

SEPARATUM

56519

HELVETICA CHIMICA ACTA

543.08

P 656

2

VOLUMEN I

FASCICULUS SECUNDUS

Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions
chimiques

par

Alexandre Pinkus.

(25. IV. 18.)

BASILEAE ET GENEVAE . IN AEDIBUS GEORG & CO.
MCMXVIII

Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques

par

Alexandre Pinkus.

(25. IV. 18.)

L'ionisation des gaz par réaction chimique a été pendant longtemps considérée par la plupart des physiciens comme un fait démontré, pouvant d'ailleurs trouver une explication dans la théorie électronique de la matière¹⁾. Cette manière de voir a suscité ces

¹⁾ *Beattie*. Ph. Mag. [5] **48**, 97 (1899); [6] **1**, 442 (1901). — *G. Lebon*. C. R. **130**, 895 (1900). — *Garret et Willows*. Ph. Mag. [6] **8**, 437 (1904). — *J. Cunningham et C. Mukerji*. Jahrb. Elektr. **4**, 370 (1908). — *G. Réboul*. C. R. **149**, 112 (1909). — *Haber et Just*. W. [4] **30**, 411 (1909) et Z. El. Ch. **16**, 275 (1910); **17**, 592 (1911); **20**, 483 (1914). — *Tanatar et Bursker*. ZR **45**, 1 (1913); **47**, 956 (1915) etc.

derniers temps de nombreuses critiques et un grand nombre d'auteurs attribuent aujourd'hui l'émission de centres chargés que l'on observe pendant certaines réactions chimiques non pas à la réaction elle-même, mais à des phénomènes d'ordre purement physique qui l'accompagnent, tels que l'incandescence, la luminescence, le barbotage, le clivage, etc.¹⁾. A vrai dire, les deux hypothèses peuvent se justifier, et il est possible que la cause chimique et la cause physique jouent toutes les deux un rôle dans le phénomène. Mais tandis qu'il existe des preuves expérimentales nombreuses et bien établies de l'ionisation par incandescence, luminescence, barbotage, etc., il n'en est pas de même de l'ionisation par voie chimique. En effet, parmi toutes les réactions étudiées au point de vue qui nous occupe et ayant donné des résultats positifs, il n'en est pas une seule qui soit complètement à l'abri des phénomènes physiques accessoires dont nous venons de parler. Cela paraît dû principalement au fait que presque toutes les réactions étudiées font intervenir soit parmi les corps réagissants, soit parmi les produits de la réaction, des solides ou liquides à côté des gaz dont on étudie l'ionisation. Or, dans toute réaction de ce genre, il est impossible d'éviter d'une manière certaine les phénomènes de barbotage et de variations superficielles au contact de la phase gazeuse et des phases solides ou liquides. On introduit ainsi des causes d'ionisation indépendantes de la rupture de l'équilibre chimique, et l'interprétation exacte de l'origine du phénomène devient de ce chef extrêmement difficile et toujours plus ou moins arbitraire.

Ces considérations nous ont amené à entreprendre une série de recherches sur l'ionisation qui accompagne les réactions chimiques, en limitant le champ expérimental à des réactions purement gazeuses et en opérant dans des conditions rendant impossible toute cause perturbatrice d'origine physique. On trouvera dans la présente note un bref exposé de la méthode suivie et les résultats des premières expériences ayant porté sur les systèmes bioxyde d'azote-oxygène et bioxyde d'azote-chlore.

La méthode employée consiste, en principe, à faire réagir les deux gaz dans un ballon en verre muni d'une électrode en platine iridié, reliée à un électromètre chargé. Cette électrode

¹⁾ L. Bloch. A. Ch. [8] 22, 370 et 441 (1911). — De Broglie et Brizard. A. Ch. [8] 16, 6 (1909) et C. R. 149, 924 (1909); 150, 969 et 916 (1910); 152, 136 (1911) etc.

est soudée directement aux parois du ballon, sans interposition d'un isolant autre que le verre. On évite ainsi les causes d'erreurs pouvant provenir de l'attaque d'isolants tels que la paraffine, l'ambre jaune, le soufre, la diélectrine, qui ne résistent pas toujours à une action prolongée de réactifs gazeux énergiques. Mais la constante diélectrique du verre étant relativement élevée, la décharge spontanée de l'électromètre est assez rapide dans ces conditions, et sa vitesse varie de plus dans d'assez larges limites avec les conditions atmosphériques, l'état hygroscopique en particulier, même si on a eu soin de paraffiner extérieurement les parois du ballon afin de les préserver du dépôt d'humidité. Il n'est donc pas possible avec ce dispositif de se limiter à une simple mesure de la vitesse de déperdition de l'électromètre, cette vitesse pouvant varier d'une expérience à l'autre, indépendamment de toute ionisation. Il nous a fallu par conséquent recourir à une méthode de mesure consistant à observer non pas le temps que met le fil de l'électromètre à parcourir un intervalle déterminé de l'échelle, mais *la variation de la vitesse de ce déplacement au moment où commence à agir l'agent ionisant*, soit, dans le cas qui nous occupe, au moment où commence la réaction chimique. Cette méthode nous a donné entière satisfaction. Nous l'avons vérifiée au point de vue de l'exactitude et de la sensibilité par des expériences à blanc, avec différents gaz soigneusement privés d'ions, et par des essais avec de l'air faiblement ionisé par barbotage dans de l'eau distillée.

Les appareils pour la préparation et la purification des gaz ainsi que l'appareil de mesure étaient entièrement construits en verre soudé¹⁾. L'électromètre employé était l'électromètre bifilaire de *Wulf*. La charge de l'électrode destinée à capter les ions libérés dans le gaz était de ± 165 volts. Une division de l'échelle cor-

¹⁾ L'oxyde d'azote a été préparé par décomposition d'une solution diluée de nitrite de soude par l'acide sulfurique dilué; l'oxygène, par décomposition par la chaleur du permanganate de potassium pur cristallisé; le chlore, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium. La purification des gaz par voie chimique et par distillation fractionnée a été effectuée par les méthodes bien connues, depuis longtemps en usage au laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève. (On trouvera les détails de ces manipulations dans les nombreux travaux effectués dans ce laboratoire sur les densités des gaz et les révisions des poids atomiques, publiés dans le Journal de Chimie physique.)

respondait à 2,8 volts; on appréciait à l'œil le $\frac{1}{4}$ de division, soit une perte de charge de 0,7 volts. Après chaque expérience on traçait la courbe représentative de la vitesse de décharge de l'électromètre en portant en abscisses les temps et en ordonnées les divisions de l'échelle, soit les potentiels. En l'absence d'ionisation, cette courbe était toujours parfaitement régulière et continue, sans aucun point anguleux ou d'inflexion. Dans le cas, au contraire, d'une production de centres chargés dans le gaz baignant l'électrode, la courbe présentait un point anguleux très net marquant le début de l'ionisation et l'accélération de la décharge de l'électroscope qui en résulte. L'angle que forment les deux branches de la courbe en ce point est évidemment d'autant plus aigu que le nombre d'ions présents dans le gaz est plus grand, ce qui permet de se rendre compte de l'intensité de l'ionisation observée.

Résultats:

I. *Réaction*: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Les proportions des deux gaz ont varié dans nos expériences de 0,5 à 8 volumes d'oxyde d'azote pour un volume d'oxygène. La pression du mélange dans le ballon à électrode était comprise entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ atmosphère. Toutes les expériences ont donné des résultats entièrement négatifs: le ralentissement de la décharge de l'électromètre à mesure que le potentiel diminue n'est pas influencé par la réaction, quels que soient le signe de la charge et les proportions des deux gaz, et toutes les courbes de la vitesse de décharge sont parfaitement régulières, sans aucun point anguleux. La réaction entre le bioxyde d'azote et l'oxygène n'est donc pas accompagnée d'une ionisation sensible. Ce résultat est d'ailleurs conforme avec ceux trouvés précédemment par *de Broglie et Brizard*¹⁾ et *L. Bloch*²⁾.

II. *Réaction*: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$. Les expériences avec le système chlore-bioxyde d'azote ont donné des résultats tantôt négatifs, tantôt positifs, suivant la proportion des deux gaz. Toutes les fois qu'on opérait avec un grand excès de chlore

$$\left(\frac{\text{Cl}_2}{\text{NO}} \geq \frac{1}{2} \text{ en volume} \right),$$

¹⁾ *De Broglie et Brizard*, C. R. **149**, 923 (1909).

²⁾ *L. Bloch*, A. Ch. [8] **23**, 43 (1911).

on observait une ionisation notable du gaz pendant la réaction; la vitesse de décharge de l'électromètre augmentait brusquement au moment où la réaction commençait et gardait pendant quelques minutes une valeur anormale; toutes les courbes représentatives de cette vitesse présentaient des points anguleux très marqués correspondant au début de la réaction. Par contre, dans les expériences avec un excès de bioxyde d'azote ou même avec un faible excès de chlore, aucune ionisation n'a pu être décelée. Ce résultat pourrait peut-être s'expliquer par la formation d'un composé intermédiaire instable tel qu'un acide chlorhypoazotique NOCl_2 , qui ne prendrait naissance qu'en présence d'un excès notable de chlore et dont la formation ou la destruction serait accompagnée de l'émission de centres chargés. Quoi qu'il en soit, l'ionisation que nous avons observée semble bien avoir pour origine une réaction chimique se passant en milieu gazeux et à froid, donc dans des conditions qui excluent toute cause perturbatrice. On aurait dans ce cas une preuve expérimentale directe de la possibilité de l'ionisation par voie purement chimique. Mais, vu l'importance de la question, il nous paraît nécessaire, avant d'émettre un jugement définitif sur la portée de ces expériences, d'étendre nos recherches en faisant varier dans de larges limites les proportions des deux gaz et en cherchant à caractériser, si possible, les produits intermédiaires qui pourraient prendre naissance pendant la réaction.

Genève, Laboratoire de Chimie physique
de l'Université, août 1917.

Un mémoire détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraîtra dans le Journal de Chimie physique.