soutenues le 1922, devant la Commission d'Examens

PAR

M. DECARRIÈRE EUGÈNE-HENRI

Chef de Travaux de Chimie Appliquée à la Faculté des Sciences de Lille

JURY :

Président : M. SWYNGEDAUW.

Examinateurs : MM. PASCAL, JOUNIAUX

Imprimerie G. SAUTAI

46, Rue Gauthier-de-Châtillon, LILLE

1922

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	A. CHATELET	Mathématiques générales
Assesseur	A. MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.
Doyen honoraire	B.-C. DAMIEN	
Professeurs honor.	P. HALLEZ	
	B.-C. DAMIEN	
	H. RICÔME	
Professeurs	A. PETOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
	CH. BARROIS	Géologie et Minéralogie.
	R. SWYNGEDAUW	Physique et Electricité industrielles.
	L. MAIGE	Botanique.
	H. PÉLABON	Chimie générale.
	P. PASCAL	Chimie appliquée
	J. CHAZY	Calcul différentiel et intégral.
	P. BERTRAND	Botanique appliquée.
	R. FOSSE	Chimie organique
Professeurs sans chaire	R. PAILLOT	Physique (enseignement P. C. N.).
	H. PARISELLE	Chimie.
	A. JOUNIAUX	Chimie appliquée.
	A. DEHORNE	Zoologie.
Maitres de Conférences	P. PRUVOST	Géologie
	J. CHAPELON	Mathématiques.
	J. KAMPÉ DE FÉRIET	Mathématiques.
	M. PAUTHENIER	Physique.
Secrétaire	P. BOURY	

PREMIÈRE THÈSE

Sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air au contact du platine

INTRODUCTION

Le chimiste français Kuhlmann signala dès 1839 la possibilité d'obtenir l'acide nitrique en oxydant le gaz ammoniac par l'air au contact de diverses substances, notamment en présence du platine (1).

La réaction fut étudiée en vue d'applications industrielles, il y a un peu plus de quinze années, par Wilhelm Ostwald (2) ; depuis lors, et plus particulièrement depuis le début de la guerre de 1914-1918, qui donna lieu à une formidable consommation d'explosifs nitrés, elle fut l'objet d'un nombre important de recherches ; mais, en dépit de l'intérêt énorme qu'elle présente, surtout si on l'associe à la synthèse du gaz ammoniac, on ne trouve nulle part dans la littérature pourtant abondante qui lui a été consacrée (3) une étude complète de la catalyse par un

(1) Les annotations et les indications bibliographiques concernant l'Introduction sont reportées pages 9 et suivantes.

métal donné ou du fonctionnement d'un catalyseur de forme déterminée : l'auteur s'est contenté le plus souvent des renseignements pratiques que lui a fournis un certain type d'appareil essayé dans des conditions trop peu variées; parfois même les résultats sont manifestement erronés du fait de l'emploi d'un procédé d'expérimentation ou d'un mode de calcul défectueux ([4]).

M. Pascal, Professeur de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, eut l'intention de combler cette lacune ([5]). A la suite des nombreux essais auxquels il avait pu faire procéder pendant la guerre à l'usine d'acide nitrique synthétique de la Poudrerie Nationale d'Angoulême, à la fois comme directeur des laboratoires de cette manufacture et comme membre de la Commission de l'Azote, il était tout particulièrement qualifié pour assumer cette tâche. Sans me céler les difficultés d'un sujet où d'autres n'avaient abordé que la partie qui présentait pour eux un intérêt immédiat, il me demanda de mettre au point, au laboratoire même, une méthode de détermination sérieuse des rendements en azote oxydé; puis il me proposa de mettre à profit l'expérience que, dans les questions relatives à l'acide nitrique, j'avais acquise sous sa direction à l'usine d'Angoulême pour étudier en collaboration avec lui, dans le cas du platine, les influences respectives de la forme du catalyseur, de la température de la réaction, de la durée de contact et de la composition des mélanges d'ammoniac et d'air soumis à la catalyse.

Le dispositif adopté nous permit de conduire à bien cette étude et de vérifier que le rendement de la transformation de l'ammoniac en oxydes de l'azote décroît en même temps que le rayon de courbure de la surface calysante, conformément à l'opinion émise des le début par M. Pascal ([5]).

Je pus me rendre compte ensuite du rôle nocif de certaines impuretés gazeuses qui accompagnent le

gaz ammoniac obtenu à partir de la cyanamide calcique industrielle ([7]).

Laissant de côté des recherches faites avec le même appareil en utilisant d'autres catalyseurs que le platine pur, je diviserai mon exposé en trois parties:

1°. Etude du dispositif et du mode opératoire.

2°. Oxydation catalytique du gaz ammoniac pur.

3°. Oxydation catalytique du gaz ammoniac en présence d'impuretés gazeuses.

D'autres essais relatifs à des sujets connexes se poursuivent d'ailleurs à l'Institut de Chimie Appliquée où, en même temps que le matériel, M. Pascal n'a cessé de me prodiguer des conseils et des encouragements qui étaient loin d'être superflus : je lui suis très reconnaissant de m'avoir maintenu ainsi à la hauteur de la tâche que j'avais acceptée.

ANNOTATIONS ET INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

([1]) Ann. d. Ch., 29 (1839), 281.
— Literaturzusammenstellung in Dammer, Anorg. Chem. 2, I, 53.

([2]) Ostwald et Brauer, Chem. Ztg. I (1903), 457.
— Berg. Hüttenm. Rundsch., 3 (1906), 71.

([3]) Il convient de citer en particulier :
— Schwartz, Dingler's Polyt. Journ. 218, 219. (Obtention d'un rendement de 60 % avec le manganate de sodium comme substance de contact).
— Fr. Bayer et Cie, Chem. Ztg. I (1904), 531 (Catalyse en présence des oxydes de fer et de cuivre, ou des cendres de pyrites).
— O. Schmidt u. R. Böcker, Ber. deutsch. chem. Ges. (1906), 1366 (Les auteurs déplorent le manque de données précises concernant les rendements antérieurement obtenus et emploient comme catalyseurs le platine et l'amiante platiné, comme oxydant l'air,

le débit gazeux étant de 4 litres en 1 à 2 heures ; ils indiquent que les rendements, qui sont généralement de 75 à 76 %, ont parfois dépassé 80 % et émettent l'avis qu'il doit exister une température optima).

— Orlow, E. Centr. Blatt, II (1908), 1.499 (Le catalyseur est constitué par un tissu en fil de cuivre).

— Wendriner, Zeit. angew. Ch. (1910), 2097. (L'auteur pense que la température optima varie en sens inverse du poids atomique du métal figurant dans la substance active ; avec le bioxyde d'uranium, la transformation serait intégrale à 400°-500°).

— D. Meneghini, Gazetta chimica italiana I (1912), 126 et I (1913), 81. (La catalyse par une spirale de fil de platine, enroulée en cône et chauffée électriquement, est étudiée entre 350° et 680° et ne révèle pas d'optimum de température : la réaction commencerait vers 350°. — Les pyrites grillées, les oxydes de fer, chrome, manganèse, cérium, néodyme, praséodyme et lanthane sont ensuite essayés comme substances de contact, entre 300° et 650°, en présence d'un excès d'ammoniac).

— Helen R. Hosmer, J. industr. engin. Chem., 9 (1917), 424. « Literature of Nitrogen Industries, 1912-1916 ». (Article bibliographique de même que le suivant).

— John C. Boyce, Met. Chem. Engin., 17 (1917), 228. « Bibliography of the Production of Synthetic Nitric Acid and Synthetic Ammonia ».

— Maxted, J. of the Soc. of Chem. Industry, 14 (1917), 31 juillet. (L'auteur indique les rendements qu'il a obtenus au cours de divers essais, en particulier à l'aide du fer activé par divers métaux).

— P. Wenger et C. Urfer, Annales de Chimie Analytique, 23 (1918), 97. (Les recherches portent sur les propriétés catalytiques de l'amiante platiné, entre 357° et 610°, et de l'amiante rhodié, entre 330° et 662° ; l'oxydant employé est l'oxygène. Les températures indiquées sont celles du four qui chauffe la masse de contact et les résultats sont en désaccord avec ceux déjà connnus ; les auteurs obtiennent en particulier d'excellents rendements avec le noir de platine, contrairement aux affirmations d'Ostwald, et attribuent ces divergences aux différences de composition des mélanges gazeux soumis à la catalyse).

— Charles L. Parsons, J. Indust.. Engin. Chem., 11 (1919), n° 6, 541. (Exposé des essais effectués en vue d'établir un modèle de convertisseur à toiles de platine pour l'usine de Syracuse, dans l'Etat de New-York).

— Charles Snowden Piggot, Journ. of the Amer. Soc., 43 1921), 2034. (Les substanes de contact essayées contiennent toutes du manganèse et sont constituées soit par du bioxyde de manganèse, seul ou mélangé à d'autres oxydes, soit par divers alliages de manganèse, cuivre, argent et fer).

(4) C'est ainsi qu'en 1912, Karl Kaiser, professeur à l'Université de Heidelberg, prétendit avoir obtenu dans son usine d'es-

sai de Spandau, près de Berlin, des rendements en azote oxydé bien supérieurs à 100 % ; des expériences faites avec le dispositif de Kaiser, mais avec une méthode de calcul correcte, ont montré dès 1913 qu'en réalité l'azote de l'air ne prenait pas part à la réaction.

(5) De nombreux documents, complétés à l'aide d'essais industriels et d'expériences de laboratoire, ont permis à M. Pascal d'étudier de façon très détaillée l'oxydation catalytique du gaz ammoniac et les questions connexes. En particulier, pour la description, le mode de fonctionnement et la comparaison des divers types de convertisseurs employés, on consultera utilement :

— « Synthèses et Catalyses industrielles », Leçons professées par M. Pascal, fascicule I (1919-1920), et

— Conférences faites devant la Soc. Chim. de France (1920), 30 avril, « L'acide nitrique synthétique ».

(6) Un exposé de cette partie du travail se trouve dans le Bulletin de la Soc. chim. de France, 4e série, t. 25, p. 489 (1919), sous le titre : « Etude de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque », par MM. Paul Pascal et Eugène Decarrière.

(7) Les résultats obtenus ont été résumés dans les Notes suivantes :

— Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, t. 172, n° 26, 27 juin 1921. « Sur le rôle des impuretés gazeuses dans l'oxydation catalytique du gaz ammoniac. Influence de l'hydrogène sulfuré ».

— Ibid., t. 173, n° 3, 18 juillet 1921. — « Id. ; influence de l'acétylène et de mélanges d'acétylène et d'hydrogène sulfuré ».

— Ibid., t. 174, n° 7, 13 février 1922. — « Id. ; influence de l'hydrogène phosphoré ».

— Ibid., t. 174, n° 11, 13 mars 1922. — « Id.: influence de mélanges d'acétylène, d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène phosphoré ».

PREMIERE PARTIE

Dispositif et mode opératoire

I. Généralités

L'appareil comprend en principe, montés en série, le générateur du mélange d'air et d'ammoniac, le tube-laboratoire contenant le catalyseur et le dispositif d'absorption des produits de la réaction.

Les mélanges gazeux sont obtenus, dirigés sur le platine, et les oxydes de l'azote formés sont amenés dans la partie destinée à leur absorption en aspirant à travers tout l'appareil de l'air assujetti tout d'abord à barboter dans une solution aqueuse d'ammoniac de concentration convenable; le titre en ammoniac du gaz soumis à la catalyse est établi en le faisant passer dans une quantité connue d'une solution titrée d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle soit neutralisée et en déterminant le volume de l'air restant.

Le tube-laboratoire *BC*, en quartz fondu, logé dans la gouttière d'une grille à combustion (fig. 1, p. 30-31) est chauffé à son extrémité antérieure *B* à l'aide de quelques becs réglés une fois pour toutes; en regard du platine, à l'aide de deux becs rapprochés dont on fait varier le débit suivant la température à réaliser, et enfin, de là jusqu'à l'orifice de sortie *C*, au moyen

d'une résistance chauffante *R*, en forme de cylindre creux, destinée à empêcher les condensations dans le tube même. La pince thermoélectrique en platine — platine rhodié d'un pyromètre de précision Chauvin et Arnoux s'avance, protégée par une gaîne en quartz, jusque dans le catalyseur et fournit la température de la soudure à moins de 3° près.

L'absorption des oxydes de l'azote est assurée par un nombre suffisant de flacons laveurs à solution aqueuse de soude. Quant au dispositif d'aspiration, il est conçu de façon à permettre à la fois la détermination du titre en ammoniac et la circulation des gaz à des vitesses sensiblement constantes; complété comme je l'indiquerai, il se prête à l'établissement d'un régime permanent de fonctionnement de l'appareil, au prélèvement dans ces conditions des produits formés à partir d'une quantité connue du mélange gazeux initial et par suite au calcul du rendement atteint dans chaque expérience.

2. Réalisation des mélanges d'air et d'ammoniac

La solution ammoniacale, de densité comprise en général entre 0,950 et 0.965, — c'est-à-dire de teneur en ammoniac allant de 12,75 à 8,60 % environ, — est contenue dans un flacon de Woulf *W* à deux tubulures; ce récipient, dont le volume est approximativement 1 litre 300, est disposé dans un vase cylindrique en verre où il est entouré de cinq litres et demi d'eau; ainsi mise à l'abri de toute variation importante de la température ambiante, la solution est d'autre part protégée contre l'apport de gaz carbonique et d'impuretés provenant de l'atmosphère du laboratoire à l'aide de deux éprouvettes à dessécher les gaz E, E′, à ponce très grossièrement concassée, imprégnée d'acide sulfurique dans la première, de potasse dans la seconde.

Le tube d'arrivée de l'air, *c*, pénètre dans le flacon de Woulf par l'ouverture médiane et se termine un peu au-dessous de la surface libre du liquide par une pointe effilée horizontale munie d'un orifice très petit; le mélange intime d'air et d'ammoniac est ainsi parfaitement réalisé, et la constance de sa composition est assurée par l'invariabilité de la concentration et de la température de la solution au voisinage de l'ajutage, les particules liquides simultanément appauvries et refroidies étant chassées vers la paroi. Un thermomètre fixé dans l'une des tubulures a son réservoir immergé dans cette région; sa graduation, en cinquièmes de degré, permet d'estimer le vingtième de degré; ses indications sont pratiquement fixes au cours d'une expérience.

Dans l'ouverture médiane est en outre assujetti le tube abducteur, *e*, et la seconde tubulure livre passage à une sorte de siphon servant à modifier la concentration de la solution et par suite le titre en ammoniac: l'une des branches, *s*, débouche au fond du flacon tandis que l'autre, *s'*, ordinairement fermée à l'aide d'un court tube de caoutchouc et d'un bout d'agitateur, est utilisée pour aspirer de l'extérieur une portion convenable du liquide, puis, après avoir établi une certaine dépression intérieure, pour la remplacer par un égal volume d'ammoniaque plus forte ou plus faible et enfin pour homogénéiser par la rentrée de bulles d'air le mélange ainsi obtenu.

Le tube abducteur *e*, très court, est relié à un tube en U contenant des fragments de soude destinés à retenir la vapeur d'eau entraînée; la petite quantité de solution qui à la longue se forme à la surface des fragments rencontrés les premiers par les gaz gagne progressivement la partie inférieure et, par un tube de vidange et un raccord en caoutchouc, s'écoule dans un récipient de 2 à 3 cm^3 de capacité, ce qui rend moins fréquente la nécessité de renouveler la soude. Vient ensuite un

second tube en U dont le contenu, identique à celui du précédent, n'a jamais dû être changé au cours d'une série d'expériences même très longue. La soude retient un peu de gaz ammoniac, ce qui ne présente aucun inconvénient en régime permanent, les deux tubes étant assez profondément immergés dans l'eau du vase cylindrique pour que leur soit évitée toute variation de température pouvant entraîner une modification de titre.

Pour parer à tout changement inutile, on laisse fermés trois robinets en dehors des heures de fonctionnement: l'un, *f*, est situé entre le flacon de Woulf et les tubes en U, et les deux autres, *d*, *g*, permettent d'isoler cet ensemble du reste de l'appareil.

3. Obtention de débits gazeux constants

L'aspirateur est constitué par un flacon F_1 d'une capacité voisine de 10 litres 5 tubulé inférieurement. La tubulure est munie d'un robinet à voie large, *r*, prolongé par un tube vertical en caoutchouc, *po*, de longueur variable avec le débit gazeux à réaliser. Le col est fermé par un bouchon que traversent trois tubes mais que deux d'entre eux ne dépassent pas vers l'intérieur : l'un de ceux-ci, *t*, est relié à un robinet de la canalisation d'eau et le second, *u*, communique avec un manomètre barométrique à eau, U ; quant au troisième, *m*. qui descend au contraire jusqu'au niveau de la tubulure où il se termine par un ajutage horizontal, *n*. il sert de tube adducteur lorsqu'on produit l'aspiration nécessaire à la circulation des gaz en faisant écouler de l'eau contenue dans le flacon. Celui-ci constitue ainsi une sorte de flacon de Mariotte employé de façon dynamique, permettant la mesure de la pression du gaz qui surmonte le liquide ainsi que le renouvellement de ce liquide, et muni d'un long tuyau d'écoulement destiné à reporter l'action de la pression

atmosphérique relativement loin au-dessous de l'extrémité n du tube adducteur.

Désignons par h_1 la distance verticale des orifices n et o, par h_2 la somme des épaisseurs de liquide, évaluées en hauteurs d'eau équivalentes, que les bulles ont à traverser entre n et E, b ou a. Supposons la solution ammoniacale remplacée par de l'eau et la température uniforme d'un bout à l'autre de l'appareil. Afin de pouvoir négliger les frottements, faisons écouler lentement le liquide de l'aspirateur ; la pression atmosphérique s'exerçant en o comme en a, il suffit pour cela de donner à h_1 une valeur légèrement supérieure à celle de h_2. L'invariabilité de h_1 et de h_2 entraîne celle de la force élastique de l'air en n et par suite la pression reste constante, soit pour l'eau, soit pour l'air, dans une même section traversée par l'un de ces fluides. Les débits de gaz et de liquide sont donc sensiblement constants.

Il en est encore de même dans le cas d'une expérience, où interviennent, en même temps que les variations de volume et de température dues à la formation du mélange gazeux, à sa catalyse et à l'absorption des produits formés, les frottements qui tendent à ralentir la circulation des gaz et l'écoulement de l'eau : pour chaque valeur, même notable, de la différence h_1-h_2, les indications d'un manomètre à huile de vaseline mis en communication avec une section quelconque de l'appareil demeurent pratiquement invariables; ainsi, dans un essai où le catalyseur était relativement peu perméable aux gaz, les dénivellations du manomètre branché en i, à l'entrée du tube de quartz, oscillaient entre 240 et 243 mm pendant que, d'autre part, la durée de l'écoulement de 1 litre d'eau restait comprise entre $1^{min}\ 14^{sec}$ et $1^{min}\ 16^{sec}$.

On verra dans la troisième partie du Mémoire quel intérêt présente la constance de la pression au voisinage de B pour l'introduction de quantités dosées

d'impuretés gazeuses ; j'insisterai seulement sur ce fait que, les réactions dont le catalyseur est le siège étant assez fortement exothermiques [1], toute modification dans le débit du mélange d'air et d'ammoniac fait varier la température du platine et le rendement qui en dépend.

Un deuxième aspirateur F_2 identique au premier et réglé de façon à fournir pour l'eau la même vitesse d'écoulement, rend possible le fonctionnement continu de l'appareil : un robinet à trois voies, *l*, qui met en communication le dispositif d'absorption avec l'un ou l'autre à volonté, permet de les substituer instantanément l'un à l'autre sans qu'il en résulte de changement dans le débit gazeux.

4. Réglage de la température du catalyseur

L'appareil fonctionnant en régime permanent, si l'on arrête l'aspiration, c'est-à-dire si l'on abandonne le catalyseur au seul chauffage extérieur en supprimant l'apport de chaleur dû à la réaction, le pyromètre accuse en quelques minutes un abaissement de température d'autant plus grand que la catalyse était plus active. Très faible aux hautes températures qui en croissant abaissent le rendement, cette variation thermique peut au contraire être considérable aux basses températures où l'inverse a lieu : pour un même titre en ammoniac du mélange gazeux et pour une même vitesse d'arrivée de ce mélange dans le tube de quartz, les indications du galvanomètre tombent par exemple de 865° à 850°, de 710° à 665°, de 550° à 420°.

Il en résulte que, pour expérimenter à une température donnée, il suffit d'atteindre par le chauffage extérieur celle qu'on en déduit en retranchant cet écart

[1] Voir page 20.

approximativement connu, puis de faire fonctionner l'appareil et, au bout de quelques minutes, d'agir progressivement sur les flammes de la grille jusqu'à ce que l'indication pyrométrique voulue soit réalisée.

Si longtemps que soit maintenu le régime permanent, la température du catalyseur est évidemment un peu plus basse au contact du tube de quartz que dans le reste de sa masse ; toutefois, cette irrégularité est fortement atténuée, — et le réglage final est rendu plus rapide, — par ce fait que le tube, dont la conductibilité est d'ailleurs très faible, ne repose pas sur la gouttière de la grille à combustion : il y est assujetti à son extrémité antérieure B par l'intermédiaire d'amiante qui l'en maintient écarté et passe, avant de s'engager dans la résistance chauffante, dans une sorte de moufle tubulaire en tôle fermé par deux plaques d'amiante, de sorte qu'il n'est en contact ni avec le métal ni avec les gaz des flammes.

J'ajouterai que la distribution des températures dans les fils du couple importe peu, leur résistance totale n'étant que de 0^{ohm} 98, alors que la résistance intérieure du galvanomètre est de 415^{ohms} ; ce dernier, suffisamment éloigné de la grille, est d'ailleurs protégé contre son rayonnement thermique par un écran en bois et amiante ; réglé de façon à donner 1050° pour le point de fusion du sulfate neutre de potassium [1], il fournit 418° pour celui du zinc [2], et ses indications sont vérifiées avant et après chaque série d'expériences.

5. Préparation du tube pour l'étude d'un catalyseur

La gaîne de quartz de la pince thermoélectrique est d'abord fixée en *i'* (fig. 2, p. 31) à l'aide d'un mince

[1] Détermination de Ruff et Plato, 1903.

[2] 418°2 d'après Day et Sosman, 1911.

tube de verre *i' i''* ; ce dernier, qui porte une branche latérale *i* destinée à l'introduction du mélange gazeux, est à son tour assujetti de même dans un tube de quartz neuf, ou parfaitement propre, de 2^{cm^2} 25 de section intérieure et de 60 cm de long, où il ne pénètre pas au delà du bouchon BB'.

Pour que ce montage soit absolument rigide et pour que les bouchons de liège résistent à la chaleur, chacun de ceux-ci, après avoir reçu la forme voulue, est immergé pendant quelques minutes dans une solution bouillante de silicate de soude, puis de suite muni du tube qu'il doit porter et enfoncé dans celui qui doit le recevoir ; pendant cette opération, l'ouverture à boucher est tenue en bas pour éviter toute souillure par la petite quantité de liquide exprimée ; finalement, l'extrémité intérieure *v* de la gaîne de quartz est immobilisée à égale distance des parois à l'aide d'un tube de verre introduit par l'ouverture C et le tout est abandonné dans une position inclinée et à l'abri des poussières pendant une journée environ. Ce laps de temps suffit en général pour que les bouchons soient desséchés et aient acquis la dureté du bois ; il est alors procédé à la mise en place du catalyseur qui s'opère comme il sera dit à propos de chaque cas particulier et toujours de façon, à ce que, sa face antérieure étant située un peu en avant de la soudure thermoélectrique, sa répartition soit aussi uniforme que possible et ne risque pas de se modifier au moindre choc.

Le tube de quartz est enfin glissé horizontalement dans le moufle en tôle et la résistance chauffante, l'extrémité C la première, et cette ouverture est fermée à l'aide d'un bouchon préparé comme les précédents et portant un robinet *j* à deux directions.

6. Absorption et dosage des produits formés

Il est aujourd'hui généralement admis que l'oxydation catalytique du gaz ammoniac donne surtout naissance à du bioxyde d'azote d'après la réaction

$$2\,NH^3 + 5\,O = 2\,NO + 3\,H^2O \qquad + 107\,300 \text{ cal.},$$

la formation d'azote d'après la suivante :

$$2\,NH^3 + 3\,O = 2\,N \quad + 3\,H^2O \qquad + 150\,500 \text{ cal.},$$

ne prenant d'importance réelle qu'au-dessus de 750° par suite de l'instabilité du bioxyde d'azote.

Dès que le gaz arrivent avec l'oxygène en excès dans les régions de l'appareil où ils sont refroidis au-dessous de 150°, l'oxyde azotique s'oxyde en donnant du peroxyde d'azote NO^2 avec une vitesse d'autant plus élevée [1] que la température est plus basse.

Le mélange prend alors une teinte rouge qu'il possède dans le présent dispositif, dès la sortie C du tube-laboratoire où il a séjourné en moyenne de 2 à 6 secondes suivant le cas.

Il traverse alors une série de flacons laveurs contenant de la lessive de soude à 200 gr. d'alcali par litre ; de l'eau se condense dans le tube adducteur du premier, donnant avec des quantités équimoléculaires de bioxyde et de peroxyde d'azote une solution chaude d'acide azoteux qui s'y écoule en se décomposant avec formation de bioxyde d'azote et d'acide nitrique :

$$3\,NO^2H = NO^3H + 2\,NO + H^2O\ ;$$

si de l'ammoniac a échappé à l'action du catalyseur, les bulles gazeuses qui se dégagent de ce liquide con-

[1] Voir : Synthèses et Catalyses industrielles, par M. Pascal, fasc. I, p. 114.

tiennent, en même temps que de l'oxyde azotique, un peu d'azote fourni par la destruction du nitrite d'ammonium en milieu acide [1] conformément à l'équation :

$$NO^2 NH^4 = 2 N + 2 H^2O$$

La neutralisation par la soude intervient cependant suffisamment vite pour que l'on retrouve de l'ammoniac dans la solution alcaline ; celle-ci s'enrichit en nitrate et surtout en nitrite de sodium, le barbotage fixant le peroxyde restant avec une quantité équimoléculaire du bioxyde en excès.

L'oxyde azotique non absorbé continue à s'oxyder dans l'atmosphère teintée en jaune pâle du premier flacon laveur et le même phénomène d'absorption avec formation de nitrite se reproduit dans le second où aucune coloration sensible ne se manifeste plus. Les quantités de produits fixés deviennent rapidement très faibles, l'oxydation du bioxyde d'azote très dilué se poursuivant de plus en plus lentement. Une faible partie de l'azote oxydé passe ainsi dans l'aspirateur et il est nécessaire, pour rendre cette « perte en queue » négligeable, de prolonger le séjour des gaz dans le dispositif d'absorption. Le volume total laissé libre dans les barboteurs doit donc être accru en même temps que le débit gazeux.

En pratique, en donnant à celui-ci les valeurs désignées plus loin par V, 2V et 3V qui correspondent à l'écoulement de 1 litre d'eau respectivement en 150, 75 et 50 secondes et en effectuant l'absorption à l'aide de 400$^{cm^3}$ de lessive alcaline, il suffit d'employer dans le premier cas huit flacons laveurs de 200 $^{cm^3}$, dans le second cinq de 400 $^{cm^3}$ et quatre de 200$^{cm^3}$, dans le troisième huit de 400 $^{cm^3}$ et quatre de 200$^{cm^3}$ pour

[1] Voir : Synthèses et Catalyses industrielles, par M. Pascal, fasc. I, p. 125.

que la perte en queue oscille entre 0,25 et 0,45 pour 100. J'indiquerai ultérieurement comment elle a été évaluée et je montrerai alors qu'il est facile de s'arranger pour qu'elle n'influe pas sensiblement sur la valeur trouvée pour le rendement.

Je signalerai seulement pour l'instant que l'efficacité de l'absorption croît avec la concentration de la liqueur alcaline et qu'avec l'emploi de soude trop diluée le liquide des premiers flacons laveurs peut devenir acide, auquel cas l'acide nitreux mis en liberté se détruit progressivement en dégageant du bioxyde d'azote qui doit être oxydé et absorbé de nouveau ; la perte en queue augmente notablement : elle s'est élevée à 1,4 % dans un essai où, la solution indiquée ayant été remplacée par un égal volume de soude décinormale, le contenu des quatre premiers flacons avait ainsi changé de réaction. Cet inconvénient ne peut se produire avec la concentration adoptée ; si la quantité de lessive alcaline employée est également répartie entre les barboteurs, le premier, qui est de beaucoup le plus efficace, renferme, en effet, plus de cinq fois la quantité de soude nécessaire à la fixation de la quantité maximum d'azote oxydé pouvant se former au cours d'une expérience.

Quant au dosage, il s'effectue, après oxydation de l'acide nitreux absorbé, en réduisant l'acide nitrique en oxyde azotique à l'aide d'un sel ferreux en milieu chlorhydrique et mesurant le volume de gaz dégagé. Les barboteurs sont vidés dans une fiole jaugée de 500^{cm^3} puis rincés deux fois de suite en utilisant pour les premiers l'eau de lavage des derniers ; tous les liquides étant réunis, on complète leur volume à 500^{cm^3} et on rend homogène par agitation. 250^{cm^3} sont réservés au dosage de l'ensemble du nitrite et du nitrate de sodium et le reste sert, s'il y a lieu, à celui de l'ammoniac.

La première opération est faite en double à l'aide de

deux appareils identiques constitués chacun par un ballon de 500 cm³ que peut fermer un bouchon de caoutchouc traversé par trois tubes : un tube à robinet permettant de faire passer un courant de gaz carbonique pur, un tube abducteur portant un réfrigérant ascendant et se rendant sur la cuve à mercure, et enfin le tube d'un entonnoir à brome de 150cm³ ; ce dernier est muni d'un bouchon en caoutchouc et d'un robinet relié comme le précédent à la source de gaz carbonique (fig. 3, p. 37).

On introduit dans chaque ballon 125cm³ de la solution alcaline de nitrite et de nitrate de sodium, quantité de liqueur qui contient moins de 20 gr. de soude libre et ne peut dégager, avec le mode opératoire adopté, un volume de gaz supérieur à 180cm³ ; l'oxydation du nitrite, l'addition du sel ferreux et de l'acide chlorhydrique sont alors effectués, dans chaque essai, de la façon suivante : on ajoute 20 cm³ de solution saturée de permanganate de potassium ; puis 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, à l'aide d'un entonnoir à tube étiré dont la pointe plonge au sein du liquide, en agitant sans cesse et refroidissant extérieurement (¹) ; et enfin, lorsque le liquide a repris la température ambiante, 120 gr. de sulfate ferreux pulvérisé dont on dissout le plus possible (²). On monte ensuite l'appareil, on emplit l'entonnoir à robinet d'acide chlorhydrique pur à 22° Bé, on le bouche et l'on fait passer un courant prolongé de gaz carbonique pour éliminer l'air de l'appareil, l'extrémité du tube abducteur

(¹) L'addition de l'acide sulfurique concentré avant celle du permanganate de potassium ou son introduction trop rapide au moment voulu dans la solution non refroidie extérieurement donne inévitablement lieu à des pertes en produits nitreux.

(²) Une partie du sulfate ferreux réduit le permanganate de potassium en excès en présence de l'acide sulfurique resté libre.

étant plongée dans la cuve à mercure; puis, l'éprouvette graduée étant remplie de mercure, on y introduit 40^{cm^3} environ d'une solution aqueuse de potasse à 50 % (1) et on la met en place. Après avoir livré passage à une petite quantité de gaz carbonique et vérifié que la potasse absorbe les bulles dégagées sans laisser de résidu, on ouvre les robinets de l'entonnoir de manière à profiter de la surpression ainsi créée à la surface de l'acide chlorhydrique pour en introduire très approximativement 140^{cm^3} (2).

On chauffe ensuite doucement, en agitant, pour dissoudre tout le sulfate ferreux, on fait circuler l'eau dans le réfrigérant et l'on maintient la solution, qui brunit par la formation du composé SO^4 Fe + NO ou SO^4 (Fe NO), à 70°-80° pendant une heure environ. En élevant ensuite la température, on provoque le dégagement du bioxyde d'azote, et l'on fait de nouveau appel au balayage par le gaz carbonique pour en faire passer la totalité sur la cuve à mercure.

Pour faire la lecture du volume gazeux, on immerge d'abord entièrement l'éprouvette dans une cuve à eau haute et étroite, puis on met rapidement les surfaces

(1) La solubilité, à 15°, du bioxyde d'azote dans cette solution de potasse est pratiquement nulle, tandis qu'elle est de 52 cm^3 par litre dans le cas de l'eau. Il faut donc préférer l'emploi de la cuve a mercure à celui de la cuve à eau généralement adopté en Chimie agricole (Voir : Manuel de Chimie analytique, par Treadweli, 2e édition, traduction de Boll, p. 419) : le barbotage de l'oxyde azotique dans l'eau donne lieu à des erreurs qu'il est peu légitime de croire éliminées si l'on détermine le résultat par comparaison avec celui que donne une solution connue de nitrate de potassium traitée de même.

Enfin, la substitution du mercure à l'eau rend possible la conduite de plusieurs opérations simultanées en écartant à peu près tout danger d'absorption.

(2) Cette quantité d'acide chlorhydrique à 22° Bé est nécessaire pour que le départ de bioxyde d'azote ait lieu de façon normale. Si l'on effectue plusieurs essais en réalisant dans le ballon des concentrations décroissantes en acide chlorhydrique, le dégagement gazeux devient d'abord incomplet, puis presque nul.

libres au même niveau dans l'éprouvette et dans la cuve et on lit de suite le volume au quart de centimètre cube [1]; on note la température de l'eau au cinquième de degré, puis la pression atmosphérique, et on ramène le volume gazeux aux conditions normales de température et de pression en tenant compte de la tension maxima de la vapeur d'eau.

Toutes les précautions indiquées doivent être observées pour que cette manipulation, qui ne présente d'ailleurs aucune difficulté, fournisse un résultat exact; les deux opérations, qui peuvent être menées de front, donnent alors des volumes d'oxyde azotique qui diffèrent rarement de plus de un quart de centimètre cube et le procédé, appliqué au dosage de solutions alcalines titrées de nitrite de sodium, a montré qu'on peut compter sur cette approximation.

7. Détermination du titre en ammoniac

Le réajustage de ce titre au début d'une série d'essais exige qu'on le connaisse approximativement et il est indispensable d'avoir sa valeur exacte à la fin de chaque expérience pour faire le calcul du rendement.

En principe, on fait passer le mélange dans une quantité connue d'une solution sulfurique titrée jusqu'à ce que la neutralisation soit atteinte, on détermine le volume de l'air restant et l'on en déduit la teneur en ammoniac du mélange gazeux initial.

En pratique, on utilise dans ce but l'aspirateur F_1, une série de barboteurs auxiliaires disposée en parallèle avec la précédente entre les robinets à deux directions *j* et *k* et un flacon laveur de Durand, D, monté

[1] Il n'y a pas à redouter ici la dissolution d'une quantité appréciable de bioxyde d'azote, car la différence des densités de la solution alcaline et de l'eau amène de suite cette dernière à la surface libre sans qu'il soit nécessaire d'agiter l'éprouvette ; si l'on fait plusieurs lectures successives à quelques minutes d'intervalle, on trouve d'ailleurs que le volume gazeux ne diminue qu'avec une extrême lenteur.

sur une bifurcation qui précède l'entrée du tube de quartz ; ce flacon de Durand, que deux robinets à trois voies, *g*, *h* permettent de substituer à un tronçon du circuit principal, a son tube à entonnoir fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous : l'un de ceux-ci livre passage au bec d'une burette graduée de 25 cm^3 destinée à l'introduction de la solution sulfurique ; l'autre, à un tube recourbé, *y*, qui sert à l'égouttage de la burette et au lavage du tube à entonnoir après chaque introduction d'acide titré.

Deux éprouvettes à pied G_1, G_2 sont disposées côte à côte de façon à ce que chacune d'elles puisse à tour de rôle recevoir l'eau provenant de l'aspirateur ; à cet effet, le tuyau de caoutchouc qui amène l'eau est prolongé à sa partie inférieure par un tube de verre, *z*, — étiré pour empêcher les rentrées d'air, — qui peut être engagé légèrement et de façon stable dans l'un quelconque de ces récipients. L'une des éprouvettes, G_2, est tubulée inférieurement et sert à l'évacuation de l'eau à l'extérieur ; l'autre, G_1, dont le diamètre intérieur est environ 7 cm. et la capacité un peu supérieure à deux litres, possède une graduation en centilitres soigneusement établie et permettant de lire les volumes à 2 cm^3 près.

Au moment d'effectuer une détermination, on remplit l'aspirateur, on introduit assez d'eau distillée dans le flacon de Durand pour y assurer le barbotage et l'on verse dans la burette de l'acide sulfurique 0,4-normal, — c'est-à-dire à 19 gr, 62 d'acide sulfurique pur par litre de solution aqueuse — de façon à ce qu'elle en contienne 5 à 10 cm^3 au-dessus du trait 10; on met un peu d'eau distillée et quelques gouttes de méthyl-rouge dans un petit entonnoir *w* relié au tube recourbé *y* par un raccord en caoutchouc muni d'une pince.

Les robinets étant tournés convenablement et l'ajutage *z* étant disposé pour l'évacuation de l'eau au dehors, l'aspirateur est mis en fonctionnement; on fait

alors écouler la solution acide jusqu'à ce qu'elle affleure à la division 10 de la burette, puis le liquide coloré que l'on remplace ensuite dans l'entonnoir w par 5 cm³ d'eau distillée.

A l'instant précis où la solution contenue dans le flacon D, neutralisée par l'ammoniac absorbé, prend la teinte jaune du méthylrouge en solution légèrement alcaline, on place l'ajutage z dans l'éprouvette graduée G_1, puis l'on introduit en D 15 cm³ d'acide titré qu'on fait suivre des 5 cm³ d'eau distillée.

Lorsque le changement de teinte se reproduit en D. on observe immédiatement la dénivellation au manomètre U en arrêtant l'écoulement de l'eau en l'on note les températures t et θ indiquées par deux thermomètres T, Θ, situés dans l'aspirateur et ayant leur réservoir, l'un dans le liquide, l'autre dans l'air qui le surmonte.

Le poids d'ammoniac absorbé est le même dans toutes les déterminations : la masse moléculaire de l'ammoniac étant

$$14{,}01 + 1{,}008 \times 3 = 17{,}034$$

15 cm³ de solution sulfurique 0,4-normale exigent pour leur neutralisation :

$$17 \text{ gr } 034 \times 0{,}015 \times 0{,}4 = 0 \text{ gr } 1022$$

d'ammoniac.

Quant au volume de l'air restant, considéré dans les conditions normales de température et de pression, il est fourni par une formule approchée très simple qu'on peut établir comme il suit, en supposant les volumes évalués en litres et les pressions en millimètres de mercure.

Soient V_1 le volume occupé par l'air dans l'aspirateur, θ_1 sa température, M_1 la dénivellation au manomètre U à l'instant du premier changement de teinte en D, et soient à l'instant du second V_2, θ_2, M_2 les

valeurs des mêmes grandeurs. La tension maxima F de la vapeur d'eau dans F_1 n'a pas changé; en effet, l'expérience dure en général moins de 3 minutes et les différentes couches du liquide de l'aspirateur, sans cesse mélangées par le barbotage du gaz, gardent la même température t (l'air arrive à la température ambiante un peu supérieure à t, mais sa capacité calorifique totale est négligeable à côté de celle de l'eau). Désignons par H la pression atmosphérique et par v le volume, égal à V_2-V_1, de l'eau recueillie dans l'éprouvette graduée.

En écrivant que le volume de gaz aspiré, ramené aux conditions normales de température et de pression, a pour valeur v_0, différence des volumes V_2 et V_1 considérés dans les mêmes conditions, on a :

$$v_0 = \frac{V_2}{1 + \alpha\,\theta_2}\,\frac{H\text{-}M_2\text{-}F}{760} - \frac{V_1}{1 + \alpha\,\theta_1}\,\frac{H\text{-}M_1\text{-}F}{760}.$$

où $\alpha = \frac{1}{273}$.

Si l'on pose :

$$(1 + \alpha\,\theta_2)\,\frac{760}{H\text{-}M_2\text{-}F} = K_2 \qquad (1 + \alpha\,\theta_1)\,\frac{760}{H\text{-}M_1\text{-}F} = K_1,$$

et si l'on remplace V_2 par $V_1 + v$, la relation précédente devient :

$$v_0 = \frac{V_1 + v}{K_2} - \frac{V_1}{K_1}$$

ou

$$v_0 = \frac{v}{K_2}\left(1 + \frac{V_1}{v}\,\frac{K_1\text{-}K_2}{K_1}\right)$$

A cette formule rigoureuse on peut en substituer une autre d'un emploi plus rapide en tenant compte de l'égalité

$$\frac{V_1}{v}\,\frac{K_1 - K_2}{K_1} = \frac{V_1}{H - M_2 - F}\,\frac{M_1 - M}{v}\,\frac{1 + \alpha\ \theta_2}{1 + \alpha\ \theta_1} - V_1\,\frac{\theta_2 - \theta_1}{v}\,\frac{\alpha}{1 + \alpha\ \theta_1}$$

et en faisant intervenir des données relatives à l'appareil et aux conditions d'expérience.

Au second membre, la présence du premier terme est due aux variations de la dénivellation manométrique M, celle du deuxième au changement qu'éprouve la température θ entre les deux instants considérés Occupons-nous d'abord du second terme.

Les premières bulles d'air qui se rassemblent à la partie supérieure de l'aspirateur ont la température de l'eau qu'elles ont traversée; puis le gaz dégagé s'échauffe lentement au fur et à mesure que son volume augmente et θ croît à peu près proportionnellement au temps ou au volume de l'eau écoulée ; autrement dit, $\frac{\theta_2 - \theta_1}{v}$ est sensiblement constant au cours d'une détermination. La valeur de ce rapport dépend de l'excès de la température de l'air ambiant sur celle de l'eau de la canalisation ; elle s'écarte cependant peu de $\frac{1}{4}$ qu'elle ne dépasse généralement pas, l'aspirateur étant presque entièrement enfermé dans une sorte de cage d'amiante qui le protège de façon assez efficace contre les apports extérieurs de chaleur et le gaz aspiré barbotant dans l'eau dont la température reste invariable.

Les valeurs de $\frac{\alpha}{1 + \alpha\ \theta_1}$ étant d'autre part

	0,00354	0,00348	0,00342	0,00336
à	10°	15°	20°	25°

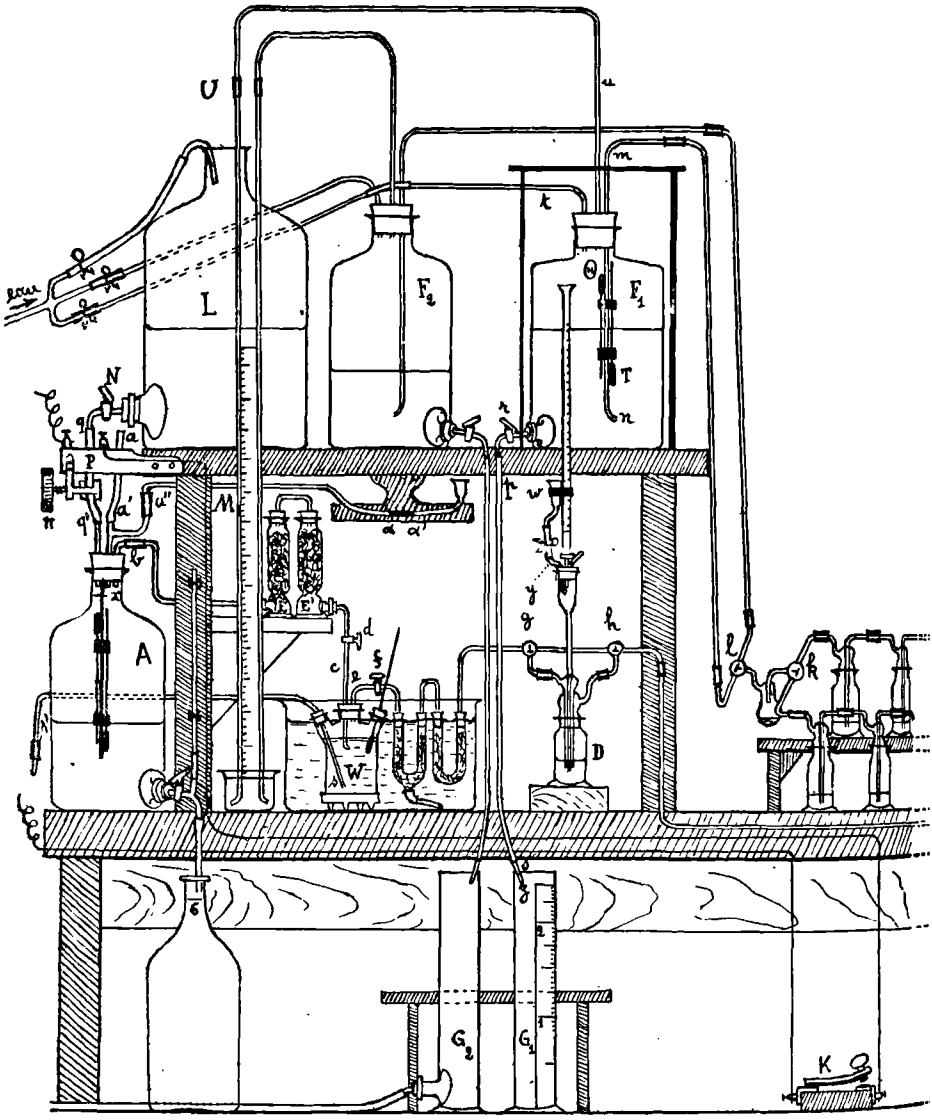
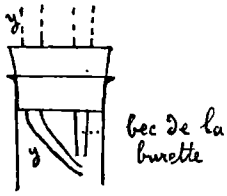
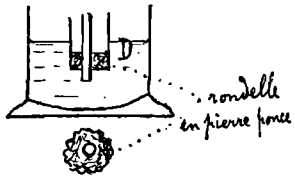

U
L
F2
F1
T
N
P
M
A
E'
W
D
G2
G1
K

fig 1.


bec de la
burette


D
rondelle
en pierre ponce

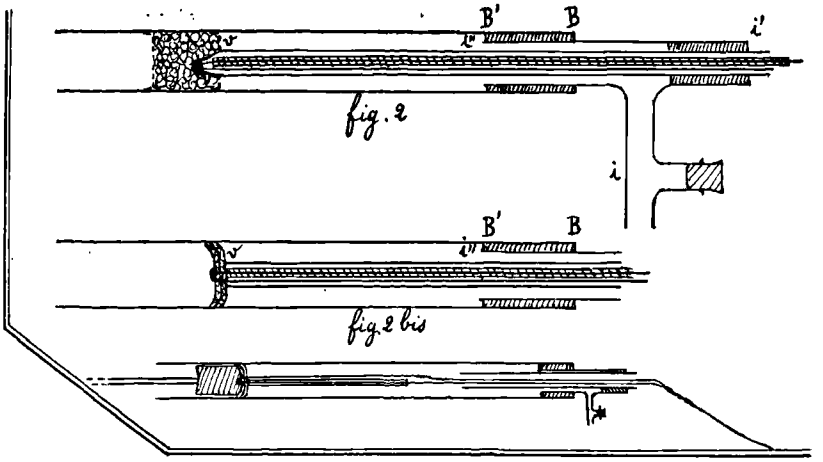


fig. 2

fig. 2 bis

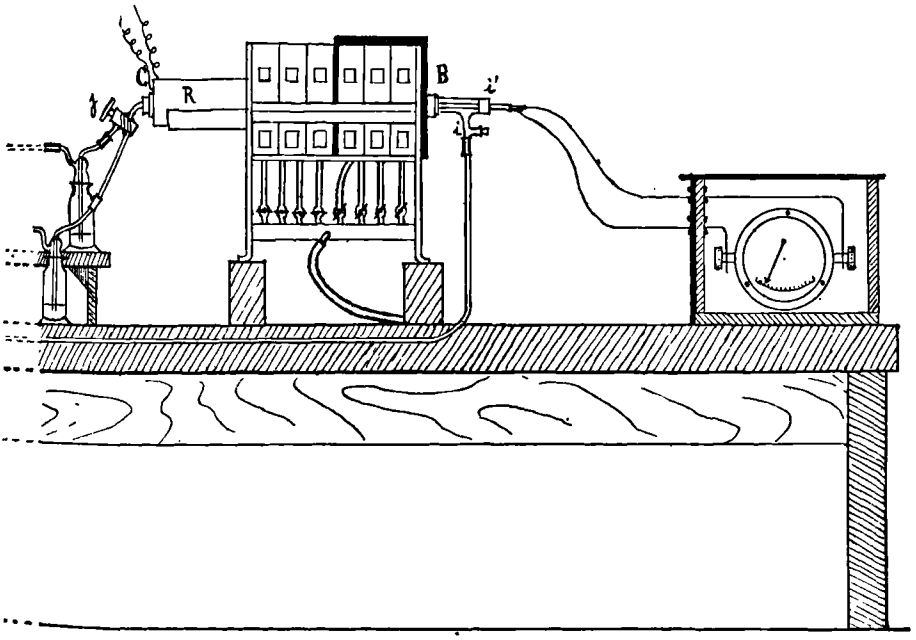


fig 1

on peut prendre pour valeur moyenne du terme considéré

$$V_1 \times \frac{1}{4} \times 0{,}00345$$

ou $$0{,}00086 . V_1.$$

L'importance relative du premier terme est plus grande. Son second facteur, $\frac{M_1 - M_2}{v}$, est constant du fait que, V_1 n'étant pas inférieur à 0 litre 70, la surface libre de l'eau se déplace pendant la mesure dans la partie cylindrique de l'aspirateur; cette surface libre s'abaisse de 6 cm 30 lorsque deux litres d'eau s'écoulent, dégageant d'autant le tube adducteur ; il en résulte pour le gaz dégagé une augmentation de pression voisine de 63 mm en colonne d'eau traduite par une égale diminution de la dénivellation manométrique M. La valeur numérique du rapport précédent est donc

$$\frac{63}{13{,}6 \times 2} = 2{,}31 ;$$

celle de $H - M_2 - F$ s'éloignant peu en moyenne de 700 et le quotient $\frac{1 + \alpha \theta_2}{1 + \alpha \theta_1}$ pouvant être remplacé par 1, le premier terme est sensiblement égal à

$$V_1 \times \frac{2{,}31}{700}$$

ou à $$0{,}00329 \times V_1.$$

On voit que la variation de la pression du gaz dans l'aspirateur a une importance presque quadruple de celle de la variation de sa température.

On pourrait négliger la seconde ; il est plus légitime de la retrancher de la première, conformément à la formule, ce qui ne change pas l'ordre de grandeur de la correction ; on a ainsi :

$$\frac{V_1}{v}\,\frac{K_1-K_2}{K_1} = 0{,}00329\ V_1 - 0{,}00086\ V_1$$

$$= 0{,}00243\ V_1.$$

Le volume v_0 cherché est alors donné par la relation

$$v_0 = \frac{v\,(1 + 0{,}0024\ V_1)}{K_2}$$

Pour rendre la correction minime et le calcul plus rapide, de la connaissance approchée du volume d'eau v on déduit la quantité de solution sulfurique 0,4-normale à mettre au-dessus du trait 10 de la burette pour que V_1 soit voisin de 0 lit. 85 ; cette quantité d'acide titré est égale à $\frac{15 \times 0{,}85}{v}$ cm³ et est comprise entre 5,8 et 9,1 cm³, v variant de 2 lit. 20 à 1 lit. 40. On a ainsi finalement :

$$v_0 = \frac{1{,}002\ v}{K_2}$$

où v doit être diminué de 0 lit. 020, 20 cm³ d'air ayant été chassés du flacon de Durand dans l'aspirateur, sans avoir par conséquent cédé d'ammoniac, lors de l'introduction de 15 cm³ d'acide titré et de 5 cm³ d'eau distillée.

Le poids p_1 de l'ammoniac entraîné par 1 litre d'air mesuré à 0° et sous la pression de 760 mm. de mercure est donc :

$$p_1 = \frac{0,1022}{v_0} \text{gr.} = \frac{0,1022}{1,002} \frac{K_2}{v} \text{ gr.}$$

ou $$p_1 = 0,1020 \frac{K_2}{v} \text{ gr.}$$

nombre à faire intervenir dans le calcul du rendement.

Pour exprimer, comme on a coutume de le faire, le titre en ammoniac par le pourcentage de ce gaz en volume dans le mélange gazeux, plaçons-nous encore dans les mêmes conditions de température et de pression ; 1 litre d'ammoniac pèse alors 0 gr. 771, de sorte que p_1 grammes occupent $\frac{p_1}{0,771}$ litres, ou $1,297\ p_1$ litres ; le volume total correspondant est $1 + 1,297\ p_1$ litres et le pourcentage ou titre cherché est par suite

$$T = \frac{1,297\ p_1}{1 + 1,297\ p_1} \times 100$$

8. Prélèvement des produits formés a partir d'une quantité connue d'ammoniac

Le titre du mélange gazeux étant déterminé, il suffit en principe d'absorber les oxydes d'azote formés à partir de l'ammoniac entraîné par un volume d'air connu ; mais les phénomènes d'oxydation qui se produisent pendant et après la catalyse appauvrissent notablement l'air en oxygène et l'enrichissent plus ou moins en azote ; le volume du gaz dégagé dans l'aspirateur est moindre, dans les mêmes conditions, que celui de l'air initial et il serait difficile de calculer avec quelque précision le second à partir du premier.

Il est bien plus pratique d'opérer de la façon suivante : le régime permanent étant établi, on substitue la série principale de flacons laveurs à la série auxiliaire pendant un intervalle de temps où l'appareil puise l'air à la pression atmosphérique, non plus dans le milieu ambiant, mais dans un récipient A de capacité connue où on le remplace par de l'eau.

Toutes les expériences utilisent 6 litres d'air compris entre un trait x tracé sur le col du récipient un peu trop grand et le niveau où s'arrête l'eau lorsque, par la tubulure inférieure munie d'un robinet, on en fait écouler 6 litres à partir du trait.

Le goulot du flacon A est fermé par un bouchon de caoutchouc que traversent trois tubes : l'un, b, sert à emmener l'air vers l'appareil ; un autre, en forme de T, possède une branche verticale que prolonge un tube de caoutchouc aa' débouchant dans l'atmosphère ; il est d'autre part en relation avec un manomètre très sensible constitué par un tube de verre horizontal faiblement incurvé où un index d'eau de quelques centimètres de longueur a ses extrémités en regard de repères α, α' lorsque l'appareil ne fonctionne pas. Le troisième tube communique avec le robinet de vidange N d'un réservoir à eau, L, de 20 à 25 litres de capacité, par l'intermédiaire d'un raccord en caoutchouc qq' muni d'une pince à vis π ; cette pince permet de régler l'écoulement du liquide de façon à ce que l'index manométrique reste entre les repères α,α' quand l'air est puisé dans le flacon A.

A l'instant où commence l'expérience proprement dite doivent avoir lieu simultanément la manipulation des robinets j et k qui substitue l'une des séries de barboteurs à l'autre, la fermeture du tube aa' amenant l'air extérieur et l'ouverture de la conduite d'eau qq'. L'opération inverse doit être effectuée au moment où la surface libre dans le récipient A arrive au trait x.

Le résultat peut être atteint en laissant à un aide le

soin de manœuvrer en même temps le robinet N et un second robinet alors disposé sur le tube *aa'*, ou, le premier restant ouvert et le second étant supprimé, deux pinces ordinaires placées sur les caoutchoucs *qq'* et *aa'*. En réalité, un dispositif électrique fort simple, P, permet à un seul opérateur d'y parvenir (fig. 4, p. 37) : les deux tubes de caoutchouc *aa'* et *qq'*, parrallèles et rapprochés, passent entre deux prolongements *b* et *b'* d'une planchette B ; une lame métallique *l*, mobile autour d'un axe o et prolongée par un ressort plat R, les sépare et peut écraser l'un ou l'autre à volonté contre le prolongement correspondant : il suffit pour cela de tendre le ressort R dans l'une des positions 1 ou 2 en l'y maintenant à l'aide d'une cheville c. Une butée *d* faisant partie de l'armature d'un électroaimant permet alors de tendre le ressort en sens inverse sans déplacer la pièce métallique *l* ; en appuyant avec le pied sur un contact K situé au-dessous des flacons laveurs, au moment où l'on manœuvre les robinets *j* et *k*, on actionne l'électroaimant, et la lame *l* cesse d'aplatir l'un des tubes pour écraser l'autre.

Soient, au début de l'expérience, θ' et t' les températures indiquées respectivement pour l'air et pour l'eau par deux thermomètres disposés à l'intérieur du récipient A ; F' étant la valeur de la tension maxima de la vapeur d'eau correspondant à t' et H désignant la pression barométrique, le volume d'air employé, ramené aux conditions normales de température et de pression, est donné par la formule

$$U = \frac{6}{(1 + \alpha\,\theta')\,\dfrac{760}{H-F'}} \text{ litres,}$$

F' et H étant exprimés en millimètres de mercure.

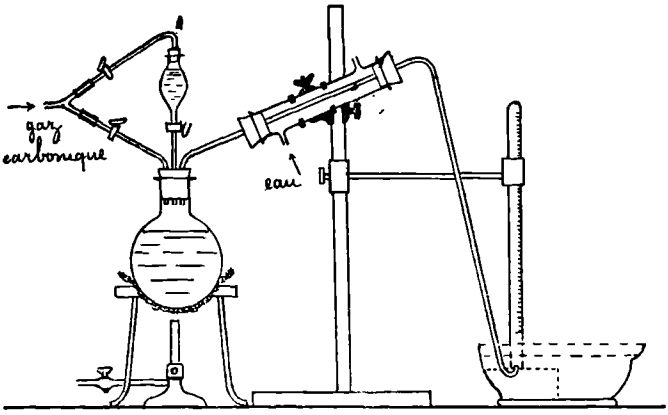


fig. 3

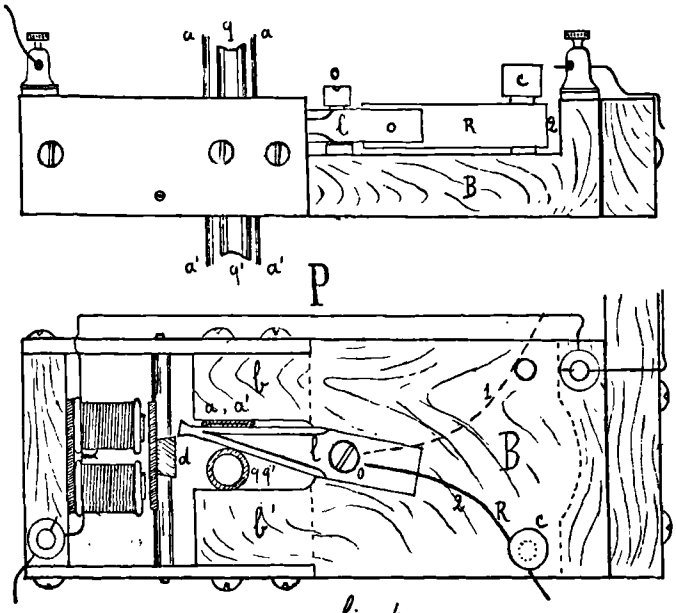


fig. 4

9. Marche d'une expérience

L'appareil fonctionnant en régime permanent à l'aide de l'aspirateur et des barboteurs auxiliaires, le titre en ammoniac et la température du catalyseur étant convenablement réglés, on fait écouler 6 litres d'eau du flacon A à partir du trait x (que le liquide a atteint pendant l'essai précédent) ; en même temps on remplit complètement l'aspirateur principal et presque entièrement le réservoir L. On prépare le dispositif électrique P de manière à écraser la conduite qq' et l'on ouvre le robinet N. La série principale de flacons laveurs étant prête à entrer en service, on tourne un instant le robinet k de façon à y établir une dépression telle que la dénivellation accusée par le manomètre du flacon F_2 soit précisément celle indiquée par le manomètre du flacon F_1, quand deux litres d'eau s'en sont écoulés ; puis on rétablit le régime permanent, on substitue l'aspirateur F_1 à l'aspirateur F_2 en faisant arriver l'eau dans l'éprouvette graduée G_1, et on lit les températures t' et θ' de l'eau et de l'air dans le récipient A.

Lorsque l'éprouvette G_1 contient deux litres d'eau, on appuie avec le pied sur le contact K en tournant les robinets j et k de façon à commencer le prélèvement des produits fournis par la réaction. Pendant toute la durée de l'essai, on maintient l'index liquide entre ses repères α, α' en agissant sur la pince à vis π et l'on s'assure de la constance de l'indication pyrométrique ; dès le début, on dispose l'ajustage z pour l'évacuation de l'eau au dehors et on arme le ressort R en sens inverse.

A l'instant où, dans le récipient A, le niveau du liquide atteint le trait x, on appuie de nouveau sur le contact en ramenant les robinets j et k à leur position primitive, on ferme intérieurement le flacon F_1 qu'on

remplit de suite et l'on procède immédiatement à la détermination exacte du titre en ammoniac.

10. Calcul du rendement

Considérons les volumes dans les conditions normales de température et de pression. La transformation intégrale d'une molécule-gramme d'ammoniac, soit 17 gr. 034, en oxydes d'azote absorbables donnerait lieu, lors du dosage, au dégagement de 22 lit. 40 d'oxyde azotique. Soit u litres le volume de ce dernier gaz fourni par la totalité des produits absorbés au cours d'une expérience où U litres d'air ont été puisés dans le flacon A ; le volume de bioxyde d'azote est $\frac{u}{U}$ litres et le poids d'ammoniac correspondant, p_2, est

$$p_2 = \frac{17{,}034 \times u}{22{,}40 \times U} \text{ gr.},$$

ou

$$p_2 = 0{,}7604 \frac{u}{U} \text{ gr.}$$

La détermination du titre ayant donné p_1 grammes pour le poids d'ammoniac entraîné par 1 litre d'air, le rendement pour 100 a pour valeur

$$R = \frac{p_2}{p_1} \times 100.$$

11. Exemple de détermination d'un rendement

Considérons la première expérience mentionnée

dans la seconde partie du Mémoire. Pendant le régime permanent l'eau s'écoule à raison de 10 litres en 12 minutes 30 secondes, le titre en ammoniac est voisin de 8,7 et le pyromètre indique 418°.

1. *Volume U d'air correspondant aux produits recueillis*

Lectures *Résultats*

$$\theta' = 18°0 \quad (1 + \alpha\,\theta')\,\frac{760}{H\text{-}F'} = 1{,}0938$$

$$t' = 17°4 \qquad F' = 14 \text{ mm } 8$$

$$H = 755 \text{ mm } 5 \qquad U = \frac{6 \text{ lit. } 000}{1{,}0938} = 5 \text{ lit. } 485$$

2. *Titre en ammoniac.*

$$\theta_2 = 13°7 \quad K_2 = (1 + \alpha\,\theta_2)\,\frac{760}{H\text{-}M_2\text{-}F} = 1{,}1458$$

$$t = 13°4 \qquad F = 11 \text{ mm } 4$$

M (eau) = 64 cm 5, M_2 (mercure) = 47 mm 4

$$v = 1 \text{ lit. } 598 - 0 \text{ lit. } 020 = 1 \text{ lit. } 578$$

$$p_1 = 0^{gr}\,1020\,\frac{K_2}{v} = 0^{gr}\,1020\,\frac{1{,}1458}{1{,}578} = 0 \text{ gr } 0741$$

$$T = \frac{1{,}297\,p_1}{1 + 1{,}297\,p_1} \times 100 \qquad = 8{,}76$$

3. *Dosage des produits prélevés.*

Volume d'oxyde azotique : 100 cm³ 1/4

$$\text{Vol. tot.} : 100^{cm^3}\,1/4 \times 4 = 401^{cm^3} \quad u = \frac{0^{lit}\,401}{1{,}0609} = 0 \text{ lit } 378$$

$$t = 11°2 \qquad F = 9 \text{ mm } 9$$

$$H = 755 \text{ mm } 7$$

$$p_2 = 0^{gr}\,7604 \times \frac{u}{U} = 0^{gr}\,7604\,\frac{0{,}378}{5{,}485} = 0 \text{ gr } 0524$$

4. *Rendement pour* 100.

$$R = \frac{0{,}0524}{0{,}0741} \times 100 = 70{,}7$$

(Les produits prélevés ne contiennent pas d'ammoniac).

Résultat : A 418°, pour T = 8,76, R = 70,7 %.

12. Critique du procédé

Plusieurs questions se posent touchant l'exactitude du résultat ainsi déterminé ; les voici dans l'ordre où il y sera répondu :

1° Lors de la mesure du titre, le flacon laveur de Durand ne laisse-t-il pas passer une quantité appréciable d'ammoniac, en particulier pendant le court espace de temps où le liquide est momentanément alcalin, immédiatement après le premier virage ?

2° Une proportion notable d'ammoniac n'est-elle pas décomposée avant la catalyse par le tube de quartz porté au rouge ?

3° Le poids d'ammoniac entraîné par litre d'air ne va-t-il pas en diminuant du fait de l'appauvrissement progressif de la solution ammoniacale et du fait de l'abaissement de température causé par le départ du gaz dissous ? La détermination exacte du titre a lieu, en effet, après l'expérience proprement dite.

4° N'y a-t-il pas lieu de tenir compte des « pertes en queue » dues à l'insuffisance du mode d'absorption ?

5° Le poids d'ammoniac entraîné par litre d'air est-il bien le même pendant l'expérience proprement dite et lors de la détermination du titre ? La vitesse de passage de l'air dans le flacon de Woulf est en réalité un peu plus grande dans le premier cas où, par suite de l'oxydation de l'ammoniac, une même quantité d'eau

écoulée de l'aspirateur F_1 correspond à un volume d'air plus grand pris en tête de l'appareil.

6° Enfin, est-il absolument légitime de rapprocher, pour en déduire le rendement, deux nombres p_1 et p_2 qui résultent de la mesure de deux volumes d'air, l'un aspiré en F_1 et l'autre pris en A à l'autre extrémité de l'appareil ?

Ces diverses questions ont été successivement examinées au cours d'essais préliminaires.

1° L'intervalle annulaire compris entre le tube adducteur et le tube à entonnoir du flacon de Durand étant occupé par une rondelle en pierre ponce sillonnée de rainures, le gaz est suffisamment divisé à son arrivée dans le liquide pour que l'absorption de l'ammoniac soit complète : si l'on intercale à la suite du précédent un second flacon contenant de l'eau distillée, quelques gouttes de méthylrouge et une trace de solution sulfurique juste suffisante pour colorer le liquide en rouge, cette teinte n'est pas modifiée de façon appréciable après plusieurs déterminations de titre portant sur des mélanges à 11 % d'ammoniac environ, la vitesse d'écoulement de l'eau étant 3 V.

2° En titrant le mélange d'air et d'ammoniac alternativement à l'entrée et à la sortie du tube-laboratoire non muni de platine et porté au rouge comme pour une expérience de catalyse, on constate que, si le quartz a une action décomposante sur l'ammoniac, celle-ci n'atteint certainement pas une proportion de ce gaz supérieure à 0,2 % quand la température ne dépasse pas 850°. L'influence du tube dans le cas d'une expérience serait d'ailleurs encore moindre, l'ammoniac rencontrant le platine au début de la région la plus chauffée ; il n'y a par conséquent pas lieu de s'en préoccuper.

3° Les essais relatifs à l'action du quartz porté au rouge ont révélé d'autre part une baisse progressive du titre du mélange gazeux ; mais celle-ci est surtout due

à la diminution de la concentration de la solution ammoniacale.

En effet, pour des titres voisins de 11,5 pour 100 en volume, c'est-à-dire supérieurs à tous ceux qui seront utilisés, le thermomètre fixé dans l'une des tubulures du flacon de Woulf indique que, lorsqu'on établit le régime permanent, la température du liquide décroît d'abord pendant quelques minutes, puis reste constante à moins de un vingtième de degré près pendant une durée égale à celle d'une expérience ; il y a d'autre part concordance entre les résultats obtenus par détermination directe de la baisse du titre en ammoniac et ceux que fournit un calcul approché basé sur la variation du titre en fonction de la concentration de la solution.

Les aspirateurs F_1 et F_2 étant utilisés alternativement de façon à entretenir un long passage d'air au débit 2V dans 1125 gr. de solution ammoniacale à la concentration initiale 12,05 %, des mesures de p_1 effectuées de temps en temps ont conduit aux résultats consignés dans le tableau ci-après ; le volume d'air aspiré n'a été compté qu'à partir de la première mesure ; celle-ci n'a été faite qu'après écoulement de 10 litres d'eau et la température qui était alors 13°1 dans le flacon de Woulf a été maintenue aussi invariable que possible à l'aide du bain d'eau extérieur.

Volume d'air aspiré (litres à 0°, 760 m/m)	p_1	Valeur moyenne de p_1 entre deux déterminations consécutives	DIMINUTION de p_1 par le passage de 1 litre d'air en valeur absolue	DIMINUTION de p_1 par le passage de 1 litre d'air en valeur relative et pour 100	DIMINUTION de p_1 par le passage de 4 lit. 3 d'air en valeur relative et pour 100
litres	10^{-6} gr.	10^{-6} gr.	10^{-6} gr.		
0	809				
		790	82	0,104	0,45
45,2	772				
		755	72	0.095	0,41
91,0	739				
		723	66	0,091	0,39
139,5	707				
		689	62	0,090	0,39
196	672				
		657	55	0,084	0,36
251	642				
		628	50	0,080	0,34
305	615				

Or on fait intervenir dans le calcul du rendement la valeur moyenne que possède le titre pendant sa propre détermination et non pendant l'expérience proprement dite. Entre les milieux de ces deux opérations, le flacon de Woulf est traversé par un volume d'air qui, ramené aux conditions normales de température et de pression, comprend à peu près 2 litres 75 pour le prélèvement des produits de la réaction, 0 litre 75 avant la mesure de p_1 et 0 lit. 60 à 1 lit. 00 ou en moyenne 0 lit. 80 pour celle-ci, soit au total approximativement 4 lit. 30. Les diminutions relatives de p_1 à faire entrer en ligne de compte sont donc celles qui sont inscrites à droite dans le tableau précédent.

D'autre part, les nombres suivants ont été obtenus en cherchant à relier le titre à la concentration c de la solution ammoniacale (à l'aide de l'appareil lui-même) :

	t (température de la solution)	p_1	T
c_1 = 8,93 %	14°8	0 gr 0589	7,10
	19°3	0 gr 0772	9,11
c_2 = 11,26 %	14°1	0 gr 0791	9,31
	18°5	0 gr 1008	11,56

On peut avec une approximation suffisante considérer p_1 comme étant fonction linéaire de la température pour une concentration donnée ; on a alors en interpolant

c_1 = 8,93; à t = 14°8	p_1 = 0 gr 0589
à t = 18°	p_1 = 0 gr 0740
c_2 = 11,26; à t = 14°8	p_1 = 0 gr 0826
à t = 18°5	p_1 = 0 gr 1008

La quantité p_1 subit donc, quand la concentration s'abaisse de 11,26 à 8,93 pour 100, c'est-à-dire de 2,33 pour 100, une diminution égale à

0 gr 0826 — 0 gr 0589 = 0 gr 0237 à 14°8
0 gr 1008 — 0 gr 0740 = 0 gr 0268 à 18°5

et l'on a pour sa diminution moyenne par le passage de 4 lit. 30 d'air qui, entraînant $p_1 \times 4{,}30$ gr. d'ammoniac, abaissent la concentration de $\frac{p_1 \times 4{,}30}{1125} \times 100$:

$$\frac{0 \text{ gr } 0237}{2{,}33} \times \frac{p_1 \times 4{,}30}{1125} \times 100 = 0 \text{ gr } 0039 \times p_1 \quad \text{à } 14°8,$$

$$\frac{0 \text{ gr } 0268}{2{,}33} \times \frac{p_1 \times 4{,}30}{1125} \times 100 = 0 \text{ gr } 0044 \times p_1 \quad \text{à } 18°5,$$

ou, en valeur relative et pour 100 :

0,39 % à 14°8,
0,44 % à 18°5.

L'accord entre ces résultats et ceux fournis par la détermination directe de la baisse du titre est très sa-

tisfaisant et permet de considérer comme allant à peu près de 0,35 à 0,45 pour 100 la majoration à faire subir, avant le calcul du rendement, à la valeur trouvée pour p_1.

4° Nous avons vu (p. 22) que la perte en azote oxydé peut être ramenée entre les limites 0,25 et 0,45 pour 100 par l'emploi d'un dispositif d'absorption approprié ; ceci permet de supprimer à la fois deux corrections, variables sans doute, mais toujours de même sens : elles affectent presque de la même façon le numérateur et le dénominateur de l'expression du rendement et n'influent guère sur la valeur de celui-ci, leur différence qui intervient seule étant négligeable.

Pour déterminer par tâtonnement la concentration à donner à la solution alcaline absorbante ainsi que le nombre et le volume des barboteurs à employer, diverses expériences ont été faites en variant la température et le titre et recueillant les gaz aspirés dans un flacon où un vide partiel était réalisé au préalable.

Le flacon F_3 (fig. 5, p. 47), substitué à l'aspirateur F_1, avait un volume de 16 lit. 570 et était muni d'un bouchon de liège traversé de deux tubes : un tube *h* portant un robinet *r* et mettant F_3 en communication soit avec une trompe à eau soit avec la série principale de flacons laveurs, et un tube *m* deux fois recourbé à angle droit, servant à constituer manomètre à mercure.

La dépression diminuait au cours de chaque expérience de 35 à 5 cm. de mercure, de sorte que le volume de gaz aspiré, la température étant voisine de 21°, était approximativement dans les conditions normales de température et de pression

$$\frac{16 \text{ lit. } 570 \times 30}{1{,}077 \times 76} = 6 \text{ lit. } 07.$$

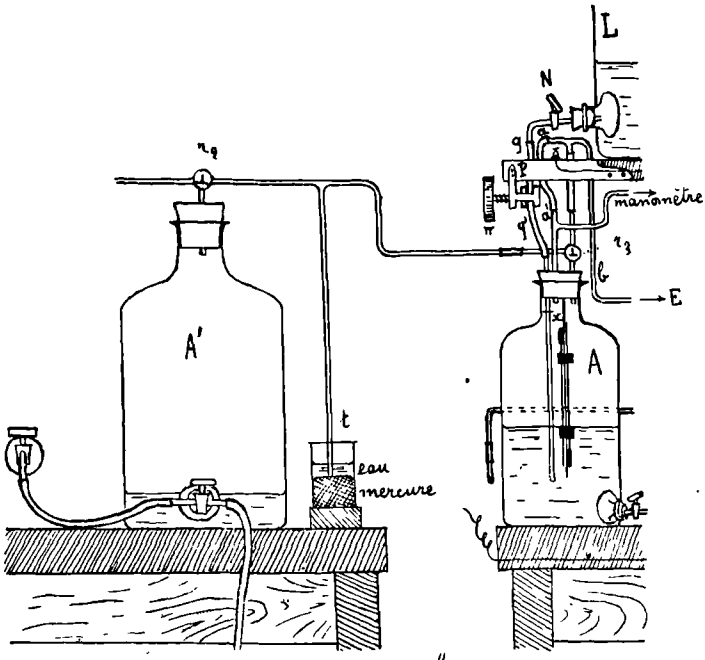

L
N
g
P
manomètre
r_3
b
E
A'
A
t
eau
mercure

fig. 6

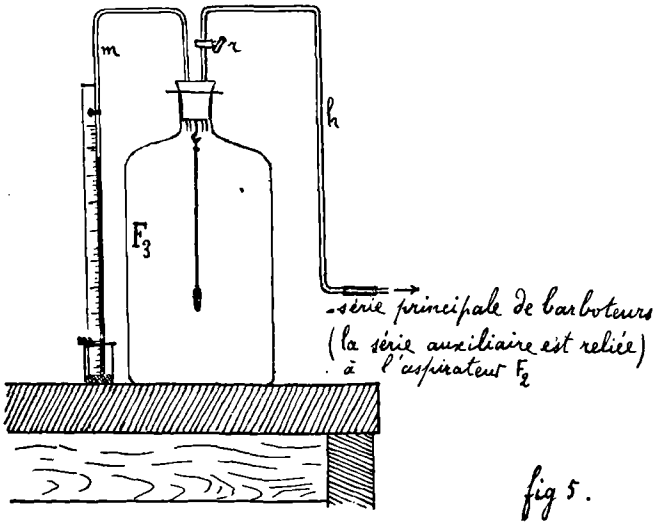

m
r
h
F_3
série principale de barboteurs
(la série auxiliaire est reliée)
à l'aspirateur F_2

fig 5.

Le robinet *r* était ouvert progressivement de façon à faire baisser le niveau du mercure dans le manomètre *m* de 5 cm. en 150, 75 ou 50 secondes, c'est-à-dire de façon à réaliser un débit gazeux s'écartant peu de V, 2V ou 3V. La dépression restante était utilisée pour introduire dans le flacon F_3 un peu d'eau oxygénée diluée et préalablement neutralisée, et l'on déterminait l'acidité de ce liquide après absorption complète des oxydes d'azote recueillis ; les produits prélevés dans les barboteurs étaient dosés d'autre part. Les deux nombres obtenus étaient transformés en « ammoniac équivalent » et le produit par 100 du quotient du premier résultat par la somme des deux donnait la « perte en queue » en valeur relative et pour 100.

5° Les faibles variations de la vitesse de passage de l'air dans le flacon de Woulf ne modifient pas le poids p_1 d'ammoniac entraîné par litre d'air, car les titres des mélanges gazeux fournis successivement par une même solution ammoniacale pour les débits très différents V, 3V, 2V, 3V et V sont sensiblement égaux si l'on tient compte de l'appauvrissement progressif de cette solution.

6° Pour répondre à la dernière question, il suffit d'opérer comme pour une expérience de catalyse en faisant passer le mélange gazeux dans la bifurcation où se trouve le flacon laveur de Durand et de comparer le volume de l'air recueilli dans l'aspirateur au volume de l'air pris dans le récipient. Cette opération, qui constitue pour l'appareil une véritable manipulation de contrôle, a été en réalité effectuée chaque fois que celui-ci a subi une modification importante. Les résultats obtenus ont rarement différé de plus de $\frac{1}{400}$.

Exemples —	Volume d'air aspiré en F_1 (0°,760 mm)	Volume d'air pris en A (0°,760 mm)
1°	5 lit. 514	5 lit. 501
2°	5 lit. 395	5 lit. 401

L'expérience doit évidemment être précédée de la vérification des nombreux joints que comporte le dispositif ; les caoutchoucc *aa'* et *a''* étant pincés de façon à empêcher l'accès de l'air en tête de l'appareil, on ouvre le robinet de l'aspirateur F_1 : l'eau doit cesser complètement de s'écouler quand la dénivellation manométrique M a atteint une certaine valeur et aucune bulle d'air ne doit plus se dégager par l'orifice *n*.

En l'absence de fuites, on parvient avec un peu d'habitude à ne pas dépasser 0,3 pour 100 comme écart entre deux rendements déterminés consécutivement à la même température et pour un même titre, si le platine et le gaz ammoniac employés sont purs.

DEUXIEME PARTIE

Etude de l'oxydation catalytique du gaz ammoniac pur.

Cette étude a été faite en utilisant successivement comme catalyseurs :

1° Des feuilles de platine de $0^{mm}01$ d'épaisseur, découpées en bandelettes de 0 cm 33 sur 12 cm, puis froissées en petites boulettes de 7^{mm} de diamètre moyen

2° Un tampon bien régulier de fil de platine de $0^{mm}02$ de diamètre qui, pour un même poids, possède la même surface que les feuilles précédentes ;

3° Un catalyseur multitubulaire, du type Ostwald, formé d'une bande de « carton ondulé » en feuilles de platine de $0^{mm}01$ d'épaisseur et 2 cm de largeur enroulée sur elle-même en spirale ;

4° Un tamis formé par la superposition de 3 toiles de platine ayant 400 mailles au centimètre carré et formées d'un fil de $0^{mm}05$ de diamètre.

5° Un tamis formé de 5 toiles analogues aux précédentes ;

6° Une couche de grains de sulfate de magnésie anhydre platiné superficiellement, de 2^{mm} à $2^{mm}5$ de diamètre moyen, analogues à ceux qu'on emploie pour la synthèse de l'anhydride sulfurique par le procédé Grillo-Schrœder.

Dans les cinq premiers cas, après avoir reçu sa forme finale, le catalyseur a été longuement traité par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide nitrique bouillant

afin d'éliminer toute souillure due au travail ou à la manipulation du métal.

Les tableaux résumant les séries d'essais donnent, pour chaque catalyseur et pour chaque vitesse de passage des gaz, la température *t*, le titre T en ammoniac (pourcentage en volume dans le mélange gazeux), le rendement R en azote oxydé et, quand il y a lieu, la proportion d'ammoniac non transformé. Les graphiques correspondants ont été obtenus en portant en ordonnées les valeurs de *t*, en abcisses celles de T et en donnant aux courbes d'égal rendement leur allure la plus probable.

Les nombres utilisés pour T, calculés pour la température 0°, sont tous trop petits de $\frac{1}{250}$ en valeur relative d'après ce qui a été dit page 46 ; ceci ne présente pas le moindre inconvénient puisqu'il s'agit de proportions en volume d'un gaz dont la densité relative par rapport à l'air varie de 1,4 pour 100 environ entre 0° et 20°. L'écart en question n'a d'ailleurs pas à être considéré pour le calcul du rendement.

La température d'amorçage de la réaction a été déterminée dans divers cas en chauffant très lentement le tube-laboratoire pendant le passage du mélange gazeux et notant l'indication pyrométrique pour laquelle se produisait tout-à-coup un rapide déplacement de l'aiguille.

1. Catalyseur formé de boulettes de platine froissé

Pour empêcher leur écroulement au cours des essais les boulettes sont légèrement serrées entre deux dis-

ques découpés dans la même feuille de platine de 0^{mm} 01 d'épaisseur.

Chaque disque a un diamètre un peu trop grand et est percé de nombreux trous ; pour l'amener dans la position voulue, on lui fait coiffer un bouchon cylindrique, propre et parfaitement lisse, fixé à l'extrémité d'une tige de verre et entrant à frottement doux dans le tube-laboratoire.

Pour la mise en place du disque avant dont le centre est entaillé en forme de croix, la partie antérieure du bouchon qui le porte est creusée suivant son axe d'un trou de 0 cm 5 de profondeur où vient s'enfoncer l'extrémité fermée et conique de la gaîne extérieure du couple thermoélectrique ; la lame métallique se trouve ainsi solidement fixée dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes de quartz et cette disposition permet de prendre la température dans la région la plus utile du catalyseur.

Pendant l'introduction des boulettes, le tube-laboratoire est tenu verticalement pour que leur répartition se fasse régulièrement ; après les avoir immobilisées à l'aide du second disque, on s'assure, en profitant de la translucidité du tube, que le serrage n'a pas modifié la position du premier.

1re *série d'expériences.*

Poids du métal : 3 gr. 9 ; surface : 370 cm^2.
Section du tube : 2 cm^2 25.
Longueur du tampon de platine : 2 cm 4.
Débit gazeux : 2V = 10 litres en 12 min. 30 sec.

Les premiers résultats, obtenus à l'aide de mélanges d'air et d'ammoniac (tableau 1*a*), ont permis de tracer le réseau des courbes d'égal rendement (graphique 1*a*) ; puis, au cours d'autres essais (tableaux 1*b*, 1*c* et 1*d*), l'air a été enrichi pour certaines expériences soit en azote, soit en oxygène et les résultats trouvés ont été indiqués sur le graphique précédent par

des nombres surmontés ou soulignés de traits simples, doubles ou triples correspondant aux diffrentes teneurs en oxygène.

Les conventions suivantes ont été adoptées pour plus de simplicité :

Augmentation du taux d'oxygène (par rapport à l'air)	Désignation du mélange	Mode d'indication du rendement sur le graphique
+ 50 %	O_2	$\overline{\overline{\overline{R}}}$
+ 20	O_1	$\overline{\overline{R}}$
0	A	R
— 10	N_1	$\underline{R}$
— 20	N_2	$\underline{\underline{R}}$
— 25	$N_{2,5}$	$\underline{\underline{\underline{R}}}$

Chaque mélange gazeux est préparé dans un flacon A′ tubulé latéralement, de 20 litres de capacité environ, portant deux robinets à trois voies (fig. 6, p. 47) : l'un, r_1, est utilisé pour l'arrivée ou l'écoulement de l'eau par la tubulure, l'autre, r_2, pour l'introduction ou le départ des gaz.

Quelques modifications faites en tête de l'appareil rendent possible l'emploi du mélange pendant l'établissement du régime permanent, puis pendant l'expérience proprement dite : de l'éprouvette desséchante E au récipient A, le tube abducteur *b* comprend un tube en T permettant d'y faire déboucher le tuyau de caoutchouc *a′a* qui n'est plus ouvert à l'air libre, une partie en caoutchouc passant dans la pince électrique P et un robinet à trois voies r_3 ; la branche latérale de celui-ci est reliée au robinet r_2 par l'intermédiaire d'un tube en T formant soupape à eau ; elle est initialement fermée pendant que le récipient A′,d'abord plein d'eau, est en relation avec une bombe débitant de l'azote ou de l'oxygène qui sort par le tube *t*. On fait écouler de A′ un volume d'eau égal au volume de gaz à intro-

duire et, les bulles continuant à s'échapper par *t*, on ferme la bombe, puis on dégage un instant presque entièrement l'extrémité du tube *t* pour mettre le gaz à la pression atmosphérique. La bombe étant enlevée et l'écoulement de l'eau étant recommencé de suite, on fait entrer par aspiration dans le flacon A′ le volume d'air voulu ; on laisse la pression atmosphérique se rétablir et on ferme le robinet r_2.

Après avoir rendu le mélange gazeux homogène par agitation en présence du liquide restant (dont la quantité est très petite dans chaque cas) et armé le dispositif électrique P de façon à obturer simultanément la conduite d'eau *qq′* et le tube abducteur *aa′*, on dispose les robinets r_2 et r_3 de façon à n'établir la communication qu'entre les récipients A et A′, on fait arriver de l'eau dans A′, on en retire comme d'habitude 6 litres de A, puis l'on cesse l'introduction d'eau dans A′. On tourne r_2 et r_3 de façon à isoler dans les deux flacons le mélange gazeux auquel on a fait reprendre la pression extérieure. On met alors l'appareil en marche en employant l'air comme oxydant et l'on corrige le titre en ammoniac s'il y a lieu ; puis avant de procéder à l'expérience proprement dite on parfait le réglage de la température du catalyseur à l'aide du mélange du récipient A′ où l'on fait monter l'eau, l'accès de l'air étant supprimé en r_2 et l'extrémité du tube *t* plongeant à peine.

A. *Mélanges d'air et d'ammoniac.*

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

TABLEAU 1*a*

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
418°	8,76	70,7	535°	8,18	88,0
413	7,88	71,6	720	10,85	88,3
420	7,35	73,5	761	5,62	89,0

515°	6,57	80,3	735°	8,10	91,0
625	5,55	80,9	767	6,38	91,4
861	8,94	84,1	630	9,06	91,7
840	8,14	85,7	735	9,24	92,3
525	9,10	85,8	672	6,97	93,2
830	7,70	85,9	735	7,43	93,8
525	7,43	86,0	677	8,68	94,0
825	7,99	86,5	640	7,43	97,5
648	6,57	87,8	630	8,12	99,7

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

L'amorçage de la réaction se fait à 170°.

B. *Mélanges d'air, appauvri ou enrichi en oxygène, et d'ammoniac.*

De même que précédemment, on ne retrouve pas d'ammoniac ayant échappé à l'oxydation.

TABLEAU 1b (Mélange oxydant $N_{2,5}$)

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
525°	7,19	79,5	677°	6,95	87,1
546	8,68	81,9	682	7,73	87,7
656	5,86	82,6	714	10.00	87,8
598	7,68	82,9	690	7,56	88,7
761	7,48	84,6	698	8,92	90,2
761	5,91	85,5			

Dans les tableaux 1*c* et 1*d* sont relatées des expériences effectuées dans l'ordre où elles se suivent dans une même colonne de façon à éviter toute erreur systématique.

TABLEAU 1c

Mélange oxydant.	t	T	R pour 100
N_1	551°	8,24	88,25
A	546	8,04	90,9
O_1	555	8,73	88,6

N_1	686	9,10	92,0
A	682	9,38	94,5
O_1	686	9,41	96,4
N_1	743	7,49	90,0
A	751	7,67	90,1
O_1	730	7,49	92,1

TABLEAU 1d

Mélange oxydant	t	T	R	t	T	R
N_2	704°	10,14	88,3	740°	8,18	89,7
A	702	10,13	88,4	742	8,58	90,5
O_1	693	10,23	92,7	744	8,51	91,1
N_2	698	10,18	86,0	743	8,54	89,0
O_2	674	10,15	91,4	737	8,17	90,0

2e *série d'expériences.*

Cette série d'essais est relative uniquement aux mélanges d'air et d'ammoniac ; elle ne comprend qu'un petit nombre de déterminations effectuées entre des limites peu étendues de titre et de température en vue de l'étude du rôle des impuretés gazeuses (3e Partie) ; il y a néanmoins intérêt à la mentionner ici, car elle se rapporte aux valeurs les plus élevées du rendement fournies par un poids de boulettes de platine moitié moindre que ci-dessus.

Ctte série d'expériences est la seule de la 2e Partie qui n'ait pas été faite avec le tube-laboratoire employé précédemment. Les résultats sont consignés dans le tableau 1*e* et représentés par le graphique 1*e*.

Poids de métal : 1 gr. 95.

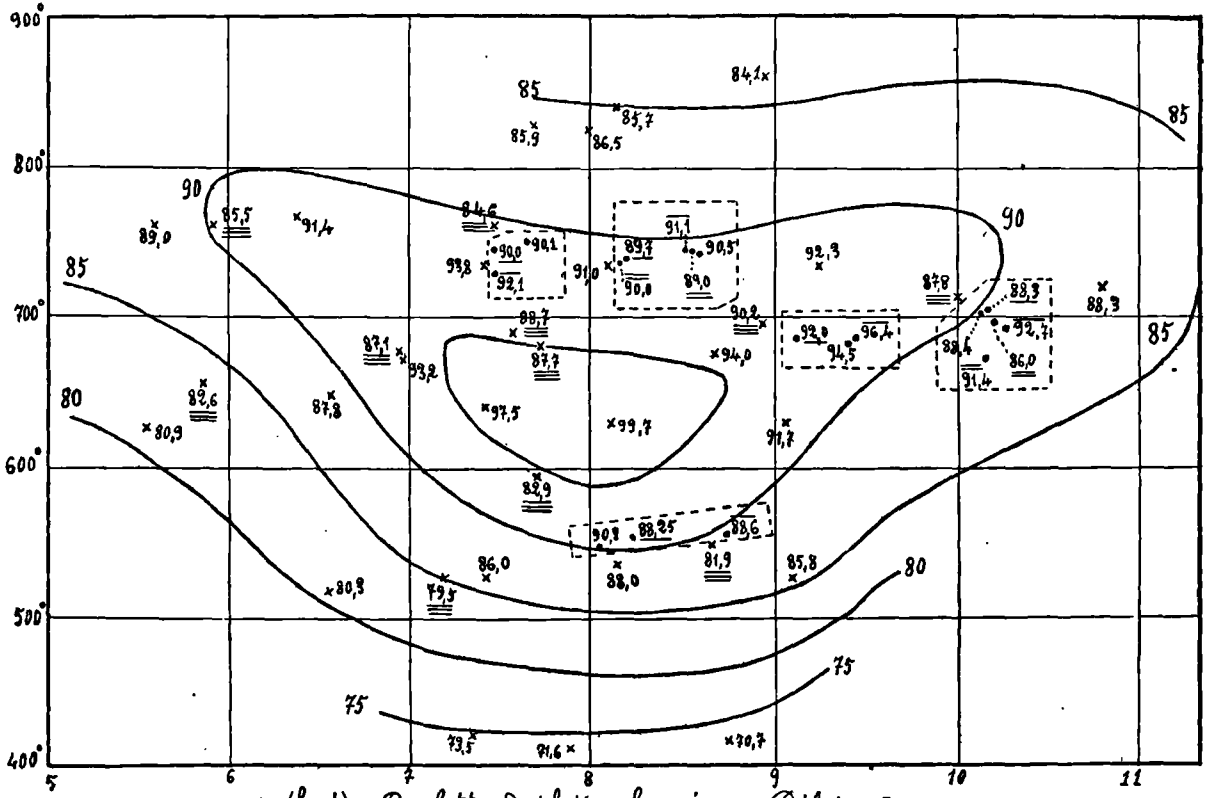
Section du tube de quartz : 2 cm² 50.

Longueur du tampon de platine : 1 cm 5.

Débit gazeux : 2 V

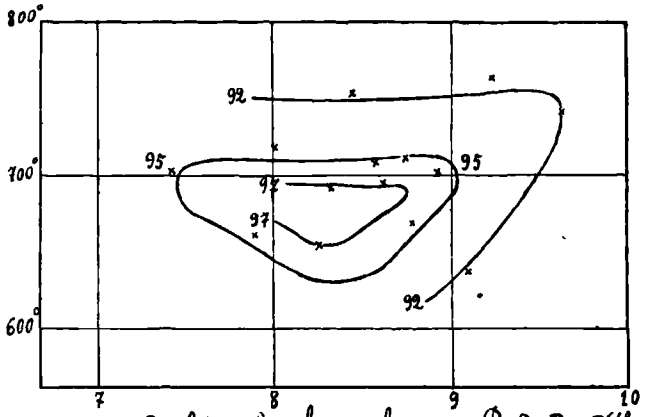
TABLEAU 1e

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
764°	9,23	91,7	709°	8,59	95,3
755	8,44	91,8	701	8,93	95,4



1 a(bcd).- Boulettes de platine froissé - Débit 2V.-

638°	9,10	91,8	660°	7,91	95.5
741	9,62	92,0	668	8,78	96,4
719	8,01	93,6	696	8,63	96,8
703	7,46	94,9	655	8,26	97,0
710	8,75	95,1	692	8,32	97,1



1e.- Boulettes de platine frosse - Poids $\frac{P}{2}$ - Débit 2V

2. Catalyseur formé d'un tampon de fil de platine de 0mm02 de diamètre

Le tampon a reçu au préalable la forme d'une cylindre de diamètre un peu trop grand et une cavité profonde de 0 cm 5 a été ménagée dans sa partie antérieure pour le logement de l'extrémité fermée de la gaîne du couple thermoélectrique. Il est introduit, en forçant un peu, dans le tube de quartz de 2 cm² 25 de de section.

1re *série d'expériences* (Tableau et graphique 2a).
Poids de métal : 5 gr.
Longueur du tampon de platine : 7 cm 8.
Débit gazeux : V.

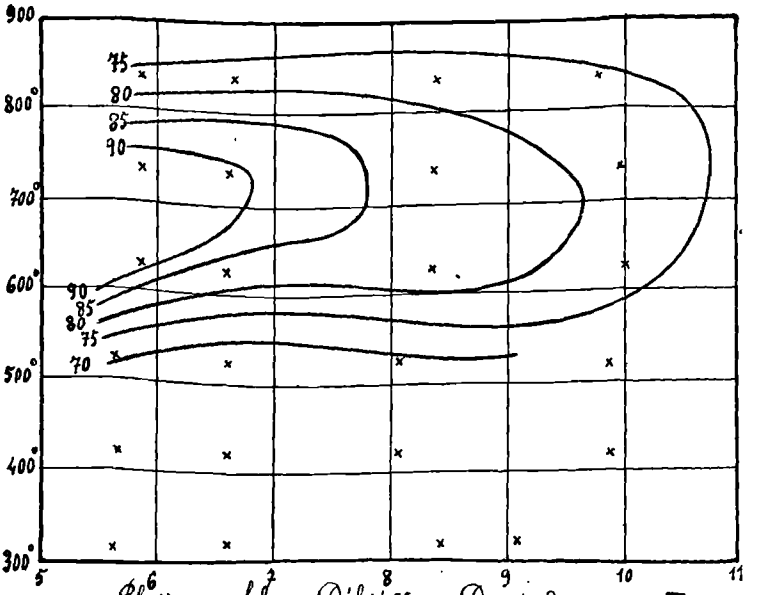
TABLEAU 2a

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
320°	5,61	3,9	320°	8,41	4,8
420	5,63	34,7	420	8,05	39,8
525	5,63	71,0	525	8,05	69,1
630	5,82	92,0	630	8,35	82,5
735	5,87	100,0	735	8,35	82,0
835	5,67	77,3	835	8,38	77,0
320	6,60	13,4	320	9,04	5,1
420	6,60	37,0	420	9,86	30,1
525	6,60	64,3	520	9,86	56,5
630	6,60	83,2	630	10,00	77,7
735	6,60	90,8	735	9,94	79,6
835	6,67	79,3	835	9,79	75,8

La réaction s'amorce à 240°.

Le passage de gaz ammoniac inaltéré n'a été constaté que dans les expériences faites à 320° ; on a trouvé cette température :

54,2 % d'ammoniac pour le titre 5,61
63,1 — — — 8,41
59,1 — — — 9,04



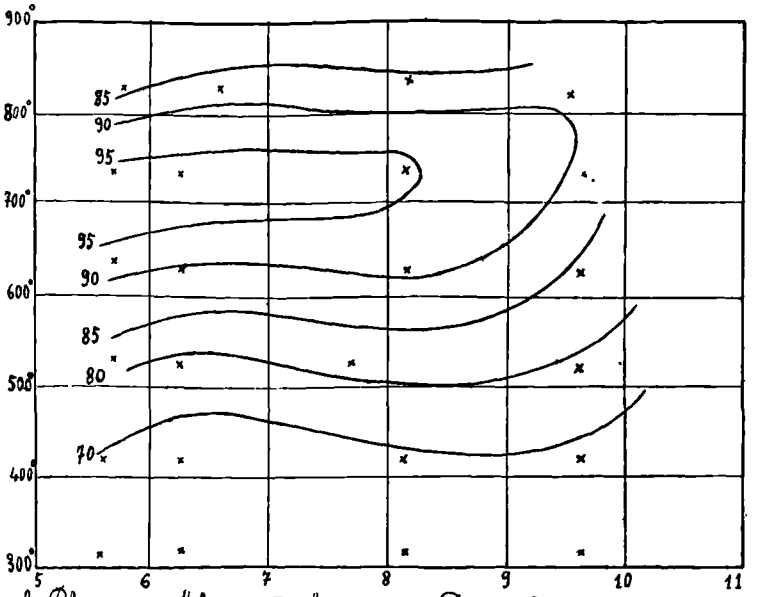
2a.- Platine en fil - Débit V - Durée de contact T.

2e *série d'expériences* (Tabeau et graphique 2*b*).

Le catalyseur est le même que précédemment, mais le débit gazeux est 2V.

TABLEAU 2b

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
315°	5,59	41,1	320°	8,15	39,6
420	5,59	68,3	420	8,15	65,5
530	5,69	82,9	530	7,70	81,4
635	5,69	94,0	630	8,15	91,7
735	5,69	97,8	735	8,13	96,0
830	5,76	83,8	835	8,17	86,4
325	6,25	36,1	315	9,63	41,3
420	6,25	62,5	420	9,63	65,6
525	6,25	78,4	525	9,63	78,9
630	6,25	87,1	630	9,63	84,9
735	6,25	96,7	735	9,63	89,8
830	6,60	89,4	824	9,52	89,3



2b.-Platine en fil - Débit 2V - Durée de contact T/2

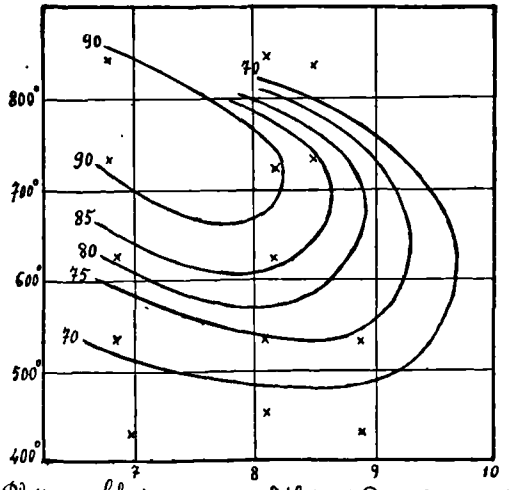
La diminution de la durée de contact étant généralement considérée comme améliorant le rendement, on a réduit le tampon de fil de platine au tiers de sa longueur initiale, sans modifier le tassage, et opéré successivement aux vitesses 2V et 3V (3e et 4e séries d'expériences).

3e *série d'expériences* (Tableau et graphique 2c).

Poids de métal : 1 gr. 66.
Longueur du tampon : 2 cm. 6
Débit gazeux : 2 V.

TABLEAU 2c

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
430°	6,97	55,2	630°	8,14	85,5
535	6,83	72,8	725	8,15	91,3
630	6,83	83,3	845	8,10	64,3
735	6,78	92,9	430	8,90	48,7
840	6,79	92,4	535	8,90	75,4
450	8,11	62,7	735	8,50	86,5
535	8,10	73,9	835	8,50	60,8



2c.- Platine en fil, tampon court, débit 2V.- Durée de contact T/6.

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

4e *série d'expériences.* (Tableau et graphique 2*d*).

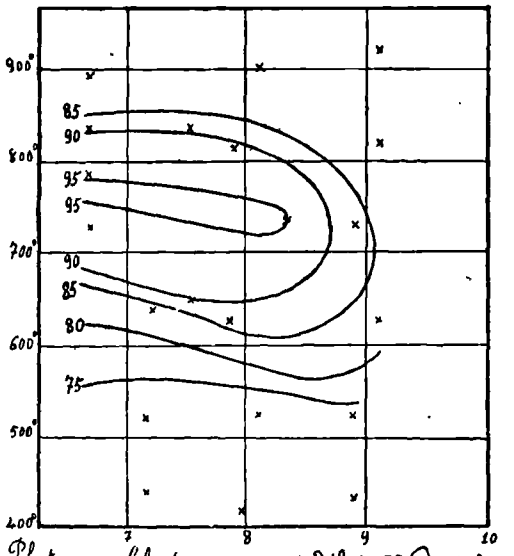
Même catalyseur que pour la 3e série.

Débit gazeux : 3 V.

TABLEAU 2d

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
445°	7,16	51,4	735°	8,37	95,0
525	7,16	61,8	815	7,91	91,1
640	7,21	84,4	840	7,53	88,4
735	6,71	93,9	903	8,12	9,5
790	6,69	94,7	432	8,90	53,5
835	6,71	88,8	525	8,90	69,2
898	6,71	18,5	630	9,10	83,3
420	7,98	37,2	735	8,90	87,0
525	8,12	56,4	820	9,13	67,5
630	7,88	87,0	924	9,13	7,0
650	7,56	90,0			

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.



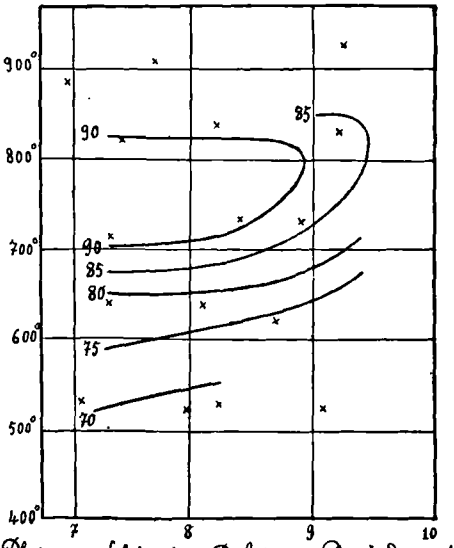
2d - Platine en fil tampon court, débit 3V. Durée de contact T/10.

5e *série d'expériences* (Tableau et graphique 2 *e*).

Le tampon court est enfin tassé aussi régulièrement que possible, de façon à ne plus occuper qu'une longueur de 1 cm. 5 dans le tube. Dans ces conditions il est toujours passé une petite quantité d'ammoniac non transformé.

TABLEAU 2e (Débit gazeux : 2v).

t	T	R	Ammoniac inaltéré	t	T	R	Ammoniac inaltéré
		pr 100	pour 100			pr 100	pour 100
532°	7.06	71,8		735°	8,38	92,2	1,1 env.
637	7,30	79,0	0,1	835	8,18	78,3	
715	7,31	92,5	env.	908	7,69	11,1	0,4
820	7,40	90,2		525	9.07	41,4	
885	6,94	13,5	0,5	620	8,71	74,8	1,3
525	7,95	52,5		735	8,89	86,8	
530	8,26	59,6	1,1	830	9,21	88,0	
640	8,10	78,4	env.	925	9,23	16,6	0,7



2e. - Platine en fil tassé. - Débit 2V. - Durée de contact T/11.

3. Catalyseur multitubulaire en lames plissées de $0^{mm}01$ d'épaisseur

(Tableau et graphique 3).

Une feuille de platine de même épaisseur constitue la surface latérale du catalyseur qui présente ainsi la forme d'un cylindre de 2 cm. de hauteur, comme dans le dispositif industriel d'Ostwald.

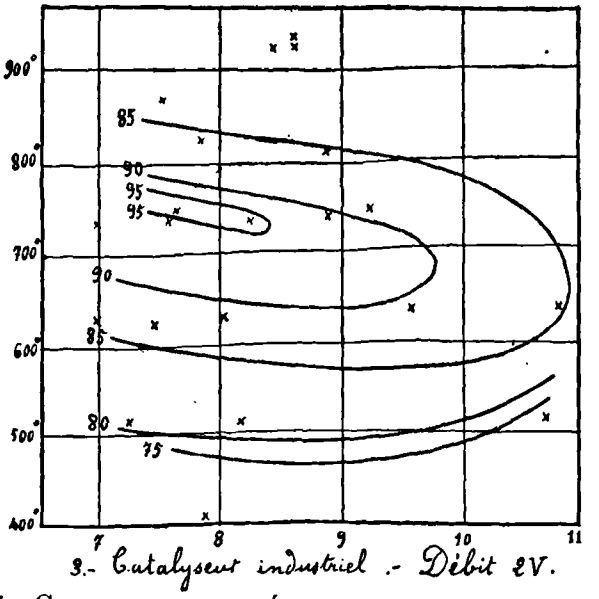
Poids par cm^2 de section : 1 gr. 5 environ.

Surface totale : 380 cm^2.

Débit gazeux . 2 V.

Tableau 3

t	T	R	Ammoniac inaltéré	t	T	R	Ammoniac inaltéré
		pr 100	pr 100			pr 100	pr 100
517°	7,24	81,5	0,3	825°	7,84	87,3	0
630	6,97	87,0	0	925	8,44	4,4	0
625	7,43	87,5	0	517	10,70	73,3	»
738	7,55	92,5	0	640	10,81	85,5	3,2
735	6,98	93,6	0	632	9,57	88,8	2,8
870	7,51	15,4	0	740	8.88	91,5	0,7
410	7,88	42,6	1,1	752	9,22	88,7	0,2
517	8,17	82,2	0,6	810	8,85	85,6	0,2
630	8,02	87,8	0	925	8,62	6,5	0
735	8,24	95,7	0	935	8,61	5,2	0
748	7,62	96,3	0				



4. Catalyseur formé par la superposition de 3 toiles de platine

Le catalyseur est formé par l'accolement de trois toiles de fils fins de platine de 0^{mm} 05 de diamètre, ayant 400 mailles au cm^2, tendues transversalement dans le tube-laboratoire. La mise en place de cette sorte de tamis, dont l'épaisseur est d'environ 1 millimètre et dont le diamètre est un peu supérieur à celui du tube est effectuée de la façon suivante : les deux fils de la pince thermoélectrique sont glissés à peu de distance l'un de l'autre à travers la partie centrale de l'empilement qui est alors maintenu en contact immédiat avec leur soudure et cousu en plusieurs points à l'aide de fils de platine de même provenance que les toiles (fig. 2 *bis*, p. 31). Dans la gaîne extérieure du couple, ouverte cette fois à l'intérieur du tube de quartz, on fait passer un long fil de platine que l'on attache aux fils de la pince préalablement séparés par la gaîne intérieure ; puis les bords des toiles sont ra-

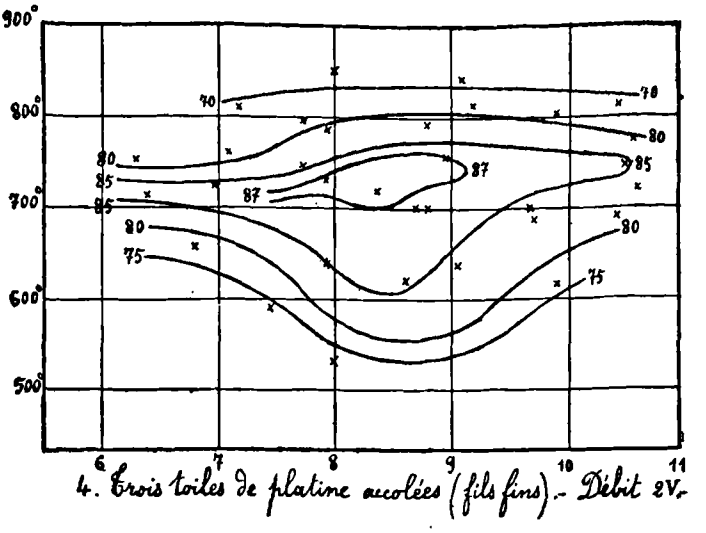
battus sur un bouchon muni d'une tige de verre qui permet de pousser le catalyseur, légèrement tiré d'autre part vers l'avant, jusqu'à ce qu'il vienne buter contre la gaîne fixe du couple. Enfin, celle-ci est obturée à l'autre bout avec de la cire à cacheter qui rend ce montage rigide et empêche la communication du tube-laboratoire avec l'extérieur.

TABLEAU 4 (Débit : 2V)

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
850°	8,00	23,5	747°	7,72	82,8
842	9,07	58,9	795	8,80	83,0
530	8,00	67,6	688	9,68	83,7
810	7,18	71,7	700	9,67	84,4
590	7,46	73,2	721	10,58	84,7
798	7,74	75,8	635	9,03	84,8
615	9,87	76,9	635	7,93	85,0
815	9,18	77,3	745	10,49	85,1
815	10,44	78,1	620	8,59	85,4
802	9,89	78,7	700	8,80	85,9
655	6,78	79,0	713	6,39	86,0
752	6,29	79,5	722	6,96	86,2
768	7,10	79,1	700	8,69	86,3
785	7,93	80,6	757	8,96	87,0
775	10,57	80,7	730	7,88	87,5
590	9,15	81,4	719	8,34	87,8
691	10,42	82,8			

La réaction s'amorce au-dessus de 240°.

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.



4. Trois toiles de platine accolées (fils fins). - Débit 2V.

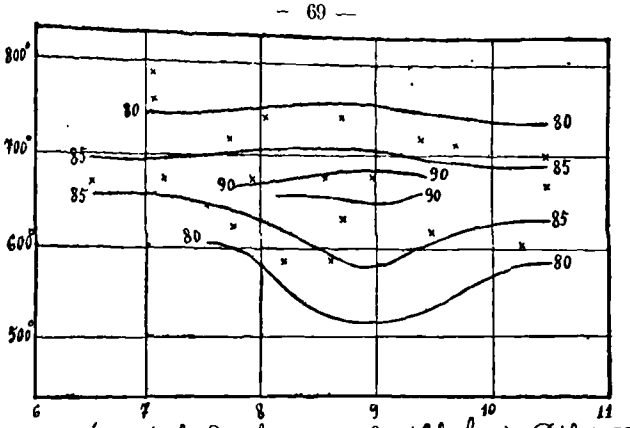
5. Catalyseur formé de 5 toiles de platine accolées

(Tableau et graphique 5).

Ces toiles sont identiques aux précédentes et montées de la même façon. La soudure thermoélectrique est encore située derrière la troisième.

Tableau 5 (Débit 2v)

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
718°	9,36	83,7	641°	7,53	84,3
710	8,61	84,3	621	7,78	83,0
677	7,15	87,1	631	8,71	85,8
715	7,74	84,7	586	8,21	82,7
739	8,06	82,6	665	10,45	89,2
741	8,71	82,7	587	8,60	84,9
784	7,05	33,5	700	10,44	84,7
755	7,05	77,2	605	10,25	82,4
676	7,92	89,8	710	9,68	84,0
676	8,57	90,9	617	9,47	85,2
676	8,99	93,8	670	6,52	86,3



5.- 6 mg toiles de platine accolées (fils fins).- Débit 2V.

6. Catalyseur formé de mousse de platine sur support soluble

Les grains de sulfate de magnésie anhydre sont maintenus entre deux disques d'amiante perforés, dont le premier (situé du côté de l'arrivée des gaz) a été imbibé d'une bouillie du même sulfate platiné.

Deux séries d'expériences ont été faites avec des masses différentes de catalyseur (Tableaux 6*a* et 6*b*) et le même débit gazeux, 2V, de façon à faire varier la durée de contact : on pouvait en effet supposer celle-ci soit trop grande pour la forme de platine considérée, soit trop faible en raison du volume propre des grains.

Tableau 6*a*

Poids de la masse de contact : 7 gr. — *Longueur occupée par les grains* : 5 cm.

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
825°	9,08	70,9	771°	10,16	70,2
757	8,88	74,2	742	10,14	68,7
780	7,00	74,4	815	6,76	73,5

606°	5,89	57,1	748°	6,63	73,0
624	8,15	58,2	813	9,13	72,2
704	7,84	70,8	814	5,08	80,0
541	8,06	42,6	801	5,47	76,6
782	6,75	74,5	784	5,68	78,6
676	9,40	66,5	824	8,45	70,4
603	9,41	54,9	800	10,34	71,3
811	10,07	70,0	800	10,76	69,1

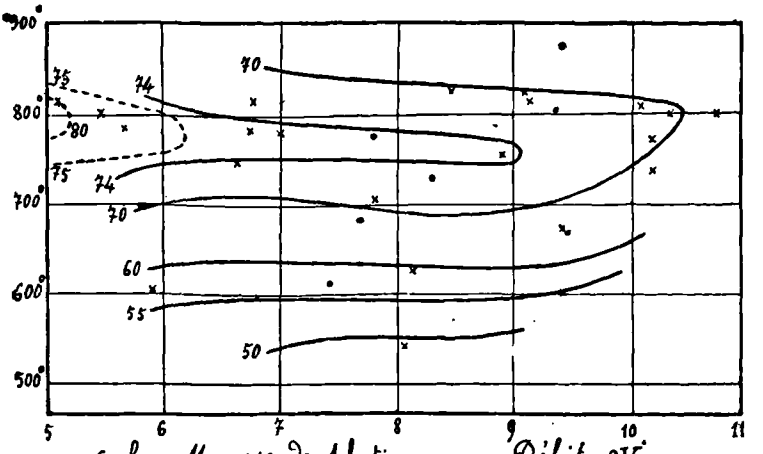
TABLEAU 6*b*.

Poids de la masse de contact : 2 gr. 5

t	T	R pour 100	t	T	R pour 100
872°	9,43	66,8	680°	7,70	66,4
805	9,35	71,8	613	7,42	56,6
673	9,45.	64,9	730	8,31	72,4
778	7,63	74,4			

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

Les points figuratifs des deux séries de résultats se placent sur un graphique unique (6*ab*) ; la dépréciation du rendement constatée avec la mousse de platine est donc due à la forme actuelle du catalyseur et non à la durée de contact.



6ab.- Mousse de platine .- Débit 2V.-

7. Conclusions générales

1° Le mélange gazeux ne réagit avec une vitesse appréciable qu'au-dessus d'une certaine température t_0 qui dépend de la forme donnée au platine, mais non du titre et de la durée de contact. Les valeurs suivantes ont été trouvées pour t_0 :

Lames ondulées	$t_0 = 145°$
Lames froissées	$t_0 = 170°$
Toile de fil de 0^{mm} 05	$t_0 = 240°$
Tampon de fil fin de 0^{mm} 02	$t_0 > 240°$

elles montrent que la température d'amorçage croît en même temps que la courbure de la surface du catalyseur. L'action d'une spirale rigide de fil de platine sur le mélange d'air et d'ammoniac commencerait donc au-dessous de 240° et non vers 350°, comme cela résulte des travaux de D. Meneghini (Voir p. 10).

2° Aux vitesses de passage expérimentées, il existe pour la température, — et aussi pour le titre en ammoniac si la courbure du catalyseur n'est pas trop grande, — un intervalle dans lequel le rendement d'oxydation atteint des valeurs maxima ; ce rendement baisse régulièrement lorsqu'on s'en écarte ; au-dessus de 900° il est insignifiant.

3° Dans le cas où la courbure du catalyseur n'est pas trop forte, l'augmentation de son épaisseur permet d'abaisser la température optima (graphiques 1a, 1e et 4,5), mais en même temps l'influence défavorable d'une surchauffe s'accentue notablement.

4° Au moins dans le cas du catalyseur constitué par des boulettes de feuilles de platine froissées, l'enrichissement de l'air en oxygène améliore légèrement le rendement.

Les résultats obtenus en employant d'abord de l'air enrichi d'azote (tableau 1b), puis en opérant dans des conditions tout à fait comparables (les expériences

ont été effectuées sans interruption dans la chauffe) avec trois mélanges (tableau 1c) ou avec cinq mélanges oxydants (tableau 1d), mettent en évidence l'existence d'une proportion optima d'oxygène qui doit être voisine de 25 %.

5° L'ammoniac non transformé en oxydes de l'azote est, dans presque tous les cas, intégralement perdu sous forme d'azote ; trois cas font exception :

a. Celui, peu intéressant au point de vue pratique, des températures voisines de 320° lorsque, la vitesse de passage étant faible, la température du catalyseur est entretenue principalement par la source de chaleur extérieure ; la proportion d'ammoniac inaltéré peut dépasser 60 % (tabeau 2a).

b. Celui du catalyseur alvéolaire industriel qui laisse passer des quantités d'ammoniac croissant avec le titre du mélange initial et augmentant aux basses températures, mais devenant nulles dans la zone de rendement optimum.

c. Celui du catalyseur en fils fins très tassés (tableau 2e); il passe alors une faible quantité d'ammoniac inaltéré à peu près proportionnelle au titre et indépendante de la température. Il est vraisemblable qu'en raison de la diminution de perméabilité du tampon de platine une portion notable du mélange gazeux passait par des voies de plus facile acheminement avec une vitesse bien supérieure à la vitesse moyenne.

8. Conclusions particulières

1° *Catalyseur en boules de platine froissé.* — Cette forme de catalyseur a fourni, pour le titre optimum 8, des rendements ne baissant pas au-dessus de 95 pour 100 dans un intervalle de température de près de 100° ; elle présente ainsi un avantage marqué sur les

autres formes de catalyseurs étudiées. De plus le milieu de cet intervalle, c'est-à-dire l'optimum de température, est situé à plus de 75° au-dessous de l'optimum relatif aux fils très fins ou au catalyseur alvéolaire. Le rendement qui dans tous les cas tombe à zéro aux environs de 900° diminue donc ici beaucoup moins vite quand la température s'élève.

Enfin, l'examen sur les différents graphiques des points les plus à droite des courbes de rendement 90 montre de suite que c'est aussi pour cette forme de catalyseur que l'accroissement de titre a l'effet le moins nuisible.

2° *Catalyseur en forme de tampon de fils fins.* — L'examen des réseaux de courbes correspondant à diverses valeurs de la vitesse de passage montre que pour des durées de contact décroissantes (variant comme les nombres 1, 1/2, 1/6, 1/10 et 1/11, la durée de contact maxima étant de 0 sec. 68 en supposant le mélange gazeux à 700° et au titre 8) le rendement s'élève en général et se trouve de moins en moins affecté par l'élévation du titre et même de la température.

3° *Catalyseur alvéolaire.* — Donnant mêmes rendements que les fils fins, il leur est cependant préférable pour les forts titres et en raison de la moindre résistance qu'il offre au passage des gaz. Il conserve cet avantage quand on le compare aux boulettes de platine froissé, mais procure un rendement moindre et laisse échapper des quantités sensibles d'ammoniac aux faibles débits.

4° *Catalyseur formé de toiles de platine.* — Trois toiles suffisent pour qu'on ne trouve plus d'ammoniac dans les gaz de la combustion, mais les rendements optima sont inférieurs à ceux des autres dispositifs ; on ne les atteint qu'avec un surdosage en ammoniac.

L'adjonction de deux autres toiles permet de remonter le rendement de 87 à 94 % environ, tandis que le taux optimum d'ammoniac passe de 8, 5 à 9 %.

D'une façon générale, par conséquent, l'emploi de platine en fils fins, c'est-à-dire à surface de forte courbure, ne paraît pas avantageux toutes choses égales d'ailleurs ; il semble que le relèvement du rendement constaté quand on passe de 3 à 5 toiles soit dû à l'abaissement de la température optima résultant de l'accroissement de l'épaisseur du catalyseur.

5° *Catalyseur formé de mousse de platine sur support soluble.* — Comme dans le cas des fils fins le rendement de cette forme de catalyseur est très peu sensible aux variations du titre en ammoniac et même de la température.

Toutes choses égales d'ailleurs, cette forme de platine est beaucoup moins avantageuse que tout autre type de catalyseur. Ceci confirme l'opinion d'Ostwald et semble en contradiction avec celle de P. Wenger et C. Urfer qui ont en réalité opéré dans des conditions très différentes (Voir p. 10).

9. *Résumé*

Le résultat le plus net de l'étude précédente consiste dans la mise en évidence, non seulement du rôle de la température et de la concentration des gaz en ammoniac, mais encore de l'épaisseur du catalyseur et surtout de la courbure de sa surface. Malgré la difficulté qu'il peut y avoir à comparer des expériences effectuées dans des conditions très différentes, on se rend compte très facilement de cette dernière influence en examinant successivement les graphiques 1, 5, 2b et 6ab, correspondant à des courbures progressivement croissantes [1] ; pour en faciliter la comparaison, ces gra-

[1] Voir aussi page 108.

phiques sont représentés simultanément en réduction sur la figure 7.

La température optima monte régulièrement de 650° à 775° environ au fur et à mesure que la courbure augmente ; en même temps le rendement maximum baisse assez régulièrement de 100 % à 75 ou 80 % (résultat obtenu avec l'amiante platiné par O. Schmidt et R. Böcker et mentionné page 9) ; enfin les courbes d'égal rendement s'ouvrent peu à peu, surtout du côté des bas titres en ammoniac devenus relativement plus tolérants et sur lesquels se déplace peu à peu la zone de rendement maximum. Si l'on néglige ce dernier point peu apparent, il semble que la température devienne le facteur principal du phénomène, quand la courbure du catalyseur augmente.

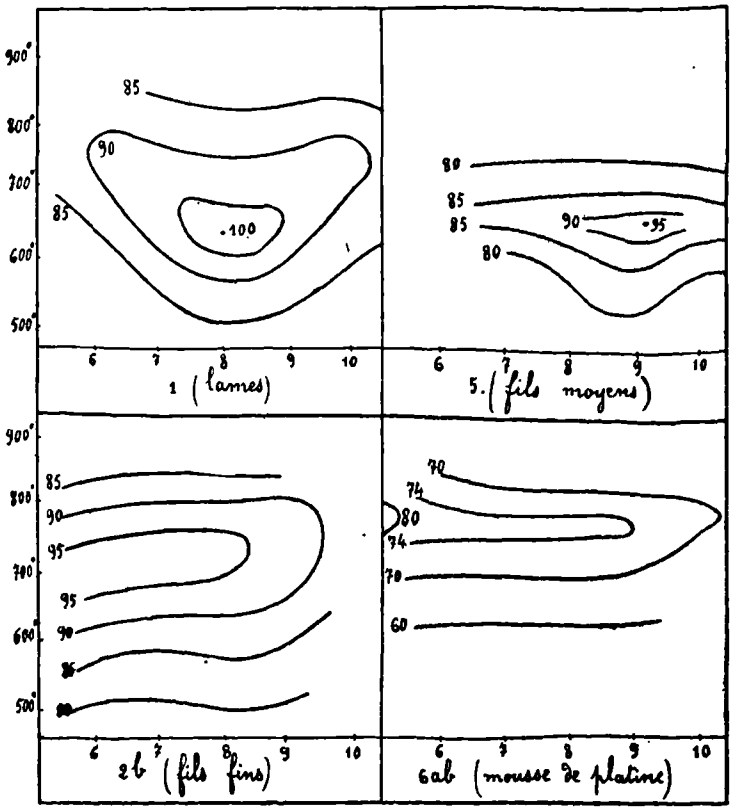


fig 7

TROISIEME PARTIE

Oxydation catalytique du gaz ammoniac en présence d'impureté gazeuses

I. Considérations préliminaires

Les résultats précédents sont relatifs à l'action de catalyseurs considérés au début de leur fonctionnement : chaque série d'essais a pu être faite en moins de cent heures avec un débit relativement faible du mélange d'air et d'ammoniac ; aucune poussière, aucune impureté gazeuse n'est intervenue pour modifier progressivement l'activité du métal ; feuilles et fils de platine sont retrouvés avec leur éclat initial lors de l'ouverture du tube de quartz.

Dans la pratique, même avec l'emploi d'ammoniac pur, il semble que la durée d'utilisation du catalyseur ne puisse guère excéder six mois. Elle est réduite de moitié environ si l'on se sert du gaz dégagé par l'action de l'eau sur la cyanamide calcique, l'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré y figurant toujours par suite de la présence de carbure, sulfure et phosphure de calcium dans la matière première. Les proportions de ces impuretés sont d'ailleurs variables ; ainsi, deux échantillons de 100 grammes de cyanamide ont donné au laboratoire :

	Acétylène	Hydrog. sulf.	Hydr. phosph.
1er échantillon	41 cm³ 5	1 cm³ 1	1 cm³ 8
2e échantillon	19 cm³ 2	0 cm³ 75	1 cm³ 1

Le métal prend une structure cristalline et se recouvre peu à peu d'un mince voile grisâtre formé d'une poudre fine où l'on trouve des constituants apportés à l'état solide par le mélange d'air et d'ammoniac : l'analyse de la matière pulvérulente détachée d'un catalyseur ayant trois mois de service a fourni comme composition

Platine	79,13 pour 100
Silice	9,44
Alumine et oxyde de fer	7,62
Chaux	0,90
Phosphore	0,42
Insoluble dans l'eau régale	2,32

Quelle que puisse être l'influence nuisible des poussières, les impuretés gazeuses semblent jouer un rôle important dans la perte d'activité du platine; on ne les fait pas complètement disparaître par le mouillage préalable de la cyanamide calcique : il s'est présenté des cas défavorables où leurs proportions en volumes, dans le mélange envoyé aux convertisseurs, ont dépassé 0,02 % pour l'acétylène, 0,002 % pour l'hydrogène sulfuré ainsi que pour l'hydrogène phosphoré, et il en est résulté des extinctions de séries de catalyseurs du type Ostwald.

Ces extinctions, avec possibilité de rallumage, ont pu être reproduites en ajoutant au gaz ammoniac des doses croissantes soit d'hydrogène sulfuré, soit d'hydrogène phosphoré, et des baisses de rendement ont été constatées dans le cas de l'addition d'acétylène [1].

[1] Ces expériences ont été réalisées sous la direction de M. Pascal à l'usine d'Angoulême. — Voir « Synthèses et Catalyses industrielles », I, p. 84.

Remarquons toutefois qu'il est bien difficile d'acquérir une idée absolument nette de la façon dont agit une impureté donnée si on l'introduit précisément dans le mélange gazeux obtenu en partant de la cyanamide calcique et si le catalyseur n'est chauffé que par les réactions dont il est le siège.

En premier lieu, la préexistence de l'impureté dans les gaz empêche d'en connaître le pourcentage réel, et la coexistence des deux autres ne permet d'observer qu'un effet global peu susceptible de conduire à une interprétation valable.

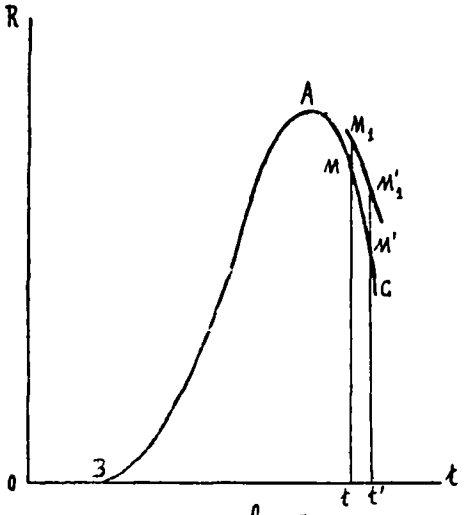


fig 8

En second lieu, le rendement fourni par un catalyseur du type considéré ne dépend que de sa température [1], en fonction de laquelle il peut être représenté, pour un âge et un débit gazeux donnés, par une courbe avec maximum telle que celle de la figure 8 ; et le point figuratif M de la marche de l'appareil, en régime stable, pour un titre en ammoniac déter-

[1] Ibid., p. 88.

miné, se trouve sur l'arc descendant AC. Si la diminution de rendement provoquée par l'introduction d'un gaz étranger est accompagnée d'un abaissement notable de la température, il est évident que la courbe précédente ne convient plus et que la présence de l'impureté en question altère profondément et de façon désavantageuse le mode d'action du métal. Ceci semble être le cas de l'hydrogène sulfuré ou de l'hydrogène phosphoré surajouté dans le mélange gazeux.

Mais si la dépréciation du rendement se produit en même temps qu'une élévation de température, comme cela a été constaté pour l'acétylène, on sera tenté de se borner à l'explication que fournit la figure : on attribuera alors à l'impureté un rôle gênant sans doute, mais simplement thermique et n'affectant en rien les propriétés catalytiques du platine ; or il se peut que celui-ci subisse une modification qui rende illégitime la considération de la courbe BAC, que la baisse du rendement ne soit pas en rapport avec la surchauffe t'-t représentée fig. 8 ; il se peut en particulier que l'altération du catalyseur, équivalant à une certaine diminution de la courbure de sa surface, entraîne un relèvement de l'arc AC et que par suite le point figuratif M'_1 à considérer pour l'abscisse t' ait une ordonnée supérieure à celle du point M' de la courbe ; à la température t, on aurait de même le point M_1 situé au-dessus du point M, et c'est une augmentation de rendement que l'on constaterait alors si l'on pouvait provoquer une déperdition de chaleur suffisante pour maintenir la température constante.

Ces dernières considérations s'appliqueraient précisément à l'action initiale de l'acétylène d'après des essais préliminaires effectués exactement comme dans la seconde partie du Mémoire ; la catalyse était réalisée à l'aide des cinq toiles de platine accolées qui ont fourni le graphique 5, page 69.

Dans le tableau suivant, *t* désigne la température du catalyseur, T le pourcentage en volume de l'ammoniac et D celui de l'acétylène dans le mélange gazeux, R le rendement trouvé expérimentalement, R' le rendement déterminé approximativement d'après le graphique 5.

t.	T	D (acéylène)	R (trouvé)	R' (graphique 5)
697°	8,17	0,21 %	88,9 %	86,7 %
701	8,35	0	84,9	85,1
699	8,24	0,56	92,3	86,3

L'augmentation du rendement atteint à peu près 2 pour 100 au cours de la première détermination faite dès le début du passage de l'acétylène ; elle s'élève à 6 pour 100 pendant la troisième effectuée en présence d'une dose plus forte ayant agi préalablement pendant 45 minutes. D'après la seconde qui a suivi immédiatement la première, la modification disparaîtrait en même temps que l'impureté.

Rien de tel ne s'est produit ni avec l'hydrogène sulfuré ni avec l'hydrogène phosphoré qui ont été essayés consécutivement sur le même échantillon de platine : très lentement abaissé par le premier de ces gaz, dont la proportion a passé progressivement en 5 heures de 0,052 à 0,40 pour 100 en volume, le rendement est brusquement tombé au voisinage de zéro sous l'action du second à la dose de 0,032 pour 100.

Une élévation de température plus ou moins notable s'est manifestée au début de chaque envoi d'impureté, — environ 40° à partir de 701° pour 0,56 pour 100 d'acétylène ; — elle a donné lieu à la suppression immédiate du gaz étranger et à une réduction convenable du chauffage extérieur avant la re-

prise de l'expérience, sauf dans le cas du phosphure d'hydrogène où, après une courte oscillation, l'aiguille du pyromètre a fourni une indication plus basse que pendant le passage du mélange d'air et d'ammoniac.

— Ce qui précède montre la nécessité de n'opérer qu'avec des gaz soigneusement purifiés et d'employer un dispositif permettant de les introduire en proportions variables et exactement connues ; ce dispositif doit en outre se prêter à la réalisation de températures constantes. L'appareil étudié dans la première partie du présent travail et expérimenté dans la seconde remplit précisément cette dernière condition et il est aisé de le compléter de façon à ce qu'il satisfasse à la précédente. Néanmoins, quelques constatations intéressantes ont pu être faites par observation directe du catalyseur fonctionnant dans un tube de verre sans source de chaleur extérieure.

Dans ce qui suit, j'exposerai successivement le mode de préparation et de purification adopté pour chaque gaz, le montage complémentaire utilisé pour l'admission dans l'appareil de doses connues d'impuretés ou de mélanges d'impuretés, les renseignements fournis par la méthode d'observation directe, puis les résultats obtenus en ayant recours au chauffage extérieur.

2. Mode de préparation et de purification des gaz

Hydrogène sulfuré. — Le gaz qui se dégage dans l'action de l'acide chlorhydrique pur sur le sulfure de sodium pur barbote dans une petite quantité de solution aqueuse de sulfure de sodium et est recueilli sur l'eau bouillie.

Hydrogène phosphoré. — Une solution aqueuse

de soude à 40 pour 100 est traitée à chaud par le phosphore blanc et le mélange gazeux obtenu est absorbé par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux de façon à éliminer l'hydrogène. Le phosphure d'hydrogène, remis en liberté en portant la liqueur précédente au voisinage de l'ébullition, est recueilli sur l'eau bouillie alcalinisée par la soude.

Acétylène. — On fait tomber goutte à goutte de l'eau sur du carbure de calcium et on ne recueille le gaz qu'au bout d'un certain temps après lui avoir fait traverser lentement une série de flacons laveurs contenant :

— une solution d'azotate de plomb additionnée d'acide nitrique ;

— une solution aqueuse de bichromate de potassium et d'acide sulfurique ;

— une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux;

— une solution de sulfate de cuivre dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, préparée en dissolvant 16 grammes de sulfate de cuivre dans 100 cm^3 d'eau et ajoutant 5 cm^3 du mélange de 1 vol. d'acide sulfurique avec 4 vol. d'eau (réactif de Hempel et Kahl) ;

— et enfin une solution aqueuse de soude.

L'acétylène ainsi obtenu possède, comme on sait, une odeur agréable, éthérée et non alliacée.

— Quant à l'hydrogène, dont l'action devait être étudiée pour l'interprétation de certains résultats, il a été préparé par électrolyse d'une solution aqueuse de soude avec une cathode en nickel.

3. Mode d'introduction des impuretés gazeuses en proportions connues

L'envoi de doses connues d'une impureté gazeuse est réalisé à l'aide de tubes capillaires étalonnés de la façon suivante : le gaz est contenu dans l'un des

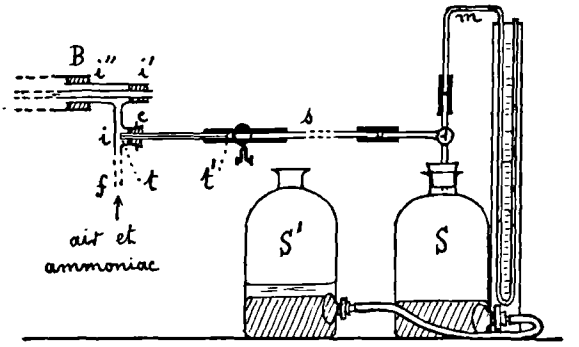


fig. 9.

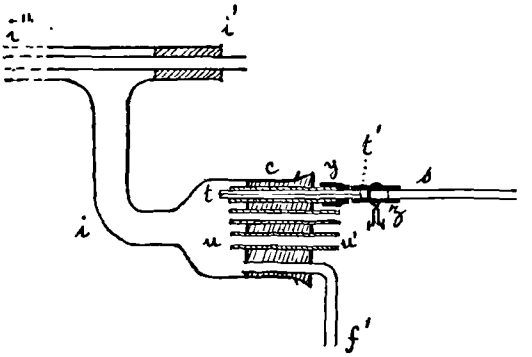


fig. 9 bis.

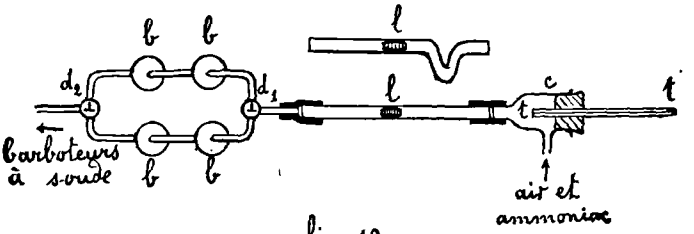


fig. 10.

flacons S d'un appareil Deville (fig. 9) formant un système de vases communicants à mercure ; un robinet à trois voies permet de mettre ce récipient en relation, successivement ou simultanément, avec un manomètre à eau, *m*, et avec un tronçon de tige thermométrique *tt'* de section intérieure appropriée.

Pour déterminer la vitesse d'écoulement du gaz en fonction de la différence des pressions existant entre les extrémités du capillaire, on fait débiter celui-ci dans un tube de verre horizontal de petit diamètre, divisé en parties d'égales capacité ; ce tube est muni d'un index d'eau qu'on y promène d'abord de façon à le bien mouiller, puis on produit différentes dénivellations manométriques en ajoutant de l'eau ou du mercure dans un flacon S' et l'on observe, pour chacune d'elles, la vitesse de déplacement de l'index.

S'il s'agit d'étudier l'action d'une seule impureté, au tube d'admission *ii'i''* du mélange d'ammoniac et d'air est soudée une branche latérale *ic* assez courte, fermée par un bouchon de liège que le capillaire traverse pour s'avancer jusqu'en regard de la soudure.

Si au contraire plusieurs gaz étrangers, non mélangés au préalable doivent être introduits en même temps, le tube latéral *if* est supprimé et la branche *ic* a la forme d'un tube à entonnoir ; le bouchon de liège qui ferme celui-ci laisse passer u ntube coudé *f'* réservé à l'arrivée du mélange d'ammoniac et d'air et, pour chaque impureté à faire intervenir, un tube droit *uu'* d'un diamètre juste suffisant pour qu'on puisse y glisser le capillaire *tt'* correspondant. Un raccord en caoutchouc *y* immobilise ce capillaire dans sa gaîne de verre en empêchant les fuites ; un autre raccord plus long *z* le relie au récipient S : si l'étude à faire comporte la suppression rapide du gaz, on peut ainsi disposer une pince entre les tubes de verre *tt'* et *s*.

Un même appareil Deville et ses capillaires ne servent que pour une impureté donnée. Toute nouvelle série d'essais donne lieu au remplacement du catalyseur, du tube qui le contient et de celui qui précède ; elle nécessite la mesure de la dépression manométrique au point où devra déboucher le capillaire ; en retranchant cette dépression de la différence totale de pression à établir entre t et t', on obtient la grandeur de la dénivellation à réaliser au manomètre du récipient.

4. Emploi de la méthode d'observation directe

De toutes les formes de catalyseurs réalisées, celle qui s'est le mieux prêtée aux essais de cette catégorie est obtenue en superposant un rectangl en toile de platine de 7^{mm} de largeur et 13 cm de longueur à une lame de platine de mêmes dimensions et en enroulant l'ensemble de façon à constituer un cylindre de 7^{mm} de hauteur ; l'épaisseur de la lame est $0^{mm}01$, le diamètre des fils de la toile $0^{mm}02$ et celui du cylindre à peine 4^{mm}. Ce catalyseur pèse moins de 4 décigrammes; il est entouré finalement d'une bande de papier d'amiante de largeur un peu inférieure à 7^{mm} et glissé, en forçant légèrement, jusqu'au mileu d'un tube de verre l ayant environ 5^{mm} de diamètre intérieur et 25 cm de longueur.

Une des extrémités de ce tube communique avec le distributeur des gaz c' et l'autre est munie d'un robinet à deux dirctions d_1 le reliant par chacune des branches libres à deux barboteurs vides mis en série (fig. 10, p. 84) ; il est ainsi possible de recueillir les produits condensés et d'observer l'aspect des gaz formés. Un robinet à trois voies d_2 met la bifurcation utilisée en relation avec le dispositif habituel d'absorption et d'aspiration et permet d'établir en même temps dans l'autre la dépression indispensa-

ble pour que le régime de marche du catalyseur ne soit pas troublé lors de la substitution de la seconde à la première.

Aspect du catalyseur en l'absence d'impureté gazeuse. — Le débit du mélange d'air et d'ammoniac étant 2V, il suffit de chauffer le tube en regard du catalyseur pour que celui-ci « s'allume » et soit porté de suite au rouge ; il brille aussi vivement à l'avant et à l'arrière et, bien que la durée de contact des gaz avec le platine n'atteigne pas 0 sec.002, il ne passe pas d'ammoniac inaltéré si le métal a été suffisamment serré pendant l'enroulement et si sa mise en place à l'aide d'amiante a été faite de façon irréprochable. Un autre avantage de la forme de catalyseur adopté est que l'aspect observé reste le même si l'on porte le débit gazeux aux valeurs 3V, 4V, à cela près que le platine s'illumine davantage et que, dans le dernier cas, l'éclat est plus vif sur la face de sortie que sur la face antérieure.

Les phénomènes sont bien différents avec la forme moins régulière et plus perméable obtenue en enroulant soit une lame soit une toile de platine : l'éclat n'est en général ni uniforme sur une même face ni le même pour les deux ; il suffit d'une augmentation relativement faible du débit gazeux pour transporter le maximum de luminosité de l'avant à l'arrière et même pour « souffler » le catalyseur ; le transport inverse a d'ailleurs lieu si l'on diminue la vitesse de passage des gaz ou si l'on chauffe légèrement la région antérieure du tube *l* ; mais, même alors, il est difficile d'empêcher qu'une certaine proportion d'ammoniac ne passe inaltérée.

Action de l'hydrogène sulfuré.

Débit 2V et dose 0.02 %

Titre en ammoniac 6,5 %. — Le catalyseur s'é-

teint en une minute environ, mais il est possible de le rallumer immédiatement après la suppression du passage de l'impureté (l'expérience a pu être effectuée trois fois en 5 minutes).

Titre 8,0 %. — Le platine cesse de briller, mais il suffit d'arrêter l'action de l'hydrogène sulfuré pour qu'il reprenne son éclat antérieur.

Titre 9,27 %. — La température n'est plus abaissée au-dessous du rouge.

DÉBIT 2V ET TITRE 10,3 %

Dose 0,013 %. —L'éclat du platine est très peu diminué.

Dose 0,12 %. — L'abaissement de température est très net et les barboteurs s'emplissent de fumées blanches.

Dose 0,20 %. — Le phénomène précédent est plus accentué.

Dose 0,28 %. — Les fumées blanches sont très abondantes, mais le catalyseur ne s'éteint pas.

Du soufre s'est déposé dans le premier barboteur où l'on constate la présence d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Au cours de ces expériences, les fumées blanches se sont superposées aux vapeurs nitreuses dans deux cas très dissemblables : pour le tire 8,0 % et la proportion 0,02 % d'hydrogène sulfuré, le catalyseur laisse passer de l'ammoniac inaltéré du fait que la température est abaissée au-dessous du rouge, ce qui donne lieu à la formation de nitrate et de nitrite d'ammonium ; pour titre 10,3 % et les doses notables d'impureté, le platine reste brillant et il s'agit surtout de fumées sulfuriques.

La possibilité du rallumage immédiat après extinction complète, le retour au moins apparent au régime de marche normal et l'élimination progressive de soufre conduisent à se demander si la baisse de rendement n'est pas seulement fonction de la proportion actuelle d'hydrogène sulfuré et s'il ne serait pas possible de constituer un catalyseur en faisant passer le mélange d'air et d'ammoniac sur du sulfure de platine porté au voisinage du rouge.

Nous verrons ultérieurement que l'emploi du chauffage extérieur a permis de traiter la première question de façon très satisfaisante ; quant à la seconde, il a suffi, pour y répondre affirmativement, d'imbiber un tampon d'amiante d'acide chloroplatinique, d'y précipiter le platine à l'état de sulfure par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque et de le chauffer dans le tube *l* pendant le passage du courant gazeux : en quelques minutes le tampon fut porté à l'incandescence, s'y maintint sans apport extérieur de chaleur, et les barboteurs s'emplirent de vapeurs rutilantes.

Action de l'hydrogène phosphoré. — Les essais préliminaires, au cours desquels ce gaz s'est révélé comme beaucoup plus actif que le précédent, ont conduit à ne l'employer que dilué au centième : la communication entre les deux flacons de l'appareil Deville correspondant étant supprimée à l'aide d'une forte pince à vis qui écrase le tube de caoutchouc, le récipient S est d'abord rempli d'azote ; puis la pression y est accrue dans le rapport 10/9 par introduction d'hydrogène phosphoré, diminuée convenablement en faisant le vide après mélange parfait des deux gaz, puis rendue 10 fois plus grande à l'aide d'azote.

Les phénomènes observés pour de faibles proportions de phosphure d'hydrogène rappellent l'action de l'hydrogène sulfuré employé à dose beaucoup plus grande.

Débit 2V et titre 7,85 %

Dose 0,0002 %. — La diminution d'éclat du platine est très faible.

Dose 0,0010 %. — Une tache sombre apparaît au centre de la face avant du catalyseur, de l'ammoniac échappe à l'oxydation, les vapeurs rutilantes disparaissent et l'extinction survient en 2 minutes environ ; mais le rallumage peut être effectué immédiatement après la suppression de l'impureté.

Si l'on chauffe la région antérieure du tube, on rétrécit la tache noire centrale, le platine ne s'éteint plus ; les vapeurs rutilantes ne disparaissent complètement et l'ammoniac ne passe inaltéré en quantité notable que si la dose d'hydrogène phosphoré est portée à 0,002 %.

A la fin de l'essai, le catalyseur est devenu nettement sensible à la dose 0,00015 %.

Débit 2V et titre 8,90 %

Dose 0,0002 %. — Aucune action visible.

Dose 0,0010 %. — La coloration jaune des gaz dans les barboteurs est un peu atténuée et l'éclat du platine est sensiblement diminué.

Dose 0,0020 %. — Les vapeurs nitreuses sont fort peu visibles.

Dose 0,0026 %. — Les gaz ne sont plus teintés en jaune et le platine brille à peine ; il a néanmoins repris son éclat 2 minutes après la suppression de l'impureté.

Dose 0,0046 %. — En moins de 2 minutes, la température du métal est abaissée au-dessous du rouge sans qu'il y ait extinction ; des quantités notables d'ammoniac passent inaltérées.

En somme, l'hydrogène phosphoré se comporte comme un poison énergique, mais la régénération du platine reste possible ; on peut d'ailleurs former un catalyseur à partir du phosphure de platine, comme à partir du sulfure, en utilisant un tampon d'amiante d'abord imprégné d'acide chloroplatinique puis soumis à l'action du phosphure d'hydrogène.

Action de l'acétylène. — Elle se manifeste nettement dès que la proportion de ce gaz devient supérieure à 0,1 %. L'incandescence est d'abord rendue plus vive sur la face antérieure du catalyseur ; puis, au bout d'un temps qui, toutes choses égales d'ailleurs, croît avec le titre en ammoniac ou avec le débit gazeux et décroît quand la dose d'acétylène augmente, l'éclat du platine redevient le même à l'avant et à l'arrière et diminue uniformément ; il peut alors y avoir extinction, mais les vapeurs nitreuses ne disparaissent que dans ce cas. Le rallumage a lieu aisément si l'on chauffe le métal, même sans cesser l'envoi de l'impureté ; les mêmes phénomènes peuvent ensuite être reproduits, mais le catalyseur devient de plus en plus sensible à l'action de l'acétylène.

Débit 2V et titre 8,90 %

Dose 0,26 %. — L'extinction se produit en 5 minutes.

Dose 0,31 %. — Elle a lieu au bout de 1 minute.

Dose 0,49 %. — Elle est obtenue en quelques secondes.

Débit 4V et titre 8,90 %

Dose 0,26 %. — L'éclat du métal diminue très lentement mais l'extinction n'est pas atteinte au bout de 6 minutes.

Dès que l'acétylène agit, du nitrate d'ammonium se dépose dans le tube, même si le catalyseur est maintenu au rouge.

Après un certain nombre d'essais, le platine a sensiblement perdu de son activité ; il suffit par exemple de revenir au débit 2V et au titre 8,90 % pour que la dose 0,17 % l'éteigne en moins de 1 minute 1/2. Il est devenu gris, terne, cristallin, prenant ainsi l'aspect que possèdent dans l'industrie les catalyseurs « âgés » utilisant l'ammoniac dégagé de la cyanamide calcique.

C'est par cette fatigue finale, correspondant probablement à la modification de structure observée, que se traduit surtout l'action de l'acétylène : contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'hydrogène sulfuré ou de l'hydrogène phosphoré, le rallumage est possible pendant le passage de l'impureté à dose constante sans que la suppression de la source de chaleur extérieure soit immédiatement suivie de l'extinction ; celle-ci peut même être retardée, chaque augmentation de la proportion de l'acétylène ravivant momentanément l'incandescence sur la face avant du catalyseur. Le phénomène est en somme compliqué par ce fait que le gaz étudié, dont la chaleur de combustion est relativement grande, doit être introduit en quantité telle que la part qui lui revient dans l'effet thermique total peut en atteindre ou en dépasser le quart.

Action des vapeurs de divers corps.

Pour être rapidement renseigné sur l'effet de doses plus ou moins grandes d'une substance vaporisable, on en chauffe plus ou moins fortement une petite quantité dans la partie antérieure du tube *l* recourbée en forme de V (fig. 10, p. 84).

a. Phosphore et composés phosphorés. — Comme on pouvait le prévoir, la vapeur du phosphore agit à la façon du phosphure d'hydrogène : si l'on introduit un fragment de phosphore blanc dans la partie coudée du tube *l* et si l'on fait fonctionner l'appareil, le catalyseur ne tarde pas à noircir au centre et à s'éteindre ; si l'on enlève le phosphore et si l'on chauffe le platine pendant le passage du mélange d'air et d'ammoniac, le rallumage s'effectue en quelques minutes.

L'action de la triphénylphosphine est tout à fait analogue ; mais celle de l'oxyde de triphénylphosphine $PO(C^6H^5)^3$, du phosphite de phényle $P(OC^6H^5)^3$ et du phosphate de phényle $PO(OC^6H^5)^3$ est beaucoup moins sensible, et ces corps, dont la composition diffère de celle de la triphénylphosphine par la présence d'oxygène en quantité croissante, sont de moins en moins nuisibles.

D'ailleurs, le régime de marche du catalyseur n'est influencé ni par les fumées provenant de la combustion du phosphore ni par le contact du platine avec l'anhydride ou l'acide phosphorique.

b. Dérivés de l'arsenic. — Le caractère de poison des catalyseurs aussi bien que des organismes, que certaine généralisation séduisante a souvent fait attribuer à l'arsenic, a conduit à rechercher des traces de cet élément dans le platine destiné à la confection des catalyseurs Ostwald ; or l'arsenic est si facilement oxydable et l'anhydride arsénieux si aisément volatilisable qu'il semble *à priori* peu justifié de redouter sa présence en matière de catalyse oxydante à haute température.

En fait, par la méthode d'observation directe, on constate que l'hydrogène arsénié agit comme l'hydrogène phosphoré, mais avec moins d'intensité, et que les vapeurs de l'oxyde de cacodyle tétraphénylé

$(C^6H^5)^2$ As-O-As $(C^6H^5)^2$ et surtout celles de l'oxyde de triphénylarsine As O $(C^6H^5)^3$ influent encore moins ; on verra d'autre part, page 109, que la présence initiale de l'arsenic dans le platine ne donne pas lieu à une baisse du rendement en azote oxydé.

c. Dérivés du silicium. — Il est peu probable que l'hydrogène silicié puisse accompagner le gaz ammoniac préparé à partir de la cyanamide calcique. On trouve bien (p. 78) jusqu'à 9 ou 10 % de silice dans les poussières détachées des catalyseurs ayant plusieurs mois de service, mais on y rencontre aussi de l'alumine et de l'oxyde de fer en quantité comparable, et même des traces de chaux, ce qui conduit à penser que ces substances sont apportées mécaniquement en raison de la vitesse des gaz.

Quoi qu'il en soit, il y a lieu d'envisager ici la possibilité de la siliciuration du platine par la silice au contact des réducteurs ; le carbone et l'hydrogène la réalisent tous deux [1] et l'on doit par suite se demander si l'acétylène n'est pas susceptible de la produire à la température où s'effectue la catalyse en abaissant de ce fait le rendement. La question intéresse les convertisseurs à toiles de platine supportées par du quartz fondu, comme ceux de Brunner et Mond ou de Parsons [2] ; elle se pose aussi à propos des essais faits avec chauffage extérieur en vue de déterminer l'influence progressive de l'acétylène, le métal et le tube de quartz étant alors en contact.

Pour l'étudier, un catalyseur cylindrique constitué comme il a été dit plus haut a été immergé dans une solution de silicate de soude, l'imbition parfaite a été assurée en faisant le vide au-dessus de cette solution et la précipitation de la silice effectuée à l'aide d'acide

[1] Boussingault, C. R., 82, 591, 1876.

[2] Voir « Synthèses et Catalyses industrielles », par M. Pascal, I, p. 97 et 101.

nitrique ; après lavage complet à l'eau distillée et dessication, le petit convertisseur, rendu un peu moins perméable que les précédents par la présence de la silice, a été mis en régime normal de fonctionnement dans un tube de quartz de petit diamètre chauffé extérieurement vers 750°, puis soumis pendant trois heures à l'action de l'acétylène à la dose de 0,50 pour 100, le titre en ammoniac étant environ 8,5 pour 100. Durant toute l'expérience, la teinte des vapeurs nitreuses ne s'est pas modifiée de façon apparente dans les flacons *b* ; remis ensuite en marche dans un tube de verre sans que le chauffage extérieur soit maintenu et sans envoi d'acétylène, il n'a pas montré moins d'activité que les catalyseurs ayant subi comme lui l'action de ce gaz. En le déroulant, la silice a été trouvée très bien répartie, non adhérente et parfaitement blanche ; le platine n'était devenu ni plus cassant ni plus terne que d'ordinaire.

Cet essai a été répété d'autre part vers 800° en remplaçant la silice précipitée par un fragment de tube de quartz à paroi très mince, d'environ 2 ^{mm} de diamètre ; un petit cylindre de toile de platine était enfoncé à force dans son intérieur et il était lui-même très fortement enserré dans l'enroulement habituel comprenant une toile et une lame du même métal. Le platine et le tube de quartz ne se sont soudés ni souillés en aucun point et les phénomènes observés ont été les mêmes que précédemment.

L'action brutale subie par le catalyseur lorsqu'il est le siège de la combustion d'un dérivé organique du silicium montre combien il est improbable que du siliciure ait pu se former dans ces expériences : même très diluées, les vapeurs de silicium-tétraphényle produisent l'extinction immédiate, et le rallumage n'est possible que si l'on chauffe plus longtemps et à plus haute température que dans le cas de toutes les impuretés examinées jusqu'ici.

Notons enfin que si l'on mouille le platine avec une solution de silicate de soude, son activité peut être annulée ; mais ce fait, qui justifie les précautions observées au cours du montage du tube-laboratoire lors de la mise en place des bouchons silicatés, s'explique par la présence de l'enduit alcalin qui recouvre la surface du métal.

Remarques. — 1. Bien qu'elle se rattache moins directement que l'influence des substances précédentes à l'objet de cette troisième partie du Mémoire, l'action du plomb-tétréthyle n'en est pas moins à signaler, car elle montre à quel point les propriétés du platine peuvent se trouver modifiées par la présence de traces d'un métal étranger : les vapeurs émises à la température ordinaire par ce corps qui bout vers 200° ont suffi pour empêcher l'allumage du catalyseur ; celui-ci, mis dans un tube neuf et longtemps porté au rouge pendant le passage du mélange d'air et d'ammoniac n'a fourni que très peu de vapeurs nitreuses ; il s'est allumé après lavage prolongé à chaud avec l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, mais son activité est restée tellement amoindrie que sa température s'est maintenue au-dessous du rouge sombre ; l'atmosphère des flacons *b* était très faiblement teintée en jaune et rendue opaque par le passage d'une quantité notable de gaz ammoniac. Aucun des corps précédemment essayés n'a manifesté une action toxique aussi énergique. On voit par là avec quel soin il y a lieu d'éviter le contact de certaines poussières métalliques avec le platine destiné à la catalyse.

2. Il était à peine utile de se préoccuper dans ces essais de l'influence propre des radicaux — C^6H^5 et —C^2H^5 ; néanmoins, pour éviter toute surprise, il a été vérifié que le benzène, le benzol, le phénol et

l'alcool éthylique n'agissent pas de façon apparente.

3. Comme la pyridine n'influe pas davantage, et comme il est connu d'autre part qu'il en est de même pour l'acide cyanhydrique dont l'azote s'oxyde aussi aisément que celui de l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré reste la principale impureté à prendre en considération dans le cas où l'ammoniac est fourni par l'industrie du gaz de houille.

Conclusions relatives à la méthode d'observation directe. — Cette méthode purement qualitative est d'un emploi si commode et donne si rapidement une idée du degré de toxicité des diverses substances qu'elle est tout indiquée pour la détermination de l'allure générale des phénomènes : elle a révélé en particulier que l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré agissent de façon analogue, que le second gaz est considérablement plus toxique que le premier, mais que chacun d'eux exerce une action nuisible en rapport surtout avec sa proportion actuelle. La grande vitesse de passage des gaz rend les conclusions valables pour le cas pratique ; elle permet la suppression du chauffage extérieur, d'où résulte pour le procédé une extrême sensibilité : une dose infime d'une substance très nocive suffit pour diminuer de façon très nette l'éclat d'un catalyseur du type adopté ou même pour en provoquer l'extinction.

Par contre, cette sensibilité devient tout à fait désavantageuse si l'impureté considérée est de nature à remplacer partiellement la conversion de l'ammoniac en oxyde azotique par l'oxydation brutale avec formation d'azote ou si elle possède une action toxique faible et progressive en même temps qu'une chaleur de combustion notable : la stabilité de la marche du catalyseur est alors augmentée, initialement tout au moins dans le second cas qui semble ici être celui de l'acétylène.

Le changement de la coloration jaune de l'atmosphère des flacons *b*, difficilement appréciable s'il s'effectue lentement, devient impossible à suivre si des traces de gaz ammoniac échappées à la catalyse donnent lieu à la production de fumées blanches ; cette remarque s'applique encore au cas de l'acétylène.

Enfin, comme la fixation de certaines substances sur le platine peut se trouver favorisée par l'abaissement de sa température, il est impossible de tirer, des résultats obtenus jusqu'ici, des déductions valables à coup sûr pour les catalyseurs chauffés électriquement.

Il est indispensable pour ces diverses raisons, de reprendre en partie l'étude précédente en ayant recours au chauffage extérieur et en procédant à la mesure des rendements, ce qui exige que l'intoxication du platine puisse être rendue suffisamment lente ; la vitesse de passage des gaz devant dès lors être faible, l'appareil utilisé en premier lieu convient particulièrement bien à cette nouvelle recherche.

5. Résultats obtenus en ayant recours au chauffage extérieur. — Le tube de quartz et la pince thermoélectrique qui ont servi aux premiers essais (p. 81) effectués consécutivement avec l'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré sont abandonnés. Pour chaque série d'expériences il est fait usage d'un nouveau tube-laboratoire, de section intérieure voisine de 2 cm² 50, muni d'un catalyseur neuf ; celui-ci est constitué par environ 1 gr. 9 de feuilles de platine froissées en boulettes, disposées comme il a été indiqué page 52, et forme un tampon ayant approximativement 1 cm 5 de longueur. L'emploi des toiles de platine est rejeté en raison de la faible masse de métal qui serait offerte à l'intoxication et des difficultés qui surgiraient à propos de la détermination de la température : la soudure platine — platine rhodié, en

contact avec le catalyseur et soumise pour son propre compte à l'influence des impuretés, pourrait subir des modifications de pouvoir thermoélectrique et devrait d'ailleurs être renouvelée ainsi que sa double gaîne de quartz en même temps que le tube-laboratoire ; elle peut au contraire rester indéfiniment en service avec le montage adopté.

Le débit gazeux choisi est de 10 litres en 12 minutes 30 secondes ; il est suffisamnent faible pour qu'on puisse en quelque sorte assister à l'empoisonnement progressif du catalyseur. La teneur en ammoniac est en général voisine de 8,4 %. Quant à la température, il y a intérêt à la prendre un peu supérieure à celle qui correspond au maximum de rendement : on se rapproche ainsi des conditions thermiques réalisées dans la pratique, et l'interprétation des résultats se trouve facilitée par ce fait que les petites variations du titre en ammoniac influent alors très peu sur le rendement d'un catalyseur inaltéré ayant la forme en question ; on s'en rend compte immédiatement en considérant le graphique *1 e*, page 59, établi avec l'échantillon de platine n° 1 qui a servi ensuite à étudier l'action de l'hydrogène (voir ci-après) ; on constate en même temps que le choix fait ici de la température de 710° convient parfaitement.

Action de l'hydrogène

Le débit gazeux étant assez faible pour que l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré se dissocient de façon sensible avant leur arrivée au catalyseur, il était indispensable de déterminer tout d'abord le mode d'action de l'hydrogène.

Deux échantillons de platine ont été employés dans ce but et ont fourni les résultats suivants :

t.	T	Hydrogène pour 100 vol. du mélange	Temps de passage de ce mélange depuis l'expérience précédente		Hydrogène pour 100 vol. pendant l'expérience	Rendement pour 100
		Echantillon n° 1 (1 gr.95).				
707°	8,28	0	heures	minutes	0	95,7
710	8,25	0,44	0	.10	0,44	100
708	8,31	1,3	0	.10	1,3	93,8
708	8,27	1,3	3	.00	0	95,3
		Echantillon n° 2 (1 gr. 95)				
708	8,33-8,37	0			0	96,5 et 96,3
710	8,37	1,0	0	.10	1,0	94,8
709	8,31	1,0	3	.00	1,0	94,8
710	8,36	0	0	.10	0	95,4

On voit qu'une faible dose d'hydrogène (0,44 %) accroît l'activité du catalyseur, tandis qu'une dose plus considérable (1 à 1,3 %) semble agir en sens inverse ; mais la baisse de rendement, qui est d'ailleurs petite, semble être en rapport avec la teneur actuelle en hydrogène et peut s'expliquer par la diminution de la proportion d'oxygène disponible pour l'oxydation du gaz ammoniac.

Action de l'hydrogène sulfuré

Les expériences ont été faites dans ce cas à l'aide d'un même échantillon de platine, la dose indiquée D d'impureté gazeuse étant présente dans le mélange comme c'est d'ailleurs le cas pour tous les essais qui suivent ; la durée de passage de ce mélange depuis la détermination précédente est désignée par *n*, l'époque du début de l'expérience par N. Les temps N sont calculés en totalisant ceux de la 4e colonne, c'est-à-dire sans tenir compte de la durée de chaque essai proprement dit (7 minutes environ) ni de celle de la mesure du titre T (3 minutes) ; en les utilisant comme abscisses et prenant comme ordonnées les va-

leurs correspondantes du rendement R, on obtient des points qui sur la figure 11 sont joints par des segments de droite portant l'indication de la dose agissante d'hydrogène sulfuré ; le graphique ainsi tracé donne une idée suffisamment nette de l'allure générale du phénomène étudié. — Pendant la détermination du titre, l'impureté cesse d'être admise de façon à ce qu'elle n'agisse pas en l'absence d'ammoniac.

N°	t	T	D	n		R	N	
		Echantillon pesant 1 gr. 95						
		Pour 100 en vol.	Pour 100 en vol.	heures	min.	Pour 100	heures	min.
1	710°	8,30	0	»	»	95,3	»	»
2	709	8,29	0,11	0	10	95,4	0	10
3	710	7,87	0,11	5	10	91,3	5	.20
4	710	8,32	0	3	00	95,3	8	.20
5	709	8,27	0,37	3	.10	93,7	11	.30
6	708	8,31	0	4	.20	93,8	15	.50
7	708	8,28	2,0	0	.10	77,8	16	.00
8	709	8,37	2,0	2	.05	73,1	18	.05
9	709	8,37	1,6	< 0	.10	79,6	18	.15
10	710	8,32	1,0	3	.00	86,4	21	.15
11	710	8,29	1,0	3	.00	90,3	24	.15
12	710	8,34	1,0	2	.30	90,0	26	.45
13	709	8,33	2,0	1	.15	79,4	28	.00
14	710	8,31	0	5	.00	82,6	33	.00
15	710	8,36	0	2	.30	87,8	35	30
16	710	8,30	0	7	.30	86,2	43	.00
17	710	8.41	0	23	.00	87,0	66	.00

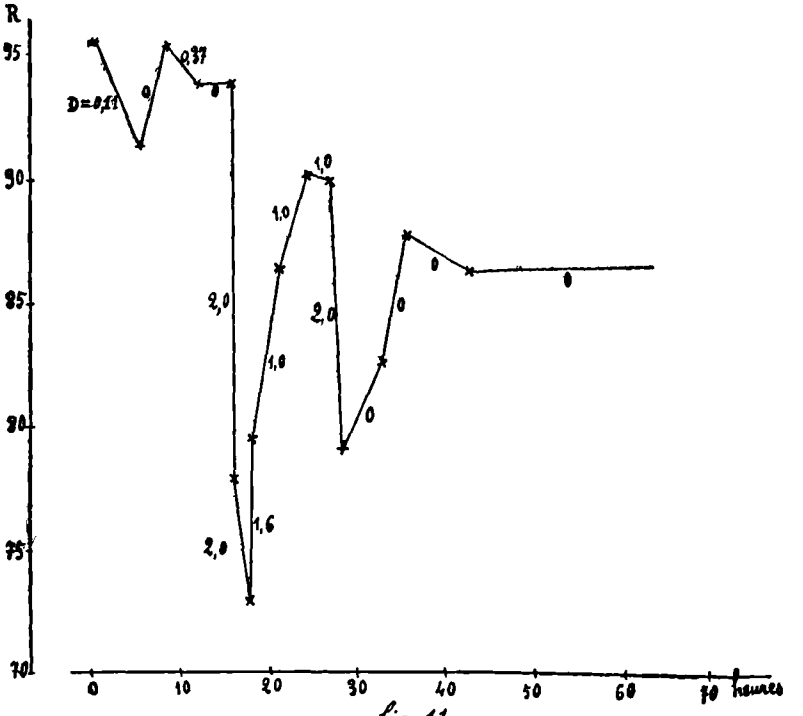


fig. 11

De l'examen du tableau et du graphique précédents il résulte que le rendement de l'oxydation catalytique de l'ammoniac décroît quand on augmente la dose d'hydrogène sulfuré, se relève lorsqu'on la diminue et tend par suite à prendre une valeur d'autant plus basse que la proportion actuelle de l'impureté gazeuse est plus forte. La perte d'activité et la régénération du platine ont lieu progressivement.

La discordance qui semble exister entre les 3e et 5e résultats tient en partie à ce que l'action nocive a duré moins longtemps pour la troisième expérience que pour la cinquième et vraisemblablement bien davantage à la baisse notable du titre en ammoniac qui n'a pu être évitée pendant le premier essai d'empoisonnement.

Au phénomène précédent se superpose d'ailleurs une perte graduelle de l'activité du métal ; la lenteur de plus en plus grande de sa régénération ne peut en effet être expliquée en invoquant l'entraînement par les gaz d'un peu de soufre déposé dans la partie avant du tube BC par suite de la dissociation de l'hydrogène sulfuré : la diminution du rendement entre les expériences n° 15 et 16 ayant fait soupçonner la présence de ce dépôt de soufre, le tube-laboratoire a été soigneusement nettoyé en évitant de souiller le platine, mais 23 heures de passage du mélange d'air et d'ammoniac n'ont pas amélioré le catalyseur.

Pendant les périodes d'intoxication à forte dose, à 2 % par exemple, un peu moins de la moitié du gaz sulfhydrique a été transformée en acide sulfurique ; pendant les périodes de désintoxication, du soufre s'est déposé à la sortie du tube.

Signalons enfin que l'échantillon de platine précédent, dont le rendement n'avait pu être relevé que de 73,1 à 87,0 pour 100, a été finalement soumis à l'action de l'hydrogène à la dose 1,25 pour 100 et a donné 90,2 et 90,3 pour 100 au bout de trois heures, 91,6 après un nouveau passage de trois heures, l'hydrogène n'étant pas présent dans le mélange pendant les expériences. On voit que le soufre est mieux entraîné par l'hydrogène que par l'air et que si l'action d'une très forte dose d'hydrogène sulfuré se traduit à la longue par une fatigue indéniable du catalyseur, la baisse de rendement qu'entraîne la présence de cette impureté est fort peu à redouter dans la pratique où sa proportion dépasse rarement 0,002 pour 100.

Action de l'Hydrogène phosphoré

Les quatre doses $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{100}$, $\frac{2}{10.000}$, $\frac{2}{100.000}$ pour

100 ont été essayées chacune sur un nouvel échantillon de platine pris dans une même feuille ; pour les deux dernières, l'hydrogène phosphoré était dilué d'azote comme pour les essais de la page 89.

Les résultats obtenus fournissent les quatre tracés de la figure 12 où les abscisses relatives à la 3ᵉ dose sont multipliées par 10.

t	T	D	n		R	N	
			1ʳᵉ dose. Echantillon pesant 1 gr. 92				
	Pour 100 en vol.	Pour 100 en vol.	heures	min.	Pour 100	heures	min.
711°	8,51	0	»	»	93,8	»	»
710	8,48	0,1	0	08	3,3	0	.08
710	8,49	0,1	1	.22	3,1	1	.30
708	8,45	0	22	.30	28,3	24	.00
710	8,44	0	3	.00	34,2	27	.00
710	8,49	0	40	.00	74,5	67	.00
			2ᵉ dose. Echantillon pesant 1 gr. 94				
710	8,55	0	»	»	94,9	»	»
710	8,52	0,02	0	.08	3,9	0	.08
710	8,50	0,02	1	.22	3,9	1	30
710	8,53	0	2	.30	40,2	4	.00
707	8,47	0	4	.30	64,9	8	.30
710	8,49	0	13	.00	79,4	21	.30
710	8,52	0	24	.30	86,5	46	.00
			3ᵉ dose. Echantillon pesant 1 gr. 95				
708	8,56	0	»	»	95,2	»	»
710	8,54	0,0002	0	.08	33,5	0	.08
710	8,50	0	0	.02	60,9	0	.10
708	8,53	0	1	.25	76,1	1	.35
709	8,50	0.0002	0	.05	32,0	1	.40
711	8,52	0	0	.03	65,1	1	.43
710	8,48	0	1	.25	75,5	3	.08
708	8,53	0	1	.30	79,3	4	.38

4e dose. Echantillon pesant 1 gr. 95

	Pour 100 en vol.	Pour 100 en vol.	heures	min.	Pour 100	heures	min.
708	8,49	0	»	»	95,6	»	»
712	8,46	0,00002	0	.05	75,6	0	05
710	8,50	0,00002	1	.25	71,4	1	.30
709	8,51	0,00002	1	.30	71,6	3	.00
710	8,48	0,00002	1	.30	71,6	4	.30
710	8,48	0	0	.05	75,5	4	.35
711	8,50	0	1	.25	80,5	6	.00
710	8,53	0	1	.30	81,1	7	.30
710	8,42	0	7	.30	84,4	15	.00

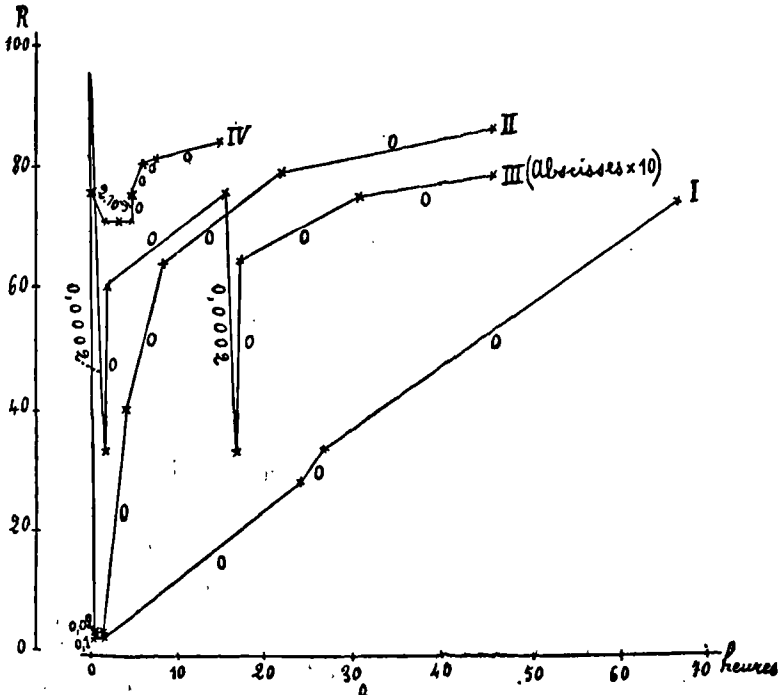


fig. 12

On voit que l'hydrogène phosphoré, figurant comme unique impureté dans le mélange d'air et d'ammoniac, se comporte comme un poison déjà redoutable à la dose infime de $\frac{1}{50.000}$ pour 100 et que son influence doit être sensible dès que sa proportion atteint quelques millionièmes pour 100.

Il agit à la façon de l'hydrogène sulfuré, mais avec une intensité approximativement 100.000 fois plus forte, puisqu'à la dose de 0,00002 pour 100 il se montre à peu près aussi nuisible que l'est ce gaz à la dose de 2 pour 100. Comme pour celui-ci, la baisse de rendement, d'autant plus grande que la teneur est plus élevée, ne persiste que tant que l'impureté est présente, mais la régénération est lente.

Si l'on considère que la proportion de ce gaz extrêmement toxique atteint et dépasse parfois celle de l'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux industriel, on s'explique parfaitement les extinctions des catalyseurs du type Ostwald.

Action de l'acétylène

Cette action a été étudiée à l'aide de deux échantillons de platine neuf. L'un de ces catalyseurs ne pesait que 1 gr. 70 ; disposé dans un tube de quartz de section intérieure un peu plus grande que précédemment (3 cm² 40 au lieu de 2 cm² 50), il n'avait permis d'atteindre que 91,2 pour 100 comme rendement à la température de 710° et a été employé ici dans le but de vérifier le relèvement initial causé par la présence de l'acétylène.

t	T	D	n		R	N	
			1. Echantillon pesant 1 gr. 90				
	Pour 100 en vol.	Pour 100 en vol.	heures	min.	Pour 100	heures	min.
710°	8,31	0	»	»	93,1	»	»
712	8,27	0,42	0	.10	95,9	0	.10
710	8,33	0,42	3	.15	91,9	3	.25
708	8,31	0	0	.10	90,2	3	.35
710	8,28	0,42	3	.00	85,7	6	.35
709	8,30	0	0	.40	79,1	7	.15
709	8,35	0	6	.00	78,7	13	.15
			2. Echantillon pesant 1 gr. 70				
710	8,38	0	»	»	91,2	»	»
710	8,35	0,19	0	.10	94,1	0	.10
710	8,39	0	0	.10	92,8	0	.20
707	8,40	0,44	0	.06	91,4	0	.26
710	8,44	0,44	0	.06	87,8	0	.32
709	8,41	0,44	0	.06	72,3	0	.38
709	8,38	0	0	.40	71,9	1	.18
709	8,43	0	2	.00	71,4	3	.18
710	8,41	0,44	0	.06	70,6	3	.24
708	8,35	0	4	.00	70,4	7	.24
712	8,35	0,19	1	.00	66,7	8	.24
711	8,37	0	1	.30	65,0	9	.54
709	8,32	0	4	.30	65,2	14	.24

Le rendement est bien augmenté au cours des premières minutes d'action des doses considérées d'acétylène (0,19 — 0,44 pour 100) ; mais il diminue ensuite progressivement, contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'hydrogène, et il tombe bien plus rapidement que pour des teneurs plus grandes en hydrogène sulfuré.

On constate en outre que l'action de l'acétylène, se différenciant nettement en cela de celles de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène phosphoré, est caracté-

risée par ce fait que la baisse de rendement qui en résulte est surtout liée à la quantité absolue d'impureté qui a passé ; cette baisse de rendement continue à s'accentuer quand on diminue la proportion actuelle de l'acétylène et même pendant un certain temps après qu'on l'a annulée (graphiques I et II de la figure 13).

Divers moyens ont été vainement tentés pour obtenir une régénération au moins partielle du platine, en particulier le polissage au brunissoir d'agate ; ce procédé avait parfaitement réussi dans d'autres essais où le catalyseur était soumis vers 300° dans un tube de verre à l'action de l'hydrogène arsénié dilué d'hydrogène, puis vers 700° dans un tube en quartz à l'action du mélange d'air et d'ammoniac : les dernières déterminations pouvaient faire croire, contraire-

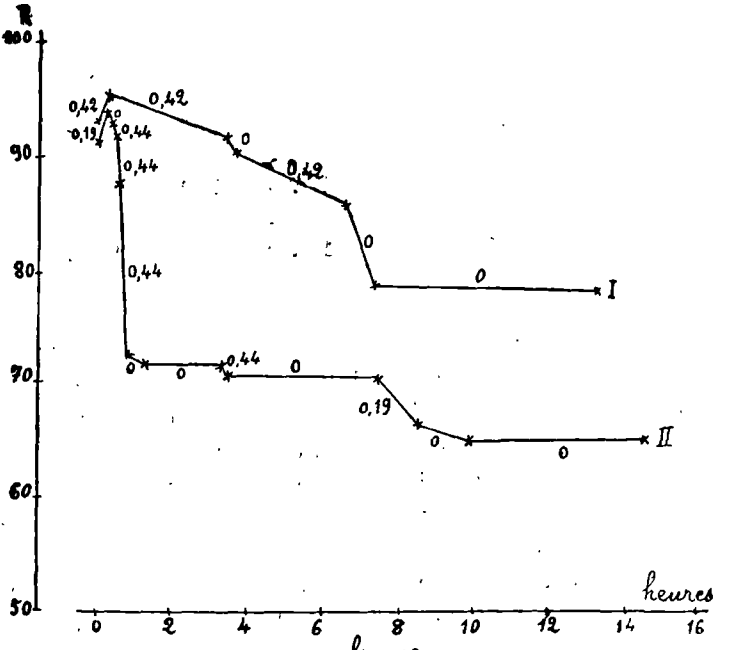


fig. 13

ment aux premières, à une dépréciation du rendement par la présence initiale de l'arsenic dans le métal, mais les boulettes de platine avaient été fortement déformées au cours des multiples changements de tube et le polissage des bandelettes métalliques par trop froissées leur rendit leur activité première. L'action de l'acétylène laisse donc subsister une altération beaucoup plus grave que la modification superficielle due au changement de structure. L'impossibilité de la régénération du catalyseur ne permet pas d'attribuer l'influence nuisible de ce gaz à de l'hydrogène phosphoré l'accompagnant par suite d'une purification imparfaite ; cependant, ce dernier composé agit de façon si nette et si rapide, même lorsqu'il est extrêmement dilué, qu'il a été souvent seul incriminé par les expérimentateurs et sa toxicité est si grande que certains d'entre eux n'ont pas hésité à infirmer leurs premières conclusions défavorables à l'acétylène pour imputer toute action nocive à sa présence à l'état de traces [1].

Il convient de signaler que la plus faible dose figurant dans le tableau ci-dessus est environ 10 fois plus forte que dans le cas pratique le plus défavorable. Néanmoins, les catalyseurs du type Ostwald ont une durée de vie bien supérieure à celle que laisseraient prévoir les nombres précédents et leur fonctionnement en régime stable a pu être observé dans des conditions où, d'après les résultats trouvés pour l'hydrogène phosphoré, leur allumage eut dû être impossible. On est ainsi amené à supposer qu'il n'y a pas additivité des effets des impuretés et à étudier l'action de mélanges binaires et ternaires des trois gaz qui viennent d'être considérés.

[1] G.-B. Taylor et Julian Kapps, Journ. of industr and engin. Chemistry 10 (1918), p. 457 et 11 (1919), p. 27.

Cas du mélange d'acétylène et d'hydrogène sulfuré

La série de mesures ci-après est relative à l'intoxication du platine par le mélange de 9 volumes d'acétylène et de 1 volume d'hydrogène sulfuré ; la dose du premier gaz est désignée par A, celle du second par S, le graphique correspondant par AS (fig. 14).

t	T	A	S	n		R	N	
			Echantillon pesant 1 gr. 9					
	Pour 100 en vol.			heures	min.	Pour 100	heures	min.
709°	8,35	0,	0	»	»	96,0	»	»
710	8,32	0,18	0,18 : 9	0	.10	100,0	0	.10
709	8,36	0,18	0,18 : 9	2	.30	94,3	2	.40
709	8,31	0	0	9	.00	96,6	11	.40
711	8,29	0,32	0,32 : 9	0	.10	94,3	11	.50
710	8,34	0,32	0,32 : 9	2	.30	94,0	14	.20
710	8,31	0	0	4	.45	94,3	19	.05
709	8,34	0,50	0,50 : 9	0	.10	93,7	19	.15
709	8,35	0,50	0,50 : 9	3	.15	93,0	22	.30
709	8,33	0	0	4	.00	93,6	26	.30
710	8,36	0,47	0	0	.10	92,9	26	.40
708	8,31	0,47	0	3	.00	85,9	29	.40
709	8,27	0,47	0	4	.00	82,5	33	.40
711	8,36	0	0	1	.30	90,2	35	.10
709	8,32	0	0	9	.00	92,6	44	.10

On assiste encore au relèvement initial du rendement, mais on n'observe plus ensuite la chute rapide qui, dans les expériences précédentes, continuait après la suppression de l'acétylène (fig. 13) ; bien que les teneurs soient, pour celui-ci, comparables à celles alors réalisées, et, pour l'hydrogène sulfuré, très inférieures à celles qui ont été essayées, le mélange des deux impuretés se comporte à peu près comme s'il était constitué par de l'hydrogène sulfuré pur.

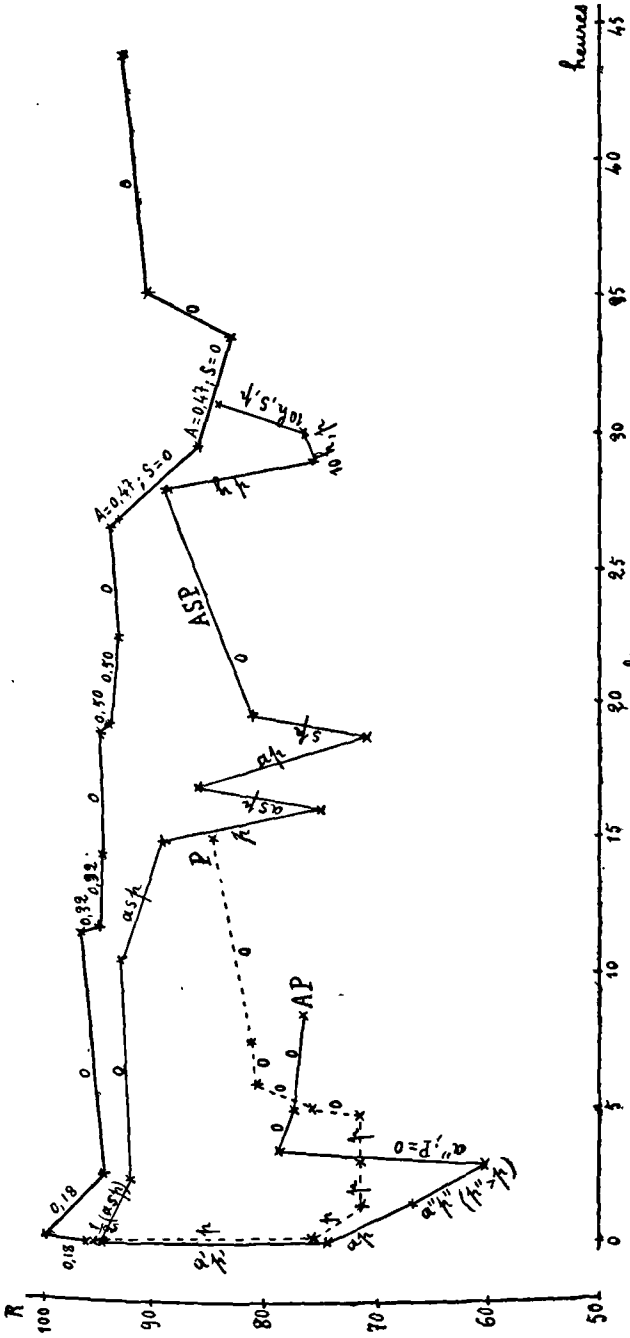

R
100
90
80
70
60
50
heures
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
ASP
AP
P
A=0,47; S=0
A=0,47; S=0
0,18
0,32
0,50
0,50
0,32
0,18

fig 14.

La faible proportion de ce dernier gaz protège d'ailleurs bien le platine vis-à-vis de l'acétylène, car si on la supprime le rendement diminue rapidement ; toutefois, le rendement ainsi abaissé de 93,6 à 82,5 pour 100 a pu être relevé jusqu'à 92,6 pour 100 en faisant passer le mélange habituel d'air et d'ammoniac.

La présence d'hydrogène sulfuré à côté de l'acétylène, tout au moins dans le rapport en volumes indiqué, $\frac{1}{9}$, qui est à peu près celui qu'on rencontre dans la pratique, permet donc d'expliquer la lenteur relative de la détérioration des catalyseurs industriels.

Cas du mélange d'acétylène et d'hydrogène phosphoré

Les résultats du tableau ci-dessous fournissent le graphique désigné par AP sur la figure 14 ; ils montrent que l'acétylène (essayé jusqu'à la dose de 0,34 %) n'empêche ni l'empoisonnement par l'hydrogène phosphoré (à la dose de 0,000020 — 0,000024 %) ni la régénération par le mélange d'ammoniac et d'air tout en fatiguant le catalyseur comme à l'habitude.

t	T	A	P	n		R	N	
			Echantillon pesant 1 gr. 94					
	Pour 100 en vol.			heures	min.	Pour 100	heures	min.
710°	8,47	0	0	»	»	94,7	»	»
708	8,44	0,34	0,000024	0	.05	74,4	0	.05
708	8,51	0,31	0,000020	1	.30	67,0	1	.35
710	8,48	0,125	0,000022	1	.15	60,1	2	.50
708	8,44	0,125	0	0	.45	78,8	3	.35
711	8,49	0	0	1	.30	77,2	5	.05
709	8,44	0	0	3	.30	76,5	8	.35

Les lettres a, a', a'', p, p', p'' de la figure 14 se rapportent aux différentes doses d'acétylène et d'hydrogène phosphoré, la dose p de ce dernier gaz étant égale à 0,00002 %, c'est-à-dire à celle qui a fourni le graphique IV de la figure 12 reproduit ici (avec l'indication P) dans un but de comparaison.

Cas de mélanges d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène sulfuré avec ou sans acétylène

Les essais suivants ont été effectués consécutivement sur un même échantillon de platine neuf. L'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré agissent d'abord ensemble, leurs proportions respectives étant 0,19 —, 0,01 et 0,00001 pour 100 ; puis celles-ci sont doublées de sorte que la dose de l'hydrogène phosphoré est précisément celle qui vient d'être désignée par p ; les deux autres impuretés sont ensuite simultanément ou successivement supprimées afin de mettre en évidence leurs rôles respectifs dans le mélange.

t	T	A	S	P	n		R	N	
				Echantillon pesant 1 gr. 92					
710°	8,49	0	0	0	»h	»m	94,4	»h	»m
710	8,45	0,19	0,01	0,00001	2	.30	91,5	2	.30
710	8,41	0	0	0	8	.00	92,5	10	.30
709	8,46	0,38	0,02	0,00002	4	.00	89,1	14	.30
710	8,47	0	0	0,00002	1	.30	74,4	16	.00
710	8,44	0,38	0,02	0,00002	1	.00	85,9	17	.00
708	8,48	0,38	0	0,00002	1	.30	70,9	18	.30
709	8,47	0	0,02	0,00002	1	.00	80,8	19	.30
710	8,53	0	0	0	8	.30	88,9	28	.00

Après quatre heures d'action du mélange ternaire à doses doublées, le rendement est 89,1 p. 100, alors que la même proportion d'hydrogène phosphoré agissant

isolément le fait tomber dans le même temps à 71,5 pour 100 d'après les résultats de la page 105.

Ce qui a été dit plus haut à propos de l'addition de l'acétylène au phosphure d'hydrogène reste vrai en présence de l'hydrogène sulfuré dont l'influence favorable est rendue manifeste par la suppression de ce dernier gaz dans le mélange.

Les expériences suivantes montrent d'ailleurs que l'heureux antagonisme de l'hydrogène sulfuré vis-à-vis de l'hydrogène phosphoré ne peut être attribué à l'hydrogène qt'il libère par dissociation.

t	T	Hydrogène pr100 en vol.	S	P	n	R	N
		Même échantillon que précédemment					
709°	8,47	0,02	0	0,00002	1 .00	75,4	29 .00
710	8,50	0,2	0	0,00002	1 .00	76,4	30 .00
710	8,46	0,2	0,02	0,00002	1 .00	84,4	31 »00

Le remplacement de l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène à dose égale ou à dose décuple n'empêche pas l'hydrogène phosphoré d'exercer son action toxique, tandis qu'il suffit de faire intervenir en outre l'hydrogène sulfuré à la même dose que précédemment pour que le rendement se relève de suite.

Tous ces faits sont nettement apparents sur la figure 14 (graphique ASP).

6. Résumé des conclusions fournies par l'étude des impuretés gazeuses

1° *Action de chaque impureté agissant isolément.*

L'acétylène abaisse peu à peu le rendement de façon définitive. Avec l'hydrogène sulfuré ou avec l'hydrogène phosphoré, le rendement varie en sens in-

verse de la dose d'impureté ; mais, alors que quelques millionièmes pour 100 en volume de phosphure d'hydrogène exercent déjà une influence nuisible, l'hydrogène sulfuré ne manifeste la sienne que pour des doses 50.000 à 100.000 fois plus fortes.

2° *Action des mélanges d'impuretés.*

Les effets de l'hydrogène phosphoré et de l'acétylène sont additifs pour les mélanges de ces gaz ; mais l'hydrogène sulfuré joue le rôle d'antidote par rapport à chacun d'eux et, si on le supprime des mélanges contenant du phosphure d'hydrogène, la toxicité considérable de celui-ci se manifeste immédiatement. Ceci suffit à expliquer et la lenteur relative de l'usure et la possibilité du fonctionnement des catalyseurs du genre Ostwald avec l'emploi de l'ammoniac provenant de la cyanamide calcique, les impuretés précédentes étant alors toutes trois présentes.

Résumé Général

1. L'appareil étudié dans la première partie du Mémoire se prête à la détermination des rendements de l'oxydation catalytique du gaz ammoniac par l'air pendant le fonctionnement du catalyseur en régime permanent ; il a permis de faire varier entre des limites bien suffisantes la température, le débit du mélange gazeux et sa concentration en ammoniac (et même en oxygène ou en azote). La durée de contact de ce mélange avec le platine peut être rendue extrêmement petite en employant un montage analogue à celui qui a été décrit dans la Troisième Partie (p. 86) ; il est alors possible d'expérimenter avec un catalyseur à température entretenue ou non.

2. L'étude faite avec cet appareil, en collaboration intime avec M. Pascal, a révélé pour chaque catalyseur essayé un intervalle optimum de température et soit un intervalle optimum soit une limite supérieure optima du titre en ammoniac.

En comparant les différents catalyseurs au point de vue de leur forme, elle a montré que, pour les surfaces catalysantes les plus avantageuses, le rayon de courbure est le plus grand et la température optima la plus basse (en exceptant le cas de la forme due à Ostwald qui laisse aisément passer des quantités appréciables d'ammoniac) ; en se plaçant au point de vue de leur épaisseur, il a été constaté que, dans le cas des courbures suffisamment faibles, la réduction de la durée de contact élève la température optima et diminue l'influence défavorable de la surchauffe.

3. L'usure progressive des catalyseurs est d'autant plus rapide que la proportion des impuretés gazeuses considérées est plus grande : l'acétylène, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré qui accompagnent toujours l'ammoniac obtenu à partir de la cyanamide

calcique sont tous trois séparément nuisibles ; en opérant à température et titre en ammoniac constants, on trouve que chacun de ces gaz influe de deux façons différentes : sur le rendement par sa dose actuelle, sur le vieillissement du catalyseur par la totalité de son action envisagée sous le rapport de l'intensité et de la durée.

Pendant le passage de l'impureté, le rendement est plus grand qu'après sa suppression s'il s'agit d'acétylène, plus petit s'il s'agit de l'un des deux autres gaz et notamment de l'hydrogène phosphoré qui est considérablement plus toxique que l'hydrogène sulfuré; mais il est inférieur à la valeur qu'il posssédait avant l'action du gaz étranger, si on laisse de côté l'influence initiale de l'acétylène ; celui-ci entraîne une dépréciation définitive du rendement, tandis que la régénération du platine est possible dans les deux autres cas ; le vieillissement du catalyseur, qui constitue le principal effet de l'acétylène, n'est mis en évidence, pour les deux autres impuretés, que par la restauration incomplète de l'activité première du métal longtemps après leur suppression.

A part celle de l'hydrogène sulfuré, ces actions individuelles devraient mettre rapidement hors de service les catalyseurs qui les subissent. En réalité, en opérant avec des mélanges où les teneurs des trois impuretés précédentes sont proportionnelles à celles que l'analyse leur attribue en moyenne dans le mélange industriel, on constate que l'hydrogène sulfuré combat très efficacement et le vieillissement du platine par l'acétylène et la dépréciation actuelle du rendement par l'hydrogène phosphoré ; l'influence exercée sur le métal à ces deux points de vue se borne à peu près à celle qui résulterait de l'action d'une dose d'hydrogène sulfuré égale à la somme des doses des trois impuretés gazeuses.

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

Etude des divers procédés industriels permettant d'extraire, à l'état pratiquement pur, les divers gaz entrant dans la composition de l'air.

Vu et permis d'imprimer :
Lille, le 27 Mai 1922

Le Recteur de l'Académie,
G. Lyon.

Vu et approuvé :
Lille, le 26 Mai 1922

Le Doyen,
A Chatelet.

TABLE DES MATIERES

PREMIERE THESE

pages

INTRODUCTION 7

PREMIÈRE PARTIE. — *Dispositif et mode opératoire.*

1. Généralités 12
2. Réalisation des mélanges d'air et d'ammoniac 13
3. Obtention de débits gazeux constants.. 15
4. Réglage de la température du catalyseur 17
5. Préparation du tube pour l'étude d'un catalyseur 18
6. Absorption et dosage des produits formés 20
7. Détermination du titre en ammoniac .. 25
8. Prélèvement des produits formés à partir d'une quantité connue d'ammoniac 34
9. Marche d'une expérience 38
10. Calcul du rendement 39
11. Exemple de détermination d'un rendement 39
12. Critique du procédé 41

pages

DEUXIÈME PARTIE. — *Etude de l'oxydation catalytique du gaz ammoniac pur* 51

1. Catalyseur formé de boulettes de platine froissé 52
2. Catalyseur formé d'un tampon de fil de platine de 0^{mm} 02 de diamètre 59
3. Catalyseur multitubulaire en lames plissées de 0^{mm} 01 d'épaisseur 65
4. Catalyseur formé par la superposition de trois toiles de platine 66
5. Catalyseur formé de cinq toiles de platine accolées 68
6. Catalyseur formé de mousse de platine sur support soluble 69
7. Conclusions générales 71
8. Conclusions particulières 72
9. Résumé 74

TROISIÈME PARTIE. — *Oxydation catalytique du gaz ammoniac en présence d'impuretés gazeuses.*

1. Considérations préliminaires 77
2. Mode de préparation et de purification des gaz 82
3. Mode d'introduction des impuretés gazeuses en proportions connues 83
4. Emploi de la méthode d'observation directe 86

Action de l'hydrogène sulfuré 87

pages

Action de l'hydrogène phosphoré 89

Action de l'acétylène 91

Action des vapeurs de divers corps (dérivés du phosphore, de l'arsenic, du silicium) 92

Conclusions 97

5. Résultats obtenus en ayant recours au chauffage extérieur 98

Action de l'hydrogène 99

Action de l'hydrogène sulfuré 100

Action de l'hydrogène phosphoré 103

Action de l'acétylène 106

Cas du mélange d'acétylène et d'hydrogène sulfuré 110

Cas du mélange d'acétylène et d'hydrogène phosphoré 112

Cas de mélanges d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène sulfuré avec ou sans acétylène 113

6. Résumé des conclusions fournies par l'étude des impuretés gazeuses 114

Résumé général 116

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté 119

Imprimerie G. SAUTAI
46, rue Gauthier-de-Châtillon. — Lille.