

Auf eine physikalische und chemische Diskussion der Kurven werden wir mit andern in Arbeit befindlichen Untersuchungen, die auch die weitere Reinigung einiger Substanzen zum Ziele haben, im Zusammenhang mit der Dissertation von *J. Pólya* eintreten.

Für das wohlwollende Interesse, das Herr Prof. Dr. *A. Guyer* der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte, danken wir auch an dieser Stelle bestens.

Experimenteller Teil.

Zur Aufnahme diente ein *Hilger* Quarzspektrograph E_2 , als Lichtquelle die Wasserstofflampe von *Bay* und *Steiner*¹⁾. Als Bezugsspektrum wählten wir den Eisenfunken. Die Spektren wurden mit Ilford Zenith extra sensitiven Platten aufgenommen. Die *Schwarzschild*'sche Konstante wurde zu 0,9 angenommen. Hexan wurde nach *A. Castille* und *V. Henri*²⁾ mit Schwefelsäuremonohydrat, Schwefelsäure, Natronlauge und Kaliumpermanganat gereinigt.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

41. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VIII.

Production de l'oxyde d'azote par l'arc électrique à différentes fréquences

par *B. Siegrist*, *Ch.-H. Wakker* et *E. Briner*.

(15. II. 36.)

INTRODUCTION.

La fixation d'azote sous forme d'oxyde par les décharges électriques résulte d'un ensemble d'actions simultanées, elles-mêmes fort complexes: les actions thermiques, les actions électroniques qui sont dues à l'intervention directe des électrons et des ions, et les actions photochimiques.

Il est connu depuis longtemps que l'oxyde d'azote peut être produit en portant à des températures suffisamment élevées des mélanges azote-oxygène; les concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote ainsi engendré obéissent aux formules de la mécanique chimique³⁾. Il convient cependant d'ajouter que ces concentrations d'équilibre ne croissent pas régulièrement avec l'élévation de température, comme divers auteurs l'ont indiqué tout d'abord, mais qu'elles doivent passer par un maximum⁴⁾ par suite de la dissocia-

¹⁾ *Z. Physik.* **59**, 48 (1929).

²⁾ *Bull. Soc. chim. biol.* **6**, 299 (1924).

³⁾ Sur ces concentrations d'équilibre, voir notamment *Nernst*, *Z. anorg. Chem.*, **45**, 926 (1905); *ibid.* **49**, 227 (1906); *Briner*, *Boner* et *Rothén*, *J. Chim. Phys.*, **23**, 788 (1928); *Helv.* **9**, 634 (1926).

⁴⁾ *E. Briner*, *J. Chim. Phys.* **12**, 109 (1914); **13**, 465 (1915).

tion en atomes, qui intervient à haute température, des molécules d'azote et d'oxygène. Les températures correspondant à ce maximum ont été déterminées approximativement¹⁾ pour diverses compositions et pressions des mélanges d'oxygène et d'azote; par exemple, pour l'air à la pression atmosphérique, la température optimum trouvée dans le dernier travail cité est à 3,500°, correspondant à une concentration de 4,7 %.

Quant à la production de l'oxyde d'azote par les actions électroniques, elle a été mise en évidence plus récemment par plusieurs auteurs²⁾, qui ont fait agir sur les mélanges d'oxygène et d'azote, à la température ordinaire et en dépression, des électrons accélérés par des potentiels suffisants.

En ce qui concerne les actions photochimiques, on n'a pas, à notre connaissance, signalé la production directe de l'oxyde d'azote par l'action des radiations, même de longueur d'onde très faible, sur des mélanges azote-oxygène, alors que l'on sait que les radiations de longueur d'onde inférieure à 2000 Å sont capables de provoquer la formation de l'ozone. Cependant nous avons relevé avec intérêt dans les recherches faites par le Professeur *Bone* et ses collaborateurs que, lors de l'explosion des mélanges d'oxyde de carbone, d'oxygène et d'azote opérée sous pression, les radiations émises par l'oxyde de carbone en combustion activent les molécules d'azote par un effet de résonance, et que cet azote activé réagit avec l'excès d'oxygène en formant des quantités notables d'oxyde d'azote³⁾. Mais il s'agit là de conditions tout à fait spéciales.

Quoi qu'il en soit, toutes les actions qui ont été énumérées plus haut n'ont pas seulement des effets synthétiques; elles sont capables aussi de détruire l'oxyde d'azote formé; c'est là un fait bien connu, dont il faut tenir compte. Les concentrations d'oxyde d'azote, telles qu'on les établit par l'analyse des mélanges traités, résultent donc de la superposition d'un régime de formation et d'un régime de destruction. On conçoit dès lors que la réalisation de conditions propres à soustraire l'oxyde d'azote formé aux actions destructives par divers artifices tels que la circulation rapide des gaz, la forme appropriée des chambres de réaction, l'intervention de réfrigération énergique, influenceront d'une façon notable sur le rendement chimique de la synthèse — comme l'attestent de nombreux essais de caractère scientifique ou industriel.

¹⁾ *E. Briner* et *B. Susz*, *Helv.* **14**, 534 (1931); *J. Chim. Phys.*, **28**, 206 (1931); *Helv.* **18**, 1468 (1935).

²⁾ Notamment, *Schwab* et *Loeb*, *Z. physikal. Ch.*, **114**, 23 (1925); *J. A. Henry*, *B. Soc. chim. Belg.*, **40**, 371 (1931).

³⁾ L'oxygène, ses réactions chimiques et biologiques, 5ème Conseil de Chimie Solvay, rapport du Professeur *Bone*, p. 153 et 154 (1934).

En présence d'une telle complexité, il est évident que des expériences faites avec des courants de fréquence variée ne peuvent pas nous renseigner d'une manière complète sur le mode d'intervention de la fréquence dans le phénomène; les données enregistrées seront des résultantes de tout une série de facteurs plus ou moins indépendants les uns des autres. Malgré cela, il est utile, dans cette introduction, de noter quelques points qui pourront servir à la discussion du problème.

Un arc alimenté par un courant alternatif de basse fréquence s'éteint à la fin de chaque demi-période, pour se rallumer au début de la demi-période suivante, au moment où la tension atteint une valeur suffisante; cette valeur correspond à la pointe d'allumage enregistrée sur l'oscillogramme de la tension. L'oscillogramme du courant montre que ce dernier est nul pendant l'extinction.

Si la fréquence du courant est suffisamment élevée pour que l'ionisation persiste pendant que le courant est voisin de zéro, il n'y a pas d'extinction de l'arc et la tension d'allumage est moins élevée; elle l'est d'autant moins que l'arc est resté plus conducteur. Du point de vue thermique, le régime doit donc être le même dans un arc à haute fréquence et dans un arc continu. Par contre, le régime de l'arc à basse fréquence est très différent; en particulier les variations d'énergie et de température en fonction du temps sont plus grandes, ainsi que les variations de tension. Ces simples constatations indiquent qu'on doit s'attendre à l'intervention de phénomènes chimiques différents lorsqu'on fait varier la fréquence. Il faut remarquer en outre qu'un milieu gazeux traversé par les décharges électriques forme un système complexe de molécules et d'atomes plus ou moins activés et ionisés. Il est donc bien à prévoir aussi que le régime d'activation et d'ionisation subira des modifications lors des changements de fréquence. Pour ces diverses raisons, les variations de fréquence exerceront des effets chimiques; ce sont ces effets que nous nous proposons spécialement d'étudier, en relation avec les causes qui les provoquent.

Il nous a semblé particulièrement intéressant d'élever la fréquence du courant alimentant l'arc jusqu'à atteindre des périodes de l'ordre de grandeur de la durée des états d'excitation des atomes (état de *Bohr* 10^{-8} seconde; états métastables des atomes de durée très variable) et des fréquences se rapprochant des fréquences propres de vibration des électrons dans les particules excitées¹).

L'intervention de la fréquence dans la synthèse de l'oxyde d'azote par l'arc électrique a déjà fait l'objet de plusieurs séries de recherches. Nous rappellerons en particulier les essais effectués

¹) Ces fréquences sont supérieures à 10^6 cycles, voir *K. K. Darow, Bell-System. Techn. Journ.* 11, 4 (1932) et 12, 1 (1933).

par *Haber* et ses collaborateurs, *Koenig*, *Platou* et *Holweck*. Dans une série de mémoires¹⁾, ces auteurs ont donné des résultats comparatifs concernant la production de l'oxyde d'azote par l'arc continu et par l'arc alternatif, à des fréquences de 50 périodes (fréquence du réseau) ou de l'ordre de 500, telles qu'on peut les obtenir en branchant sur le courant un interrupteur *Wehnelt*. Ils ont également alimenté un arc avec un courant de haute fréquence produit par un arc chantant; mais la technique des hautes fréquences était peu développée à cette époque et ils n'ont pas pu déterminer exactement la fréquence du courant et la puissance dans leur arc; ils ont en effet mesuré cette puissance par calorimétrie, ce qui a dû introduire des erreurs provenant des courants de *Foucault*. Les rendements de production de l'oxyde d'azote ont été meilleurs avec le courant continu qu'avec le courant alternatif; quant à l'influence de la fréquence, *Haber* et *Platou* concluent que, dans les arcs bien soufflés, les rendements sont sensiblement les mêmes aux fréquences basses et élevées.

Dans la littérature des brevets, on trouve aussi plusieurs procédés basés sur l'emploi de fréquences plus élevées que les fréquences habituelles. Nous signalons par exemple le brevet déjà ancien pris par *Kowalski* et *Moscicki*²⁾. Ces expérimentateurs ont utilisé des arcs chantants dans un circuit comprenant des self-inductions et des capacités, produisant par conséquent des oscillations électriques à fréquence plus ou moins élevée. Aux fréquences de l'ordre de 6000 cycles, les arcs à tension élevée et à faible intensité fourniraient de l'oxyde d'azote à des rendements améliorés sur lesquels il n'est pas donné d'indications numériques. Un brevet plus récent³⁾, sans donner de renseignements autres qu'une description des appareils, revendique l'emploi des courants électriques à haute fréquence, produits par des générateurs à lampes, pour l'accomplissement des réactions chimiques en général. Selon un autre brevet⁴⁾, on obtiendrait des rendements de production d'oxyde d'azote particulièrement intéressants en ayant recours à des champs électriques de l'ordre de 10000 volts/cm. et de fréquence élevée (150 à 500 kilocycles); ceux-ci sont appliqués à des électrodes entre lesquelles sont placées des masses granulées de différents corps conducteurs ou non, l'air circulant entre les interstices des granules.

On remarquera que la plupart des dispositifs utilisés ne donnent pas des courants d'une seule fréquence; le plus souvent, des courants de fréquence variée interviennent en même temps, comme c'est le cas lorsque les courants de haute fréquence sont produits

¹⁾ Z. El. Ch., **13**, 725 (1907); **16**, 789, 796 et 803 (1910).

²⁾ Brevet allemand, N° 174 564 (1902) et brevet anglais N° 20 497 (1903).

³⁾ Brevet français, N° 691 099 (1930).

⁴⁾ Brevet allemand, N° 593 063 (1929).

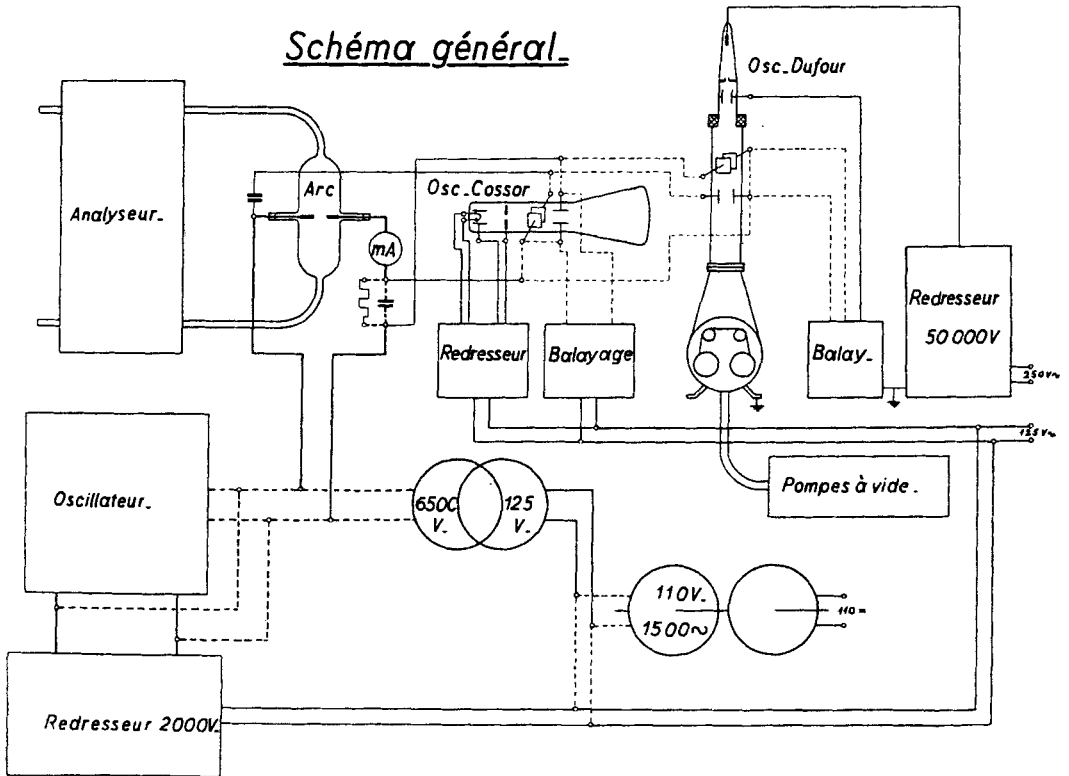
par des éclateurs. Les essais effectués dans ces conditions ne peuvent donc pas conduire à des données bien précises.

Dans notre étude, nous nous sommes tout spécialement attachés à la construction des dispositifs procurant des courants à des fréquences bien déterminées et aussi pures que possible. Nous avons pris en outre les oscillogrammes qui renseignent sur la forme des courbes des tensions et des intensités et qui permettent de déterminer l'énergie consommée dans l'arc; en effet, dans le cas des arcs à haute fréquence, il est difficile de mesurer l'énergie par les méthodes utilisées en basse fréquence.

On trouvera dans les pages qui suivent¹⁾ la description des méthodes expérimentales mises en œuvre et l'exposé des remarques et commentaires qui nous ont paru en découler.

APPAREILS.

Les appareils représentés dans leur ensemble par la figure 1 comprennent diverses parties qui sont décrites brièvement ci-après.
Four à arc.



¹⁾ Pour un exposé plus complet, voir la thèse de B. Siegrist (Genève 1936).

Le type de four, dont nous nous sommes servis ordinairement est, à peu de chose près, celui qui est employé aux laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève depuis plusieurs années. Il est représenté schématiquement sur les figures 1 et 2 (chiffre 6). Il consiste en un cylindre de pyrex, d'un diamètre de 50 mm. et d'une hauteur de 200 mm., avec des électrodes latérales. Les électrodes, en cuivre électrolytique, ont la forme qui fut trouvée la meilleure du point de vue de la stabilité de l'arc. Elles portent des ailettes de refroidissement et comportent des têtes bien arrondies. Ces électrodes sont vissées sur deux tiges de laiton, qui pénètrent dans le four à l'intérieur de deux tubes en pyrex, soudés latéralement sur le four. Ces tubes, longs de 60 mm., assurent un bon isolement des électrodes, indépendamment de l'état des parois du four. Aux extrémités de ces tubes sont fixés de petits cylindres de laiton, refroidis aussi par des ailettes et dans lesquels peuvent glisser les tiges porte-électrodes, de façon à rapprocher les électrodes pour l'amorçage de l'arc en court circuit. Les tiges et les guides des électrodes sont reliés par un tube de caoutchouc qui, tout en assurant l'étanchéité du dispositif, sert de ressort pour ramener les électrodes à leur distance normale après l'amorçage. Ce four a servi jusqu'aux fréquences 10^7 cycles/sec.

Pour la bande de fréquences 10^8 cycles/sec., les dimensions du four normal se sont révélées trop grandes. Les pertes d'énergie par radiation ont été telles qu'il n'a pas été possible d'amorcer un arc. Nous avons alors employé, comme four, un tube laboratoire en verre, de 20 mm. de diamètre et 100 mm. de hauteur seulement. La longueur des porte-électrodes a été ramenée à 30 mm. Comme électrodes, des fils de cuivre, de 1 mm. de diamètre et de 15 mm. de longueur, nous ont donné le plus de satisfaction. L'amorçage se fait aussi par court-circuit.

Dispositif pour l'analyse. — Il est représenté dans la figure 2.

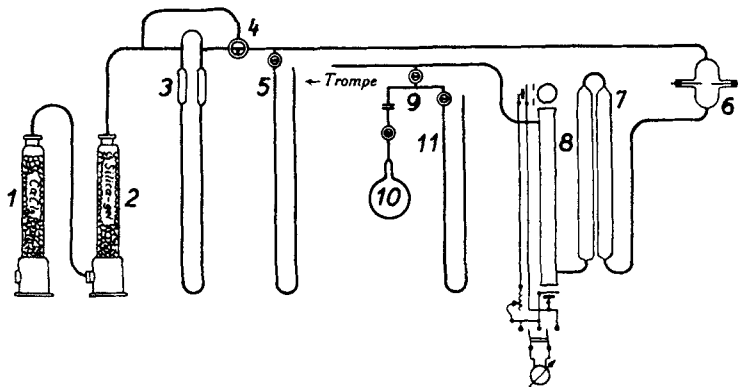


Fig. 2. Dispositif d'analyse

L'air est d'abord séché et purifié dans une tour contenant du silica-gel (1), suivie d'une tour contenant un courant gazeux de 50 l/h. au maximum. Un robinet à trois voies (4) permet de court-circuiter l'anémomètre, ce qui est fort utile lors des rinçages à grand débit de l'appareil. Nous avons également prévu un manomètre (5) pour mesurer la pression des gaz dans le four (6); nous nous sommes ainsi assurés que cette pression se maintenait toujours aux environs de la pression ordinaire; les variations de quelques millimètres sont tout à fait négligeables quant aux résultats obtenus. Les gaz entrent ensuite dans le four qui vient d'être décrit. Suivent ensuite les chambres d'oxydation (7), formées de deux tubes dont les capacités sont telles que l'oxyde d'azote soit à peu près complètement peroxydé à leur sortie, avant d'entrer dans l'analyseur optique (8). Cet appareil, basé sur la mesure de l'absorption de lumière que subit un rayon lumineux en traversant un tube rempli d'un gaz coloré — dans ce cas le NO_2 — a été mis au point

dans ce laboratoire par M. *Wakker*¹⁾. Nous avons cependant employé un montage légèrement modifié, comportant deux éléments photoélectriques. En voici une description sommaire: une lampe de projection 100 watts est montée dans une boîte métallique munie de deux ouvertures, dont l'une est pourvue d'une fente réglable. Deux tubes de verre, d'un diamètre de 30 mm. et fermés aux extrémités par des plaques de verre, sont éclairés par ces ouvertures. L'un des tubes, long de 75 cm., est parcouru par le gaz à analyser, l'autre, d'une longueur de 15 cm. et qui est monté devant la fente réglable, reste vide; ce dernier tube a été prévu pour pouvoir employer un liquide coloré comme filtre. Une couche de vernis-aluminium protège les deux tubes contre la lumière extérieure. A l'extrémité de chacun des tubes est disposé un élément photoélectrique, du type de ceux qui se trouvent dans les photomètres employés en photographie. La différence de force électromotrice des deux éléments est indiquée par un galvanomètre. Ce montage ne permet une compensation des variations d'éclairage que pour le point zéro; cependant, en obturant la cellule de mesure au moyen d'une plaque de tôle, le galvanomètre indiquera la f. e. m. de la cellule de comparaison et l'on pourra ramener l'intensité lumineuse de la lampe à sa valeur normale au cas où la tension du secteur aurait changé pendant l'essai. Un second avantage du montage est que la déviation du galvanomètre croît avec la coloration du gaz et, par conséquent, avec la concentration en NO₂. La mise à zéro du dispositif se fait, le tube de mesure étant bien rincé, par l'ajustage de la fente. Une dernière retouche peut être portée à l'aide d'une résistance variable, branchée en série avec la cellule de comparaison. Un inverseur, monté sur le galvanomètre, est utilisé pour le contrôle des cellules photoélectriques.

Les gaz sortant de l'analyseur sont aspirés par une trompe à eau, qui assure leur circulation. Une fuite réglable fonctionnant en dérivation permet l'ajustage du débit. Sur le tube de sortie est branché un robinet (9), qui sert au prélèvement du gaz destiné à l'analyse chimique; le gaz est soutiré dans un des trois ballons calibrés (10) (volumes 450, 540 et 970 cm³), préalablement vidés, qui sont reliés à l'appareil par un joint plat rodé. Un manomètre (11) permet de lire la pression régnant dans le ballon avant et après la prise. Les gaz nitreux contenus dans le ballon sont absorbés dans 10 cm³ d'une solution 0,1-n. de soude caustique. On les laisse en contact pendant plusieurs heures, en agitant de temps à autre. L'excès de soude est titré à l'acide sulfurique 0,1-n. Notons encore qu'il a été nécessaire de disposer des tubes à chlorure de calcium sur le tube de sortie et la fuite, les moindres traces d'humidité sur les parois du tube analyseur rendant les mesures optiques inexactes. Une autre source d'erreur provient des fortes variations de l'équilibre NO₂ ⇌ N₂O₄ avec la température, le second gaz étant incolore. A ce propos, les indications d'un thermomètre placé à proximité du tube analyseur nous ont montré que, pendant tous les essais, la température ambiante restait constante à 1^o C. près.

PRODUCTION DU COURANT.

Courant continu. Le courant continu nous a été fourni par un redresseur à kénotrons. La tension maximum est de 2000 V., la pression disponible de 400 volts.

Courant alternatif 50 cycles. — Pour élever la tension du réseau de la ville (125 volts), nous avons utilisé un transformateur 220/12000 V. de 3 KVA. Branché sur 125 V. au primaire, le transformateur donne 6500 V. sur le secondaire. Lors des essais à faible puissance, nous avons trouvé utile d'alimenter ce transformateur par un second transformateur, en vue d'augmenter la self-induction du circuit sans modifier la tension. On obtient ainsi un arc plus stable.

Courant alternatif 1500 cycles. — Le courant à 1500 cycles a été obtenu au moyen d'un groupe convertisseur. Ce groupe est composé d'un moteur à courant continu et d'un alternateur à haute fréquence système *Thury*; sa puissance nominale est de 5 KW. La fréquence est facilement réglable en agissant sur le moteur à courant continu; à la vitesse de 1800 t/m., cette fréquence est de 1500 cycles. La tension alternative normale,

¹⁾ C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat., Genève, 51 (1934), 145.

correspondant au courant d'excitation de 6 ampères, est de 110 V. Cette tension a été élevée (à la tension de l'arc) par le même transformateur qui sert aux essais sur la fréquence 50 cycles.

Courant alternatif aux fréquences élevées; oscillateurs. — Les phénomènes qui ont lieu dans des circuits oscillants à de très hautes fréquences ne permettent pas de couvrir toute la gamme à étudier par un seul montage. Nous avons donc construit un appareil fournissant les fréquences de 10^7 cycles/sec. et en-dessous, avec des selfs et des condensateurs interchangeables, et un second appareil, spécialement mis au point pour la bande de 10^8 cycles/sec.¹⁾.

Oscillographe cathodique. — Pour la plupart de nos essais, nous nous sommes servis d'un oscillographe type *Dufour* mis obligeamment à notre disposition par le *Comité de l'Association Suisse des Electriciens*²⁾. Nous avons utilisé aussi un oscillographe *Cossor*, comportant un tube à gaz raréfié et un tube à vide poussé. Par son mode d'emploi simple, cet instrument nous a rendu de précieux services.

CALCULS ET DIAGRAMMES.

Le calcul du rendement énergétique nécessite la connaissance de deux grandeurs:

- a) la quantité d'oxyde d'azote formée pendant un temps déterminé,
- b) l'énergie dépensée pendant ce temps.

Or nos mesures nous ont fourni pour a) le débit gazeux en litres/heures et la concentration en % de l'oxyde d'azote plus ou moins oxydé dans le gaz. L'étalonnage de l'analyseur optique étant fait pour les pression et température normales, les valeurs lues peuvent être employées sans aucune correction. Pour le calcul de la quantité q d'acide nitrique formé, pendant une heure, on a utilisé l'expression:

$$q = \frac{c \cdot d \cdot 63}{100 \cdot 22,4}$$

où c est la concentration de l'oxyde d'azote en % et d le débit en litres/heure.

Pour b), nous avons déterminé les valeurs efficaces de la tension de l'arc et du courant. Reste à évaluer le facteur de puissance. Ceci est possible à l'aide des oscillogrammes que nous avons appelés « courbes de puissance ». Ces courbes représentent l'amplitude de la tension selon un axe et l'amplitude de l'intensité selon l'autre. Les équations de mouvements du spot lumineux seront donc:

$$e = e_0 \sin \omega t$$
$$i = i_0 \sin (\omega t + \varphi)$$

pour un courant et une tension sinusoïdaux.

¹⁾ Cette partie fait l'objet d'une description détaillée avec figures dans la thèse de *B. Siegrist*, Genève 1936.

²⁾ Nous adressons nos remerciements les plus vifs à ce Comité et tout spécialement à M. le Dr. *Berger*, membre de la Commission de l'Oscillographe cathodique, de son appui et des conseils qu'il a bien voulu donner à l'un de nous.

Désignant par f le facteur de puissance = $\cos \varphi$ et éliminant le temps, nous trouvons l'équation de la courbe :

$$e = e_0 \sin \left\{ \left(\text{arc sin } \frac{i}{i_0} \right) - \varphi \right\}$$

ou

$$e/e_0 = i/i_0 \cdot f - \sqrt{1-f^2} \cdot \sqrt{1 - \frac{i^2}{i_0^2}}.$$

Éliminant les racines, nous obtenons :

$$\frac{e^2}{e_0^2} + \frac{i^2}{i_0^2} - 2f \frac{e \cdot i}{e_0 i_0} + f^2 - 1 = 0.$$

Ceci est l'équation d'une ellipse. Déterminant sa surface, nous arrivons à

$$S = \pi i_0 \cdot e_0 \cdot \sqrt{1-f^2} = \pi i_0 e_0 \cdot \sin \varphi.$$

Mais les voltampères déwattés d'un circuit se calculent par :

$$VA = I. E. \sin \varphi = \frac{1}{2} i_0 e_0 \sin \varphi$$

et l'on constate que la surface délimitée par la courbe de puissance est proportionnelle à la puissance déwattée.

Aux fréquences élevées, nous avons produit, par un condensateur, une chute de tension proportionnelle au courant; elle est donc décalée de 90° et la surface enregistrée est alors proportionnelle à la puissance réelle :

$$P = I. E. \cos \varphi, \sin \varphi' = \sin \left(\frac{\pi}{2} + \varphi \right) = \cos \varphi.$$

La puissance apparente I.E. est proportionnelle à la surface d'une ellipse, c'est-à-dire à $i_0 e_0 \pi$, et le facteur de puissance est obtenu pour les mesures à hautes fréquences par :

$$\cos \varphi = \frac{S}{i_0 e_0 \pi}$$

dans lesquelles S est la surface délimitée par la courbe de puissance.

Aux basses fréquences, où la mesure a été faite à l'aide d'une résistance, on a :

$$\cos \varphi = \frac{\sqrt{(i_0 e_0 \pi)^2 - S^2}}{i_0 e_0 \pi}$$

Comme le courant passant par le circuit de mesure des tensions est considérable, nous avons branché celui-ci directement sur la bobine de couplage afin de ne pas fausser les mesures d'intensité. De cette façon, on mesure la tension totale et, pour obtenir la tension dans l'arc, il faut en déduire la chute de tension dans le dispositif de mesure du courant. Ceci est très simple puisque la chute de tension est enregistrée par l'oscillogramme. Il faut cependant tenir compte du diviseur de tension qui adapte la tension mesurée au système de mesure et dont on doit connaître le coefficient de

rapport. La direction du vecteur par rapport à celui du courant est connue; dans une résistance ohmique pure, les deux vecteurs sont en phase; dans un condensateur, le vecteur du courant devance celui de la tension de 90°. Le facteur de puissance déduit de la méthode décrite pourra être corrigé d'après les diagrammes vectoriels.

Les déductions que nous venons de faire ne sont évidemment rigoureuses que pour des courants et tensions sinusoïdaux; cette condition est pratiquement remplie pour les fréquences de 10⁷ et 10⁶ cycles/sec. Pour les basses fréquences, nous avons adopté un facteur de puissance de 0,95¹⁾ qui est celui admis généralement pour ce genre d'arc.

Voici les valeurs qui ont été utilisées:

Fréquence	$\cos \varphi = f$
50~	0,95
1500~	0,95
10 ⁶ ~	1,0
10 ⁷ ~	0,81, 0,65, 0,42, 0,27 (selon les puissances mises en oeuvre)

La puissance P étant donnée par $P = E.I.f.$, les rendements (Rdt) exprimés en grammes d'acide nitrique au kwh seront fournis par la formule:

$$\text{Rdt.} = \frac{c \cdot d \cdot 63 \cdot 1000}{100 \cdot 22,4 \cdot p} \text{ g HNO}_3/\text{KWh.}$$

où c désigne la concentration de NO formé en % et d le débit en litres/heure.

Nous avons réuni les résultats des mesures et des calculs dans les tableaux 1 à 5. Ces résultats ont servi à tracer des courbes en considérant comme variables le rendement, la puissance et le débit gazeux. Nous avons été amenés ainsi à construire deux groupes de courbes: 1° les rendements en fonction des débits avec la puissance comme paramètre (fig. 3, a, b, c, d, e), 2° le rendement en fonction de la puissance pour le débit 32,5 litres/heure (fig. 4); ce chiffre a été choisi car, dans les conditions de nos opérations, c'est à ce débit à peu près que le rendement présente sa valeur maximum. Du fait de la gamme étendue des puissances mises en œuvre, nous avons porté ces puissances en abscisse selon une échelle logarithmique. Les données relatées dans ce chapitre sont accompagnées

¹⁾ Voir *E. Briner et Ch. Wakker, Helv. 15, 959 (1932)*, et *Ch. Wakker, thèse Genève 1932*.

de figures représentant, pour les différentes fréquences, les oscillogrammes de la tension, de l'intensité et de la puissance.

RÉSULTATS

Rendements en fonction du débit.

Tableau I.
Courant continu.

<i>d</i> l/h	Conc. NO %	<i>I</i> mA	<i>E</i> Volts	<i>p</i> Watts	Rdt. g/kWh.
21	3,06	175	530	92,8	19,44
32,5	2,00	—	—	—	19,70
40	1,52	—	—	—	18,40
45	1,32	—	—	—	17,95
21	2,65	127	595	75,5	20,77
32,5	1,85	127	595	75,5	22,41
40	1,48	127	590	75,0	22,20
45	1,23	127	590	75,0	20,78
21	2,15	94	670	63,0	20,20
32,5	1,65	—	—	—	24,17
40	1,3	—	—	—	23,20
45	1,12	—	—	—	22,50
21	1,95	78	715	55,8	20,68
32,5	1,46	—	—	—	23,80
40	1,16	—	—	—	23,40
45	0,97	—	—	—	22,20

Tableau II.

Courant alternatif 50 cycles. cos φ = 0,95.

<i>d</i> l/h	Conc. NO %	<i>I</i> mA	<i>E</i> Volts	<i>p</i> Watts	Rdt. g/kWh.
21	1,77	150	1575	224,5	4,59
32,5	1,38	—	—	—	5,53
40	1,15	—	—	—	5,77
45	0,99	—	—	—	5,58
21	2,15	202	505	98	12,95
32,5	1,76	201	505	97	16,60
40	1,30	200	505	96	15,25
45	1,10	206	505	104	13,40
21	1,90	160	550	83,5	13,43
32,5	1,60	—	—	—	17,50
40	1,20	—	—	—	16,16
45	1,03	—	—	—	15,60

Tableau III.

Courant alternatif 1410 cycles. cos φ = 0,95.

<i>d</i> l/h	Conc. NO %	<i>I</i> mA	<i>E</i> Volts	<i>p</i> Watts	Rdt. g/kWh.
21	2,10	162	500	77	16,12
32,5	1,50	—	—	—	17,82
40	1,23	—	—	—	18,00
45	1,07	—	—	—	17,60
21	1,90	136	520	67,2	16,66
32,5	1,52	—	—	—	20,60
40	1,20	135	510	65,4	20,65
45	1,08	—	—	—	20,80
21	1,90	110	500	52,2	21,5
32,5	1,40	—	—	—	24,45
40	1,12	—	—	—	24,10
45	0,98	—	—	—	23,74
21	1,86	71,6	600	40,85	26,90
32,5	1,36	—	—	—	30,43
40	1,10	—	—	—	30,30
45	0,95	—	—	—	29,46
21	1,65	45	790	33,8	28,81
32,5	1,20	—	—	—	32,42
40	0,96	—	—	—	31,98
45	0,80	—	—	—	30,00

Tableau IV.

Courant alternatif 10⁸ cycles. cos φ = 1,0.

<i>d</i> l/h	Conc. NO %	<i>I</i> mA	<i>E</i> Volts	<i>p</i> Watts	Rdt. g/kWh.
21,5	3,5	190	520,5	99,0	21,4
32,5	2,75	240	419,0	100,5	24,2
40	2,36	250	407	102,0	26,0
45	2,15	220	441	97,0	28,1
52	1,95	190	520,5	99,0	28,8
21	2,4	182	396	72,0	19,7
31,5	2,0	180	408	73,5	24,1
40,5	2,2	—	419	75,5	33,2
45,5	1,9	—	475	85,5	28,4
50	1,7	—	475	85,5	28,0
21	2,25	100	475	47,5	28,0
32,5	1,77	112	452,6	50,7	31,9
40	1,53	122	441,0	53,8	32,0
46	1,40	115	452,6	52,1	34,8
50	1,20	110	452,6	49,8	33,9
21,5	3,50	200	535	107	19,8
32,5	2,30	—	500	100	21,1
40	1,85	—	500	100	20,8

Tableau V.
Courant alternatif 10⁷ cycles.

<i>d</i> 1/h	Conc. NO %	<i>I</i> mA	<i>E</i> Volts	<i>p</i> Watts	Rdt. g/kWh.
<i>cos φ = 0,81</i>					
21	2,5	156	477	60,0	24,6
32,5	1,80	—	485	61,0	27,0
40	1,46	—	485	61,0	27,0
45	1,30	—	478	60,1	27,4
50	1,10	—	476	59,9	25,8
<i>cos φ = 0,65</i>					
21	2,30	126	495	40,5	33,5
32,5	1,65	—	492	40,2	37,5
40	1,40	—	495	40,5	38,9
45	1,27	—	489	40,0	40,2
50	1,08	—	507	41,5	36,6
<i>cos φ = 0,42</i>					
21	2,25	90	658	24,6	54,0
32,5	1,65	—	660	24,7	61,1
40	1,32	—	665	24,8	59,9
45	1,20	—	660	24,7	61,5
50	1,07	—	649	24,2	62,2
<i>cos φ = 0,27</i>					
21	2,25	55	785	11,58	114,9
32,5	1,65	—	797	11,75	128,5
40	1,30	—	785	11,58	126,4
45	1,10	—	787	11,60	120,2
50	0,95	—	795	11,72	114,0

Courant alternatif 10⁸ cycles.

En raison du fort courant capacitif passant dans l'oscillographe, cet instrument n'a pas pu être utilisé pour les mesures de courant. De ce fait, la détermination du facteur de puissance a été impossible. Nous nous bornerons donc à donner quelques chiffres approximatifs se rapportant aux essais à cette fréquence: Des mesures photo-électriques¹⁾ indiquent un courant dans l'arc d'environ 200 mA. D'après l'oscillogramme, la tension peut être estimée à 350 V eff. Au débit de 20 litres/heure, la concentration de l'oxyde d'azote est de l'ordre de 1‰.

¹⁾ Voir la description de la méthode dans la thèse de B. Siegrist.

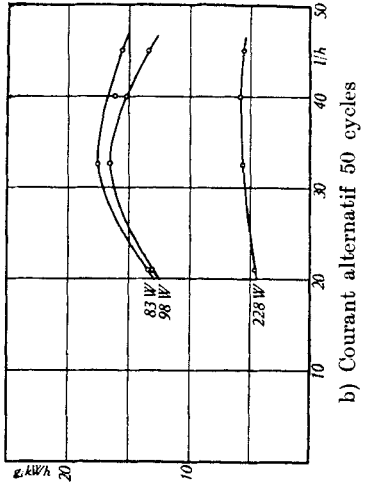
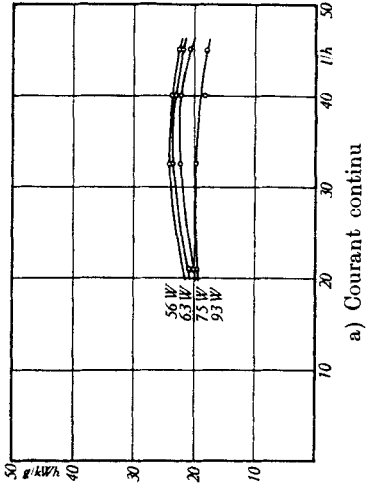
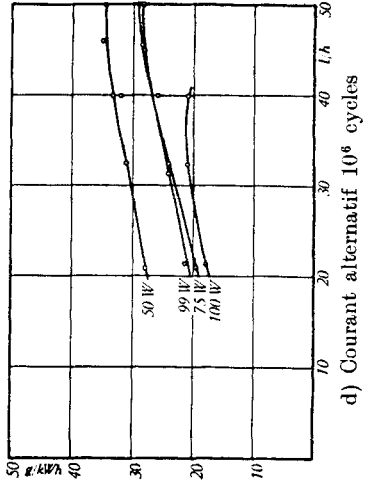
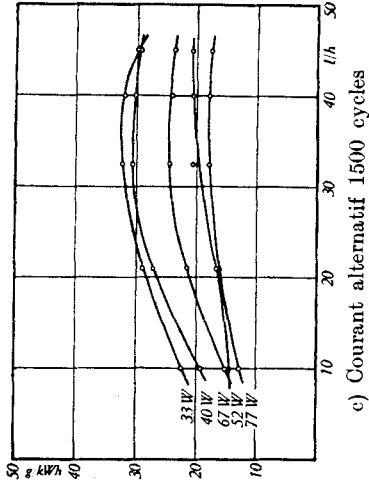


Fig. 3. Rendements en fonction du débit

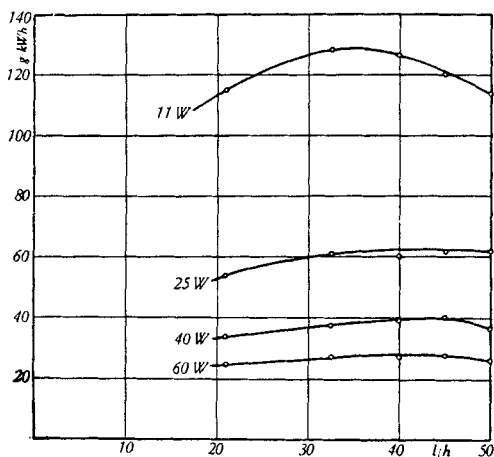


Fig. 3. e) Courant alternatif 10^7 cycles

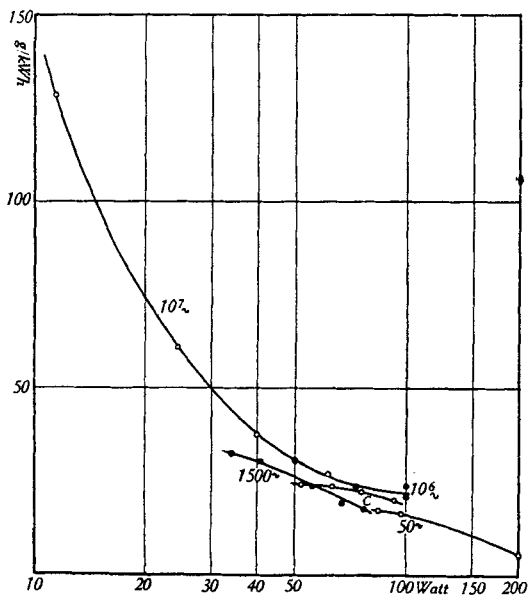


Fig. 4. Rendements en fonction de la puissance (Débit 32,5 l/h.)

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Ces résultats conduisent aux constatations principales suivantes:

1^o Pour chaque espèce d'arc, à puissance à peu près égale, il existe un débit optimum vers 32 litres/heure. Le débit optimum est une particularité bien connue dans les synthèses opérées avec les décharges électriques. Elle est en rapport avec le fait que la concentration de l'oxyde d'azote diminue avec le débit croissant, mais dans

une mesure moins forte que l'accroissement du débit. La valeur du débit optimum dépend naturellement des conditions des opérations et du dispositif expérimental.

3° Comparant, sur les tableaux et sur les courbes, les rendements à puissances égales et à fréquences croissantes, on remarque que les rendements pour le courant continu sont supérieurs aux rendements pour les courants alternatifs de 50 cycles et de 1400 cycles. Mais, pour la fréquence 10^6 cycles et au-dessus, les rendements surpassent celui enregistré pour le courant continu.

4° En comparant les oscillogrammes des tensions aux différentes fréquences, on observe que les pointes d'allumage s'atténuent aux fréquences croissantes pour disparaître à la fréquence 10^7 cycles et au-dessus. Ainsi, aux fréquences élevées, le courant et la tension de l'arc peuvent être considérés comme sinusoïdaux.

5° Le facteur de puissance est normal (voisin de l'unité) jusqu'à la fréquence 10^6 ; au-dessus, il diminue avec la puissance décroissante.

6° Pour chaque espèce de courant, le rendement augmente avec la puissance décroissante.

7° Le maintien d'une décharge stable exige une puissance d'autant plus faible que la fréquence est plus élevée. C'est ainsi que, pour la fréquence 10^7 et avec le même four, on a pu réaliser une décharge stable pour les puissances de l'ordre de 12 watts, ce qui n'a pas été possible pour les fréquences inférieures, pas plus que pour le courant continu.

8° Comme il découle des constatations précédentes, le rendement le plus élevé que l'on puisse atteindre, compatible avec une décharge stable, augmente avec la fréquence croissante. A la fréquence 10^7 , jusqu'à laquelle on a pu pousser les mesures, on a enregistré un rendement de l'ordre de 120 à 130 grammes d'acide nitrique au kwh.

La constatation la plus importante au point de vue de la synthèse de l'oxyde d'azote par l'arc est l'accroissement de rendement qui est liée à la diminution de densité de l'énergie dans la décharge telle qu'on peut la réaliser en augmentant la fréquence. A titre d'indication du rôle joué par la fréquence, nous avons porté sur le graphique fig. 7 les meilleurs rendements enregistrés par chaque fréquence.

Ce fait doit être rattaché à un changement important du régime de la décharge. En tenant compte de travaux récents¹⁾, nous sommes amenés à penser que le changement apporté par l'accroissement de la fréquence consiste en un passage du régime d'arc au régime d'effluve. Un tel changement se voit clairement sur les oscillo-

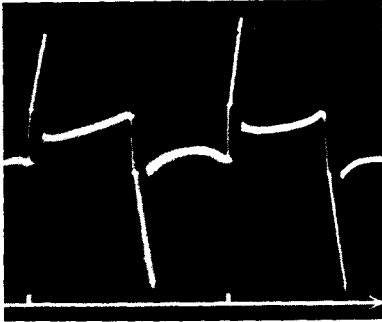
¹⁾ Wehrli, *Helv. phys. acta* 1, 323 (1928); Bock et Seeliger, *Physik. Z.* 34, 767 (1933); Sommer, *Physik. Z.* 34, 324 (1933).

Planche I

Fig. 5. Oscillogrammes

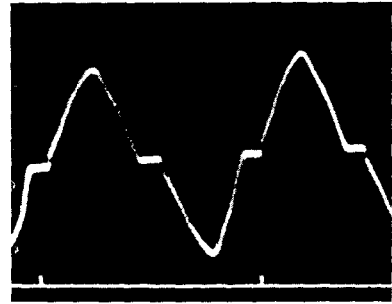
tension

50 cycles



$2 \cdot 10^{-2}$ sec

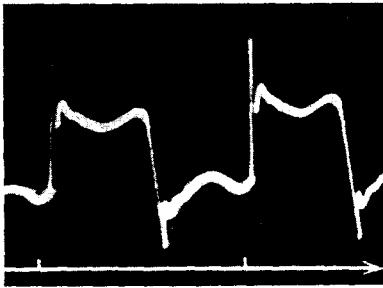
courant



$2 \cdot 10^{-2}$ sec

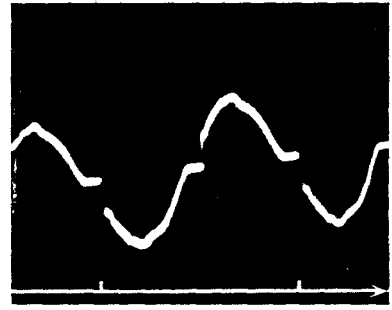
tension

1500 cycles



$7 \cdot 10^{-4}$ sec

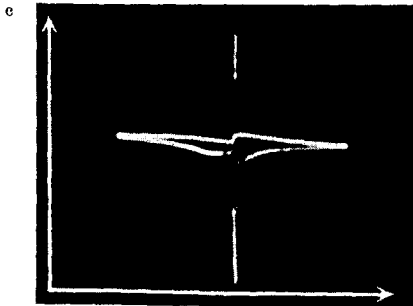
courant



$7 \cdot 10^{-4}$ sec

50 cycles

puissance



1500 cycles

puissance

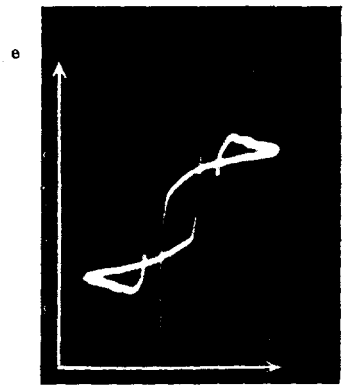
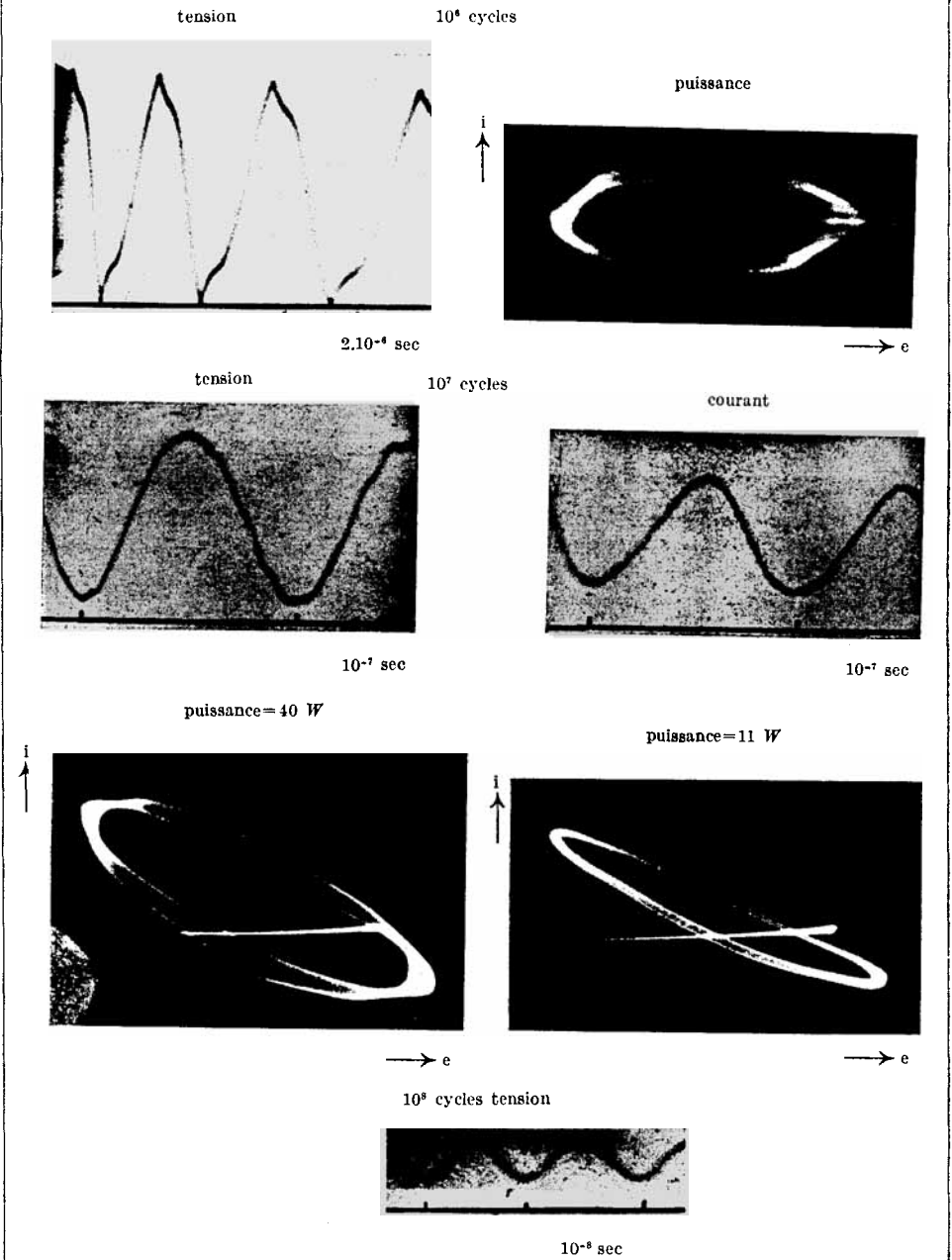


Planche II

Fig. 6. Oscillogrammes



grammes tension/courant. Dans nos essais, notamment aux fréquences 10^6 et 10^7 cycles, par lesquelles les deux caractéristiques sont bien enregistrées, on remarque une ellipse allongée et étroite, correspondant à l'effluve, et superposée à celle-ci une seconde ellipse raccourcie mais plus large, représentant le régime de l'arc. La surface floue délimitée par ces deux courbes indique le passage irrégulier entre les deux caractéristiques. A des faibles puissances — petites densités de courant — l'oscillogramme se réduit à une seule ellipse, la décharge jaillissant uniquement sous forme d'effluve.

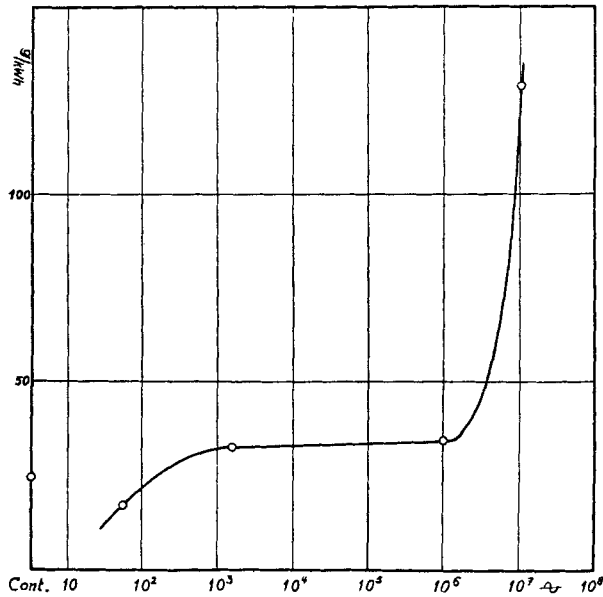


Fig. 7. Meilleurs rendements en fonction de la fréquence

Les porteurs de charge — ions et électrons — nécessaires au passage du courant, peuvent être produits de différentes façons. Dans les arcs à fort courant, c'est surtout l'ionisation thermique et des effets photoélectriques qui contribuent à la production des porteurs de charge; lorsque le courant augmente, ces effets se trouvent intensifiés. De ce mécanisme résulte la caractéristique descendante de l'arc. A des intensités inférieures, la température diminue; en même temps, la différence de potentiel augmente, et les particules chargées, accélérées dans le champ électrique, commencent à contribuer à l'ionisation. Au régime d'effluve en revanche, l'excitation et l'ionisation se font surtout par choc électronique; une augmentation de la température (dans des limites données) n'augmente presque pas le nombre d'ions formés: on se trouve en présence d'une caractéristique ascendante.

Dans les décharges à haute fréquence, l'établissement du régime d'effluve trouve des conditions particulièrement favorables. Comme l'indique la disparition des pointes d'allumage (voir les oscillogrammes de tension), il y a, à tout moment, des porteurs de charge disponibles en nombre suffisant qui, accélérés par le champ, provoquent de nouveau une ionisation. La conséquence de ces changements de régime doit être un abaissement de température. En effet, la décharge, tout en gardant à peu près son volume, est alimentée à des puissances plus faibles qu'aux basses fréquences. La tension de la décharge se trouve plutôt diminuée: on doit avoir affaire à des chocs électroniques particulièrement efficaces.

Un autre phénomène favorable à l'ionisation et par conséquent à un refroidissement de l'arc pourrait peut-être intervenir: l'oscillation des ions telle qu'elle a été envisagée par *Kirchner* et *Rohde* pour des électrons¹⁾.

Le calcul²⁾ montre que, pour la fréquence 10^7 cycles, l'amplitude d'oscillation libre (dans le vide absolu) des ions N^+ , sous l'influence des champs à haute fréquence, se rapproche déjà de l'ordre de grandeur des libres parcours moléculaires. Dans ces conditions, les phénomènes, que les auteurs cités plus haut ont décrits, soit des accélérations par étapes aboutissant à une ionisation, pourraient se produire pour les ions³⁾. Citons, dans cet ordre d'idées, un phénomène observé lors de nos essais à 10^8 cycles: en soufflant fortement sur l'une des électrodes d'un arc, il a été possible de l'arracher de celle-ci et de le faire aboutir dans l'air; la décharge redevient normale dès qu'on cesse de souffler. Dans la partie qui n'est pas soufflée, la décharge garde bien l'aspect d'une flamme. Cette observation montre en tous cas qu'à ces hautes fréquences la colonne de la décharge est le siège d'une ionisation intense, tandis qu'aux basses fréquences, celle-ci se produit surtout dans le voisinage des électrodes.

Au point de vue de la production de NO, un refroidissement de l'arc, associé à une intensification des actions électroniques, doit être favorable, pour les raisons déjà énoncées dans un mémoire précédent⁴⁾. Il faut y joindre l'intervention des concentrations maxima d'oxyde d'azote, dont il a été question dans l'introduction, car, dans un arc normal, les températures telles qu'elles ont été déterminées par *von Engel* et *Steenbeck*⁵⁾ en se servant de procédés modernes, sont de l'ordre de 4000° et au-dessus, donc bien supé-

¹⁾ *Kirchner*, Ann. d. Physik. **77**, 287 (1925); *Rohde*, id. **12**, 569 (1932).

²⁾ Il est donné dans la thèse de *B. Siegrist*, Genève 1936.

³⁾ *M. Laporte* (C. r. **192**, 1555 (1931)) a admis aussi, pour expliquer les résultats qu'il a obtenus dans la production de l'oxyde d'azote par l'effluve, des oscillations d'ions provoquées par un champ à haute fréquence.

⁴⁾ Voir note VI, Helv. **15**, 969 (1932).

⁵⁾ Elektrische Gasentladungen, Berlin (1934), t. 2, p. 144 et 167.

rieures aux températures (3500°) du maximum de concentration de l'oxyde d'azote.

A l'appui de cette manière de voir, nous remarquerons, en comparant les concentrations en NO aux différentes puissances, qu'aux hautes fréquences les valeurs de ces concentrations restent pratiquement constantes. Il s'en suit que déjà à la puissance la plus faible, la production d'oxyde d'azote atteint sa valeur la plus élevée. Si l'on accroît l'énergie mise en jeu, le gain réalisé sur la production est compensé par une destruction plus importante due à l'élévation de la température.

En définitive, nous constatons qu'une décharge dans laquelle l'excitation et l'ionisation sont dues aux chocs électroniques et qui ne nécessite pas, de ce fait, des températures élevées, est favorable à la synthèse des oxydes d'azote. Or, comme on l'a vu, un tel régime est facilement réalisable à des fréquences élevées.

RÉSUMÉ.

Le but du travail est l'étude de la production de l'oxyde d'azote par l'arc alimenté par des courants de fréquences variées.

Les appareils comportent un petit four pour arc de 0,6 cm. et un dispositif pour le dosage de l'oxyde d'azote formé et les installations pour la production du courant continu (redresseur) et des courants alternatifs de fréquence 50 cycles (fourni par le secteur), 1400 cycles (fourni par un alternateur), 10^6 , 10^7 et 10^8 cycles (fournis par des oscillateurs). Les oscillogrammes de tension de courant et de puissance ont été déterminés à l'aide d'oscillographes cathodiques (types *Dufour* et *Cossor*).

Les principaux résultats obtenus ont été énumérés page 301 et 302.

Les meilleurs rendements pour chaque fréquence ont été (voir la courbe fig. 7):

Fréquence	Rendement en grammes HNO ₃ par kwh.
continu	23
50	17,5
1410	32,4
10 ⁶	34,8
10 ⁷	128,5

On a interprété les améliorations de rendement, dues à l'augmentation de la fréquence, en les attribuant au passage de la décharge du régime d'arc au régime d'effluve; la décharge se trouve alors refroidie, les actions électroniques sont intensifiées et les actions thermiques destructives sont diminuées.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'*Aluminium-Fonds, Neuhausen*. Nous adressons ici l'expression de notre gratitude au Comité de cette Fondation. Nous remercions également M. *Weigle*, Professeur de physique, d'avoir bien voulu mettre à notre disposition une salle de son laboratoire et divers appareils. Nos remerciements vont aussi aux collaborateurs de M. le Prof. *Weigle*.

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

Janvier 1936.

42. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. IX.
Influence exercée sur le rendement de production en oxyde d'azote
des fours industriels par l'addition aux électrodes de métaux alcalins et alcalino-terreux

par E. Briner, Ch.-H. Wakker, H. Paillard et G. Carrisson.

(15. II. 36.)

Deux articles précédents¹⁾, consacrés à ce sujet, ont montré l'action très favorable que pouvait exercer la présence, à l'état allié, dans les électrodes de cuivre, de différents métaux alcalins et alcalino-terreux, et tout spécialement du lithium. L'amélioration de rendement enregistrée résulte de deux effets qui s'ajoutent: l'abaissement de la tension aux électrodes et l'accroissement de la concentration en oxyde d'azote formé. Ces améliorations ont été observées dans des petits fours fonctionnant à des puissances d'une centaine de watts sur des longueurs d'arc de 10 à 20 mm. et dans un four type genevois simplifié, permettant d'opérer à des puissances de 2 à 3 kilowatts sur des longueurs d'arc de 40 à 60 cm. Avec les électrodes cuivre-lithium, les gains réalisés dans les petits fours ont quelquefois plus que doublé le rendement; dans le four fonctionnant à une puissance de 2 à 3 kilowatts, des améliorations de rendement très notables, quoique un peu inférieures, ont été enregistrées, lorsqu'on remplace les électrodes de cuivre par des électrodes de cuivre-lithium à 3% de Li. De plus, les observations spectroscopiques faites sur l'arc du four de 2 à 3 kilowatts ont prouvé la présence des raies des métaux additionnés au cuivre dans toutes les parties de l'arc, et non pas seulement dans le voisinage des électrodes.

Comme nous l'avons écrit à la fin de notre dernière note sur le sujet, il convenait, pour mettre en évidence la portée pratique de ces améliorations, d'établir jusqu'à quel point elles se manifestent

¹⁾ Helv. 15, 959 et 970 (1932).