Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1929)

Artikel: Sur l'azoturation du Manganèse
Autor: Duparc, L. / Wenger, P. / Cimerman, Ch.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741025

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 06.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Dans la région de la Versoix, on retrouve le même contact de la moraine supérieure sur des argiles stratifiées ou compactes interglaciaires. On peut faire cette observation en plusieurs points de la partie inférieure du Nant de Crève-Cœur (altitude de 390 environ). On peut dès lors se demander si les argiles stratifiées que l'on retrouve à des altitudes correspondantes dans la région de Bellevue-le-Vengeron ne sont pas également interglaciaires. Dans la région de Versoix, comme dans celle d'Hermance, la moraine de fond supérieure repose à des altitudes de plus en plus faibles à mesure que l'on s'approche du lac.

Conclusions: 1. La région de Versoix-Hermance montre une série intéressante des terrains quaternaires. Cette série correspond à deux phases glaciaires séparées par une phase interglaciaire.

2. La base de l'interglaciaire est marquée par des argiles et sablons stratifiés ou compacts; la partie supérieure est représentée par des graviers fluvioglaciaires.

3. Sur la rive droite, le fluvioglaciaire est peu important, tandis que les argiles interglaciaires montrent une grande épaisseur.

4. La moraine de fond supérieure occupe un sillon sur l'emplacement du lac actuel.

Publié avec l'autorisation de la Commission Géologique Suisse.

L. Duparc, P. Wenger et Ch. Cimerman. — *Sur l'azoturation du Manganèse.*

Plusieurs auteurs ont étudié la question de l'azoturation du manganèse dans des buts différents, en employant diverses méthodes et un matériel de départ de constitution variable; ils sont arrivés à des conclusions divergentes:

Prelinger [1] fixe avec un manganèse pyrophorique, dans un courant d'azote, 9,18 % d'azote, et attribue à l'azoture la formule $Mn_5 N_2$; dans un courant d'ammoniaque, 13,59 %, et attribue la formule $Mn_3 N_2$.

[1] PRELINGER. Monats. f. Ch. 1894. Vol. 15 p. 391.

Haber et Oordt [1] contestent les formules de Prelinger.

Wedekind et Veit [2] donnent à l'azoture de manganèse la formule $Mn_7 N_2$.

Schukof [3] fixe avec un manganèse à 99,2 % jusqu'à 12 % d'azote et prétend que par l'action de l'azote sur le manganèse, il se forme des solutions solides d'azote dans le métal ou d'un azoture dans le métal.

Vallensi [4] fixe avec un manganèse pyrophorique jusqu'à 15,4 gr d'azote pour 100 gr de métal, avec un manganèse alumino-thermique jusqu'à 13,8 gr et avec un manganèse Moissan jusqu'à 6,8 gr et prétend, comme Schukof, qu'on est en présence d'un système divariant.

Tous les auteurs ont étudié un ou plusieurs des trois facteurs ci-dessous:

1. Composition et provenance du manganèse.
2. Température.
3. Durée de la réaction.

Personne n'a étudié les facteurs pression et catalyseur. Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude des trois facteurs déjà connus et d'étudier surtout les deux facteurs nouveaux: pression et catalyseur. Voici, brièvement rapportées, les conclusions de nos recherches.

Facteur 1. — *Composition et provenance du manganèse.*

a) *Manganèse pyrophorique.*

On obtient aisément le manganèse pyrophorique par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse additionnée de sulfate d'ammonium avec une cathode de mercure et en employant comme anolyte le sulfate de manganèse seul; puis en

[1] Haber et Oordt. Zeit. f. Anorg. Ch., 1905, Vol. 44 p. 370.
[2] Wedekind et Veit. Ber. 1908, Vol. 41 p. 3769.
[3] Schukof. Journ. Soc. Phys. Ch. russe 1910, Vol. 42 p. 40.
[4] Vallensi. Thèse de Doctorat, Paris 1929, série A., N° 1180, N° d'ordre 2045.

distillant l'amalgame obtenu dans un courant d'hydrogène. L'emploi de sulfate de manganèse au lieu de chlorure de manganèse est préférable parce qu'on évite ainsi le dégagement du chlore. Cette méthode est indiquée par Campbell [1].

Ce manganèse s'oxyde instantanément à l'air et on ne peut l'azoturer, à moins de chasser le mercure dans un courant d'azote.

b) *Manganèse technique.*

Nous avons employé deux manganèses que nous appellerons A et B. *Le manganèse A* est fourni par la maison Kahlbaum, avec indication « reinst ». L'analyse qualitative a montré la présence des impuretés suivantes: C, Si, Fe, Al.

	Azote fixé en %
Seuil d'absorption d'azote: 500° C.	2,93
Maximum d'absorption à 680°-700° C.	8,18

Le manganèse B — Composition chimique:

Si	1,14	%
Fe	1,36	»
Al	0,49	»
P	0,18	»
C	0,08	»
Mn	96,75	»
	100	%

		Azote fixé en %
Seuil d'absorption d'azote	740° C.	6,24
maximum »	780° C.	7,12

Ces chiffres montrent que le seuil de la réaction et le maximum varient avec le manganèse employé. Nous cherchons à établir une relation entre l'azoturation et la composition chimique du métal d'une part et sa structure d'autre part.

[1] Journ. of Chem. Soc. Vol. 125 p. 1713 (1924, II).

FACTEUR 2. — *Température.*

Essais avec Manganèse A.

N°	Poids	Tempér.	Durée	% azote fixé	Observations
1	1 gr	500° C.	1 h.	2,93	L'abs. commence
2	»	580° C.	»	5,81	500° C.
3	»	620° C.	»	7	
4	»	660° C.	»	7,81	
5	»	680° C.	»	8,14	
6	»	700° C.	»	8,18	
7	»	740° C.	»	8,02	
8	»	780° C.	»	7,88	
9	»	860° C.	»	7,42	

Essais avec Manganèse B.

10	1 gr	740° C.	1 h.	6,24	L'abs. commence
11	»	780° C.	»	7,12	à 740° C.
12	»	820° C.	»	6,93	
13	»	860° C.	»	6,63	
14	»	900° C.	»	6,52	
15	»	920° C.	»	6,51	
16	»	940° C.	»	——	La subst. est restée collée à la nacelle

Ces essais nous montrent que l'absorption varie avec la provenance du manganèse. Dans les deux séries d'essais néanmoins l'allure de la courbe est la même. Les courbes passent toutes les deux par un maximum et sont presque parallèles. A partir du maximum, on constate la dissociation de l'azoture: la courbe descend. [La courbe descend probablement plus rapidement que nous ne l'avons constaté, la dissociation étant plus forte, mais en passant par refroidissement par la température du maximum, il se fixe vraisemblablement encore de l'azote et nos chiffres sont supérieurs aux chiffres réels.]

Nos résultats ne concordent pas avec ceux de Vallensi et de Schukof. Cela tient probablement à la différence de constitution des produits de départ.

Remarque. — La teneur en azote a été déterminée dans chaque essai par le dosage d'ammoniaque au moyen de la micro-méthode de Kjeldahl [1].

[1] DERRIEN et FONTES. *Chim. Biol. Méd.*, p. 203.

FACTEUR 3. — *Durée de la réaction.*

Essais avec Manganèse A.

N°	Poids	Tempér.	Durée	% azote fixé
17	1 gr	680° C.	1 h.	8,14
18	»	»	2 h. ½	8,34

Essais avec Manganèse B.

19	1 gr	740° C.	1 h.	6,24
20	»	»	2 h. ½	7,38
21	»	780°	1 h.	7,12
22	»	»	2 h. ½	7,12

Ces essais nous montrent qu'avec le manganèse A il y a une légère augmentation de fixation avec la durée; tandis qu'avec le manganèse B, à la température maxima, il n'y en a pas.

Nous confirmons l'indication de Schukof et Vallensi, à savoir qu'avec le manganèse, l'équilibre est atteint au bout de 1 à 2 heures.

Remarque. — Vallensi indique que c'est le cas seulement avec le manganèse Moissan.

Des essais ont été faits pour voir si la croûte d'azoture qui se forme au début, empêche ou non l'azoturation ultérieure. Ils ont montré que la croûte n'est pas imperméable pour l'azote et n'empêche pas l'azoturation.

FACTEUR 4. — *Pression.*

Essais avec Manganèse B.

N°	Poids	Tempér.	Durée	Pression en atm.	% azote fixé
23	1 gr.	780° C.	1 h.	atmosphérique	7,08
24	»	»	»	10	7,14
25	»	»	»	20	7,52
26	»	»	»	40	8,72
27	»	»	»	60	9,46

On voit par ces essais que la fixation d'azote augmente avec la pression. Malheureusement notre appareil ne se prêtait pas à une étude des pressions plus élevées.

Facteur 5. — *Catalyseur.*

Le catalyseur employé était de l'azoture de lithium contenant 28,9 % d'azote. Nous avons préparé un mélange quantitatif de 90 % de manganèse B + 10 % d'azoture de lithium.

N°	Poids	Tempér.	Durée	% azote fixé	Observations
28	1 gr	500° C.	1 h.	6,63	L'absorption commence à 360° C.
29	»	580° C.	»	9,51	
30	»	600° C.	»	9,75	
31	»	620° C.	»	9,7	
32	»	640° C.	»	9,7	
33	»	740° C.	»	7,11	

Ces chiffres représentent le % d'azote calculé pour 100 de manganèse B seul. D'après l'équation $\frac{(x - y)10}{9} = \%$ d'azote

où $x = \%$ d'azote fixé par le mélange (90 % manganèse B + (10 % d'azoture de lithium)

$y = \%$ d'azote de l'azoture de lithium.

Une expérience avec l'azoture de lithium seul à 620° C. a montré que cet azoture est au maximum d'azote.

Ces essais nous montrent l'influence positive du catalyseur, azoture de lithium: il abaisse le seuil d'absorption, augmente la fixation d'azote et accélère la dissociation. Il joue ici le le rôle d'un catalyseur chimique. Comme l'azoture de lithium se dissocie à une température inférieure à celle de l'azoture de manganèse, l'azote naissant pour ainsi dire se fixe sur la manganèse et le lithium se réazoture et se dissocie de nouveau et ainsi de suite.

Conclusions.

Les résultats de nos recherches ont été:

1. De montrer l'influence des cinq facteurs cités sur l'azoturation du manganèse.

2. De mettre en évidence l'influence positive du catalyseur,

azoture de lithium, sur l'azoturation du manganèse et la dissociation du produit formé.

Cette étude est une contribution aux recherches entreprises par MM. Duparc, Wenger et Urfer sur la synthèse de l'ammoniaque, et dans un second Mémoire nous indiquerons les résultats obtenus lors de la décomposition de cet azoture de manganèse par l'hydrogène.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

R. Wavre. — *La seconde approximation dans la recherche de la surface libre des planètes.*

Cette note fait suite à celle du 7 février 1929 à laquelle nous prions le lecteur de bien vouloir se référer pour toute explication concernant le problème envisagé, la méthode de résolution et la signification des symboles.

Pour procéder à la seconde approximation il convient de reprendre la première et de la conduire d'une manière un peu différente, ce qui nous conduira à un résultat en parfait accord avec celui indiqué le 7 février (formules 4, 5, 6).

Au lieu de l'aplatissement e introduisons la variable u

$$u = \mathrm{L}(1 + e) = e - \frac{e^2}{2} + \ldots$$

puis développons g_0, U_0 et u suivant les puissances de ω^2:

$$g_0 = g_0^{(0)} + \omega^2 g_0^{(1)} + \omega^4 g_0^{(2)} + \ldots$$

$$\mathrm{U}_0 = \mathrm{U}_0^{(0)} + \omega^2 \mathrm{U}_0^{(1)} + \omega^4 \mathrm{U}_0^{(2)} + \ldots$$

$$u = \omega^2 u^{(1)} + \omega^4 u^{(2)} + \ldots$$

Pour la première approximation on néglige les termes du