

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 précédents<sup>1)</sup>, 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

---

<sup>1)</sup> Helv. 15, 959 et 970 (1932).

aux puissances beaucoup plus élevées et dans des fours de type industriel. Nous ajoutons qu'une telle démonstration ne présenterait pas de difficulté spéciale car elle ne comporte qu'un remplacement d'électrodes de cuivre par des électrodes d'alliages cuivre-métal alcalin ou alcalino-terreux; nous notons aussi que certains de ces alliages sont préparés actuellement par l'industrie. Grâce à divers concours<sup>1)</sup>, nous avons pu procéder aux essais nécessaires sur les fours de modèle industriel fonctionnant à des puissances allant de 10 à 2000 kilowatts.

Comme on le verra par les valeurs expérimentales énumérées plus loin, les améliorations constatées aux faibles puissances ne se sont pas maintenues, au même degré, aux puissances élevées dans les fours industriels avec lesquels nous avons pu opérer. Cependant, examinés en tenant compte des équilibres de l'oxyde d'azote aux températures élevées, ces résultats apportent quelques données nouvelles qui pourraient être utiles à l'étude de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen des décharges électriques.

On trouvera dans les pages suivantes: 1<sup>o</sup> une brève description de l'installation semi-industrielle affectée, dans les laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie, à la production de l'acide nitrique par l'arc, 2<sup>o</sup> l'exposé des essais effectués avec ces appareils, 3<sup>o</sup> la discussion de ces résultats comparés à ceux obtenus avec le même matériel d'électrode dans les usines auxquelles nous avons eu accès.

#### Appareils.

Les appareils<sup>2)</sup> dont nous nous sommes servis au laboratoire sont représentés par la figure 1. Nous avons utilisé un four *Schönherr F*<sup>3)</sup> en fonte de 82 mm. de diamètre interne et de 2200 mm. de longueur utile, refroidi par une chemise à circulation d'eau.

La base du four est une pièce amovible comportant comme organes essentiels: 1. le porte-électrode *P* en laiton, réfrigéré aussi par un courant d'eau; il est isolé par un manchon de porcelaine de la masse qui, elle, est à la terre. Pour éviter des courts-circuits, l'eau de refroidissement est amenée par des tubes de caoutchouc; 2. une gaine cylindrique dans laquelle coulisse une tige de fer *T* réunie électriquement à la masse et servant à l'amorçage de l'arc; 3. deux tubulures *D* amenant l'air tangentiellement au-dessous de l'électrode *E*. Au sommet du four se trouve une contre-électrode fixe en fer *Ce*.

<sup>1)</sup> Nous avons bénéficié de subventions de l'*Aluminium-Fonds* et de la *Société Académique de Genève*, pour l'établissement, dans les laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, d'une installation permettant d'opérer jusqu'à des puissances d'une quinzaine de kilowatts. La *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle a mis à notre disposition un four *Schönherr* petit modèle, avec lequel de nombreuses séries d'essais ont été faites. Nous tenons à exprimer ici nos vifs remerciements pour tous les concours qui nous ont été accordés.

<sup>2)</sup> Une description détaillée de ces appareils sera donnée dans la thèse de *G. Carriçon*, Genève 1936.

<sup>3)</sup> C'est le four dont il a été question, qui nous a été obligeamment prêté par la *Société pour l'Industrie Chimique* à Bâle.

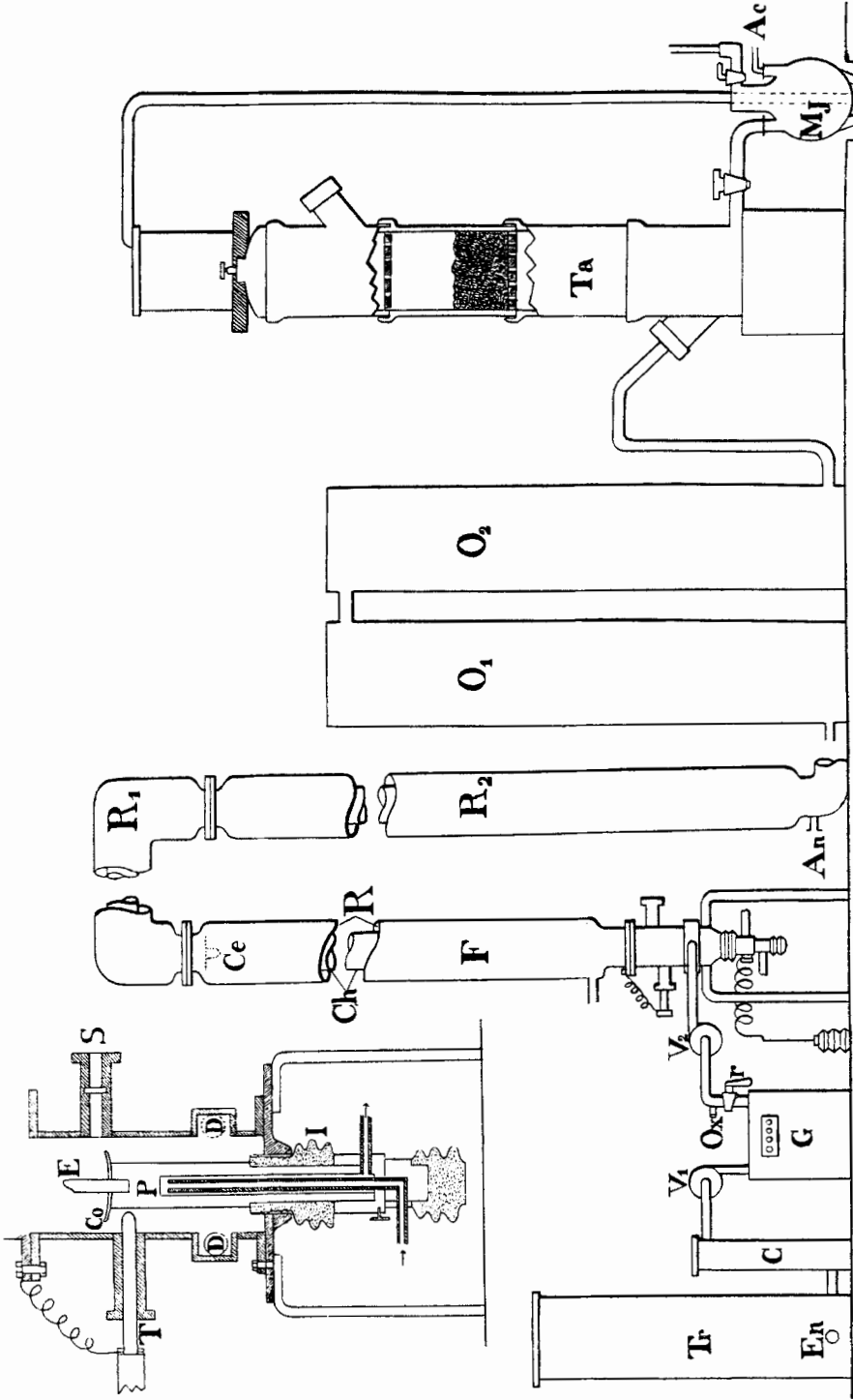


Fig. 1.

Tr = tour à chaud; En = entrée de l'air; C = chambre de dépoussiérage; V<sub>1</sub> V<sub>2</sub> = ventilateurs; G = compteur sec; Ox = introduction de l'oxygène pour les essais à l'air enrichi en oxygène; r = robinet; F = four; Ch = intérieur du four; R = manteau réfrigérant; Ce = contre électrode; R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> = réfrigérants; O<sub>1</sub> O<sub>2</sub> = chambres d'oxydation; An = prise pour analyse; Ta = tour d'absorption; Mj = monte-jus; Ac = arrivée d'air comprimé.

Détails du four. I = isolateur; P = porte électrode; Co = coupelle; T = tige d'amorçage; E = électrode; S = regard; D = arrivées d'air.

L'air aspiré par deux ventilateurs centrifuges  $V_1$  et  $V_2$  à vitesse réglable passe dans une tour  $Tr$  de dessiccation à chaux vive, puis dans un compteur sec  $G$ . Il arrive ensuite dans le four où il s'élève en tourbillonnant en hélice; il s'y trouve soumis à l'action de l'arc. Les gaz sortant du four sont refroidis d'abord dans un réfrigérant horizontal en fer  $R_1$ , puis dans un autre vertical en aluminium  $R_2$ . De là, il se rendent dans deux chambres  $O_1$  et  $O_2$  d'oxydation d'un volume total de 350 litres et dans une tour  $Ta$  d'absorption en grès où les oxydes d'azote sont retenus comme acide nitrique; un monte-jus  $M_j$  à air comprimé complète ce dispositif<sup>1)</sup>.

*Installation électrique* (fig. 2, p. 312). — Cette installation comprend deux transformateurs  $T_1$  550/5500 v. de 25 K.V.A., montés en parallèle avec un disjoncteur sur le primaire, alimenté par le courant à 50 cycles du secteur. L'arc est branché sur le secondaire des transformateurs; une bobine de self sans fer<sup>2)</sup> 4)  $S$ , montée en série, assure la stabilité et permet de régler l'intensité du courant, et par là la puissance mise en jeu dans le four. À cet effet, nous avons fractionné l'enroulement de la bobine en sections que l'on peut intercaler à volonté dans le circuit à l'aide de sectionneurs.

Un ampèremètre  $A_2$ , deux voltmètres  $V_1$  et  $V_2$ , un wattmètre  $W$  et un compteur d'énergie  $Cp$ , donnent toutes les indications nécessaires à la bonne marche des essais et au calcul des rendements.

Précisons que, dans le cas du four *Schönherr*, l'un des pôles de la haute tension est connecté au porte-électrode et l'autre à la masse qui, ainsi que nous l'avons déjà dit, est mise à la terre.

#### *Mode opératoire; méthodes d'analyse*<sup>3)</sup>.

Les principales opérations d'une expérience sont les suivantes: fixer une électrode dans le porte-électrode et mettre la réfrigération en marche; faire passer un courant d'air dans tout l'appareil et en régler le débit à la valeur voulue par variation de la vitesse des ventilateurs et en s'aidant des indications du compteur sec.

Suivant la puissance désirée, prendre une section déterminée de la bobine de self et mettre le four sous tension en enclanchant le disjoncteur primaire. Amorcer l'arc en créant un court-circuit momentané entre la masse et l'électrode en amenant la tige de fer mobile au contact de cette dernière, puis en la retirant.

Une fois que l'arc est amorcé, il jaillit entre l'électrode et la paroi interne du four; si la vitesse des gaz est assez grande, l'arc se développe jusqu'à la contre-électrode fixe.

La marche en régime s'établit assez lentement et ce n'est qu'après au moins une heure<sup>5)</sup> que l'on procède à des relevés sur les instruments de mesure et à des prises de gaz pour déterminer leur concentration en oxyde d'azote.

L'analyse des gaz se fait comme suit: on aspire une petite partie de ces gaz à la base du réfrigérant vertical et, pour favoriser la peroxydation, on la fait passer lentement dans une chambre en verre d'environ 2 litres. À la suite de cette chambre, on dispose une pipette à 2 robinets (environ 1 litre) calibrée exactement. On y fait circuler le mélange

<sup>1)</sup> C'est le four dont il a été question, qui nous a été obligeamment prêté par la *Société pour l'Industrie Chimique* à Bâle.

<sup>2)</sup> Avec cette installation, il est possible de fabriquer environ 1 kg. d'acide nitrique en 1 heure.

<sup>3)</sup> Une description plus détaillée sera donnée dans la thèse de *G. Carrisson*, Genève 1936.

<sup>4)</sup> Nous avons indiqué dans une précédente note (*Briner, Wakker et Paillard*, *Helv.* 15, p. 972 (1932)) les avantages des selfs sans fer, qui ont été mis en évidence par les recherches de *Ch.-E. Guye*.

<sup>5)</sup> Lorsqu'on change la nature des électrodes, il est quelquefois nécessaire d'attendre plusieurs heures avant d'obtenir des résultats reproductibles. L'explication de cette particularité sera donnée plus loin.

gazeux pendant 10 minutes pour en chasser tout l'air et on ferme les deux robinets. On note la pression, la température et on introduit dans la pipette un volume connu de soude caustique 0,1-n. On agite, laisse quelque temps en contact et titre l'excès d'alcali par l'acide chlorhydrique 0,1-n. en présence de phénolphthaléine. Ainsi tout l'oxyde d'azote se trouve absorbé sous forme de nitrate et de nitrite et l'on a tous les éléments nécessaires au calcul de la concentration des gaz en oxyde d'azote. Nous avons contrôlé l'exactitude de ce titrage en utilisant quelquefois la méthode de *Devarda* (réduction des nitrates et nitrites en ammoniacque).

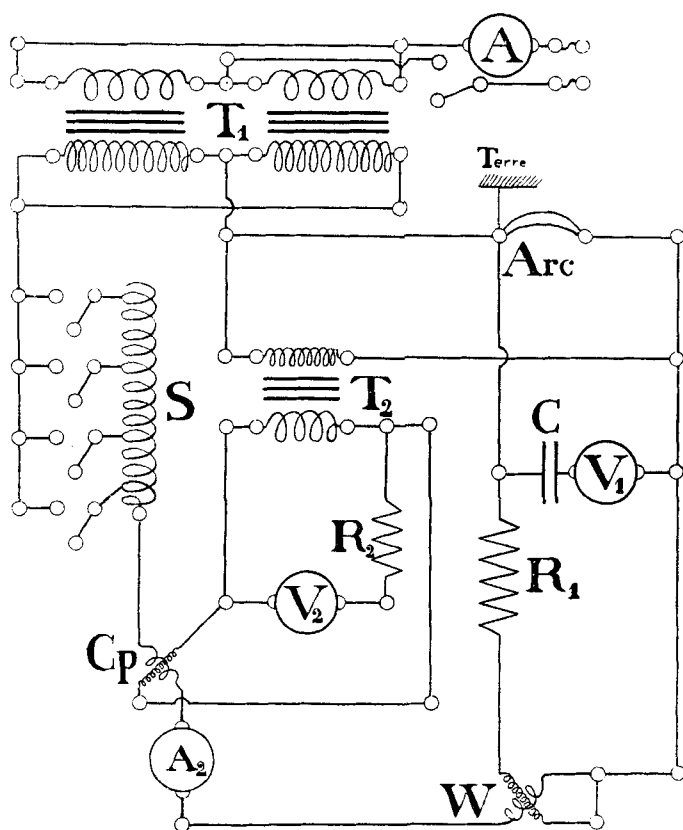


Fig. 2.

A = ampèremètre primaire;  $T_1$  = transformateurs 550/5500 v.; S = self sans fer; Cp = compteur d'énergie;  $A_2$  = ampèremètre secondaire;  $T_2$  = transformateur de mesure;  $R_2$  = résistance additionnelle du voltmètre  $V_2$ ;  $R_1$  = résistance du wattmètre W;  $V_1$  = voltmètre électrostatique; C = capacité additionnelle de ce voltmètre.

Pour pouvoir suivre facilement, au cours d'un essai, les variations qui peuvent se produire dans la concentration des gaz, nous avons recouru à un procédé photométrique, proposé et réalisé par l'un de nous<sup>1)</sup>, dont nous rappelons le principe: le mélange gazeux

<sup>1)</sup> Ch.-H. Wakker, Application de quelques cellules photoélectriques au dosage des gaz nitreux et de l'ozone. C. R. Soc. Phys. et Hist. Natur. de Genève, 51, 145 (1934).

peroxydé est aspiré à débit constant dans un long tube de verre fermé par deux fenêtres planes; à l'une de ses extrémités se trouve une lampe et à l'autre un photomètre électrique d'un type couramment utilisé en photographie<sup>1)</sup>.

### *Fabrication des électrodes.*

Comme nous l'avons dit dans les notes précédentes, le métal auquel les métaux alcalins et alcalino-terreux ont été alliés en vue des essais est le cuivre, métal qui est fréquemment utilisé comme électrodes dans les fours à oxyde d'azote.

La fabrication de tels alliages est assez délicate: cependant certains d'entre eux sont commerciaux et d'autres ont pu être préparés spécialement pour nous par l'industrie.

Au laboratoire, nous avons également fait quelques-uns de ces alliages; nous décrivons à titre d'exemple l'obtention d'un cuivre-lithium.

Pour cette préparation, il a été reconnu nécessaire d'opérer en tube fermé; on s'est servi d'un tube en acier de 25 × 15 mm. de diamètre et de 130 mm. de long, fermé à l'une de ses extrémités; ce tube est rempli de lithium et de grenaille de cuivre dans les proportions choisies, en ayant soin de mettre le métal alcalin au fond. On adapte un bouchon d'acier que l'on soude à l'autogène. Le tube ainsi chargé est porté à 1100—1150° et maintenu à cette température pendant 5 à 10 minutes, dans un four à gaz; il est ensuite retiré et agité pour assurer le mélange de cuivre et de lithium fondus, puis il est abandonné au refroidissement dans une position verticale. On extrait le lingot d'alliage ainsi préparé en ouvrant le tube d'acier sur le tour; ces lingots, après un léger usinage destiné à enlever toute trace de scorie ou de fer, sont directement utilisables comme électrodes<sup>2)</sup>.

Des analyses ont montré que ce procédé n'entraîne pratiquement pas de pertes de métal alcalin; la méthode s'applique aussi très bien aux alliages de cuivre avec le potassium et le sodium.

### *Calcul des rendements.*

Tous nos rendements sont donnés, comme il est d'usage dans l'industrie, en grammes d'acide nitrique 100% par kwh. Ces rendements (Rdt) se déduisent facilement de la formule:

$$\text{Rdt.} = V \frac{C \cdot 63}{22,4 W} = \frac{VC 28,1}{W}$$

dans laquelle  $V$  représente le débit de l'air en m<sup>3</sup> par heure;  $C$  la concentration de l'oxyde d'azote formé<sup>3)</sup> en % et  $W$  la puissance électrique en kilowatts mise en jeu dans le four. Il est à remarquer que, dans cette formule, la concentration est indiquée en volumes de NO à

<sup>1)</sup> On trouvera une discussion détaillée des différentes méthodes d'analyse, ainsi que des causes d'erreur du procédé photométrique dans la thèse de *G. Carrisson*. Ce dernier procédé est cependant très commode, bien qu'approximatif, pour la surveillance d'un appareil, car ses indications sont continues.

<sup>2)</sup> Les électrodes ainsi préparées contiennent toujours un peu de fer, mais il en est de même pour les alliages que nous a livrés l'industrie.

<sup>3)</sup> Cet oxyde doit être peroxydé pour pouvoir être absorbé et analysé.

0°, 760 mm. dans 100 volumes d'air, aux conditions ordinaires<sup>1</sup>); c'est cette valeur de la concentration qui figure dans les tableaux récapitulants nos essais que l'on trouvera plus loin.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous croyons devoir donner tout d'abord quelques indications sur le mode d'exécution des essais et sur les mesures auxquelles ils ont donné lieu.

Avant chaque essai, dont la durée a été généralement d'une demi-heure, nous avons fait fonctionner le four assez longtemps pour obtenir une production régulière d'oxyde d'azote, ce qui nous était signalé par l'aiguille du photomètre indiquant une concentration constante du peroxyde d'azote dans les gaz sortant du four.

D'autre part, chaque fois que nous avons dû changer d'électrode, nous nous sommes assurés du fonctionnement normal du four. Nous avons remarqué en effet que, après avoir fait travailler le four avec une électrode d'un alliage donné, l'action du métal additionnel se fait sentir sur la marche du four encore assez longtemps (quelquefois plusieurs heures) après qu'on a remplacé ladite électrode par une autre en cuivre pur. Cette particularité provient de ce que de la poussière du métal additionnel émanant de l'électrode recouvre certaines parties de l'intérieur du four et participe encore aux phénomènes de production de l'oxyde d'azote. On met fin à cet « empoisonnement » du four en le faisant fonctionner pendant un temps de rinçage suffisant pour retrouver les valeurs caractéristiques du cuivre pur. L'élimination du métal additionnel a d'ailleurs été observée au moyen d'un petit spectroscopie de poche, pointé en face du regard situé au niveau du porte-électrode.

Les essais sur les électrodes en différents alliages ont été précédés chaque fois d'essais sur des électrodes en cuivre pur; car c'est par la comparaison avec les résultats caractérisant le cuivre que se manifeste l'influence exercée par le métal additionnel.

Nous groupons dans le tableau suivant les résultats des essais les plus significatifs. Les colonnes de ce tableau se rapportent au matériel d'électrode étudié (indication: électrode), au débit  $V$  en  $m^3/h$  du gaz circulant dans le four<sup>2</sup>), à la tension  $U$  (en kilovolts) du courant, à son intensité  $I$  en ampères, à sa puissance  $W$  exprimée en kilowatts, à la concentration  $C$  en % de l'oxyde d'azote calculée comme il a été dit plus haut, au rendement  $Rdt$  en grammes  $HNO_3$

<sup>1</sup>) Cette simplification ne change rien au rendement en grammes  $HNO_3$  par kwh. Mais les concentrations ainsi obtenues ne représentent pas exactement celles qui sont réalisées dans le gaz, car on admet implicitement que l'oxyde d'azote et l'air sont dans les mêmes conditions, ce qui n'est pas le cas. Les concentrations ainsi déterminées gardent néanmoins toute leur valeur comparative.

<sup>2</sup>) En vue de faciliter les comparaisons, nous avons choisi les essais effectués à des débits voisins.

par kilowatt/heure, à l'influence (favorable ou défavorable) exercée par le métal additionnel: cette influence mesurée par l'augmentation ou la diminution, exprimée en %, de rendement par rapport au cuivre, figure dans la colonne sous l'indication A.

Au sujet des grandeurs électrique données dans le tableau, il y a lieu de faire quelques remarques. Les valeurs de la tension sont difficiles à mesurer exactement sur le voltmètre, instrument peu amorti, dont l'aiguille est constamment en mouvement. Aussi avons-nous jugé préférable d'évaluer la tension en nous servant des indications de l'ampère-mètre et du wattmètre, qui varient beaucoup moins; en admettant un facteur de puissance 0,95 aux bornes de l'arc, la valeur de la tension  $U$  est  $U = \frac{W}{I \cdot 0,95}$ . Quant aux valeurs de l'énergie consommée, et par conséquent de la puissance, elles sont données avec une certaine exactitude par le compteur qui fonctionne comme un totaliseur et se trouve de ce fait indépendant des variations momentanées du régime électrique. La valeur de la concentration en oxyde d'azote n'est affectée que des petites erreurs inhérentes aux analyses et aux réductions de volume faites pour tenir compte de la pression et de la température.

Electrodes	V	U	I	W	C	Rdt.	A	Observations sur les alliages
Cuivre . . . .	10,0	2,16	5,4	11,11	1,55	39,3		
Cuivre . . . .	10,1	2,22	5,35	11,26	1,57	39,8		
CuLi 2% . . . .	10,2	2,07	5,50	10,83	1,73	45,8	15,1	MG <sup>1)</sup>
CuLi 4% . . . .	10,0	1,97	5,55	10,40	1,62	49,4	24,0	„
CuLi 4,25% . .	10,5	1,86	5,60	9,89	1,83	54,5	37,0	Laboratoire <sup>2)</sup>
Cuivre . . . .	13,1	2,71	5,1	13,14	1,52	42,6		
CuLi 2% . . . .	13,0	2,45	5,3	12,33	1,68	50,0	17,4	MG
CuLi 4% . . . .	13,0	2,42	5,4	12,40	1,78	52,5	23,3	„
CuLi 4,25% . .	13,1	2,4	5,4	12,34	1,86	55,5	30,3	Laboratoire
CuK 1,6% . . .	13,2	2,5	5,3	12,63	1,60	47	10,3	„
Cuivre . . . .	13,1	2,71	5,1	13,14	1,52	42,6		
CuNa 0,86% . .	13,1	3,43	5,1	16,62	1,2	26,6	-37,6	Laboratoire
CuBe 1,5% . . .	13,6	3,15	5,2	15,17	1,49	37,3	-12,5	SH <sup>3)</sup>
CuBe 4% . . . .	13,6	3,07	5,3	15,46	1,56	38,7	-9,15	„
Cuivre . . . .	13,10	2,71	5,1	13,14	1,52	42,6		
CuCa 3% . . . .	13,10	2,57	5,2	12,7	1,62	47,1	10,6	UD <sup>4)</sup>
CuBa 1,5% . . .	13,15	2,56	5,2	12,65	1,62	47,2	11,3	„
Cuivre . . . .	13,7	2,68	5,1	12,98	1,37	40,6		
CuFeU . . . .	13,9	2,83	5,3	14,26	1,23	33,7	-17	G <sup>5)</sup>

1) Alliages fournis par la *Metallgesellschaft*.

2) Alliages préparés au laboratoire.

3) Alliages fournis par la maison *Siemens et Halske*.

4) Alliages fournis par l'*Usine Genevoise de Dégrossissage d'Or*.

5) Un ferro-uranium à 40% obligeamment fourni par M. le Dr. *Gutzeit* a été placé dans une coupelle de cuivre et le tout a fonctionné comme électrode. On a utilisé cet alliage en vue d'examiner l'influence de la présence, dans l'électrode, d'un élément à poids atomique très élevé comme l'uranium.



Malgré le caractère approximatif de certaines mesures, les valeurs consignées dans le tableau, qui résultent de mesures répétées jusqu'à concordance suffisante, peuvent être considérées comme exactes à 3 ou 4% près, ce qui est largement suffisant pour dégager l'influence exercée par le métal additionnel.

REMARQUES.

Comme il ressort de ce tableau, des améliorations de rendement ont été obtenues en incorporant aux électrodes de cuivre différents métaux alcalins et alcalino-terreux. En revanche, l'addition du sodium et du glucinium a exercé une influence défavorable. Le système Cu-Fe-U n'a pas non plus donné des résultats favorables.

Dans les mémoires précédents sur ce sujet, on a considéré à titre d'hypothèse de travail un bas potentiel d'ionisation du métal additionnel comme un facteur favorable au rendement. En effet, l'abaissement de la tension qui en résulte, intéressant toute la colonne de l'arc<sup>1)</sup>, doit procurer des gains notables de rendement. C'est bien en effet ce qui s'est produit d'une manière très marquée pour l'alliage Cu-Li.

Mais si l'action du potentiel d'ionisation était la seule à intervenir, on devrait s'attendre à une diminution de tension dans l'ordre décroissant des potentiels d'ionisation des métaux additionnels. Par exemple, l'abaissement de tension devrait être plus grand pour le potassium (potentiel d'ionisation  $J = 4,32$  v.) que pour le lithium ( $J = 5,37$  v.) dans le groupe des métaux alcalins, et plus grand pour le baryum ( $J = 5,19$  v.) que pour le glucinium ( $J = 9,5$  v.) dans le groupe des alcalino-terreux.

Or cet ordre n'est apparemment pas respecté. Il convient de remarquer à ce sujet que l'influence du métal additionnel sur l'ionisation doit dépendre de sa teneur dans le cuivre, non pas en proportions pondérales, mais en proportions atomiques. Or, du fait de son poids atomique très faible, c'est le lithium qui, de beaucoup, figure dans les électrodes en proportions atomiques les plus élevées. Voici, pour quelques alliages utilisés, la teneur  $C$  en métal additionnel exprimée en nombre d'atomes rapportés à 100 atomes de cuivre.

	$C$
Cu-Li 2% . . . . .	18,5
Cu-Li 4,25% . . . . .	40
Cu-Na 0,86% . . . . .	2,4
Cu-K 1,6% . . . . .	2,6
Cu-Be 1,5% . . . . .	11,7
Cu-Be 4% . . . . .	21,2
Cu-Ca 3% . . . . .	4,9
Cu-Ba 1,5% . . . . .	0,7

<sup>1)</sup> Recherches sur l'action chimique de décharges électriques VI, Helv. 15, 966 (1932).

Ce tableau fait ressortir la forte concentration atomique du lithium dans les alliages; elle explique son action particulièrement marquée. On notera l'amélioration notable du rendement due à l'addition du baryum, malgré que sa teneur atomique dans l'alliage soit très faible. De cette constatation résulte que le baryum doit être spécialement actif, ce que laisse prévoir d'ailleurs son bas potentiel d'ionisation.

L'action défavorable exercée par le glucinium s'interprète bien aussi par son potentiel d'ionisation particulièrement élevé ( $J = 9,5$ ): de ce fait, on ne doit pas trouver avantage à l'additionner au cuivre<sup>1)</sup> dont le potentiel d'ionisation est inférieur ( $J = 7,69$  v.).

Mais l'effet produit par le sodium prouve que le potentiel d'ionisation n'est pas uniquement le facteur déterminant, car, malgré son potentiel d'ionisation relativement bas ( $J = 5,12$  v.), le sodium additionné au cuivre provoque une diminution notable du rendement. La structure et l'homogénéité des alliages interviennent sans doute pour une certaine part, comme nos observations nous l'ont montré pour les alliages Cu-Li. Mais le défaut d'homogénéité de l'alliage Cu-Na dû à la faible solubilité du sodium dans le cuivre ne nous paraît pas suffisant à lui seul pour rendre compte des valeurs fortement aberrantes enregistrées pour le sodium. De nouvelles mesures seront faites pour éclaircir ce point.

Retenant les importants accroissements de rendement obtenus avec les alliages cuivre-lithium, accroissements qui s'élèvent à 37% pour l'alliage à 4,25% de lithium, nous attribuerons cet effet, selon les considérations développées dans un mémoire précédent<sup>2)</sup> au fait que l'ionisation est facilitée par la présence de lithium, d'où un abaissement de la température moyenne de l'arc. Comme on l'a relevé dans le mémoire précédent, l'action favorable d'un refroidissement de l'arc doit être rattachée aussi à l'existence des concentrations maxima relativement basses<sup>3)</sup> (4,7% pour l'air) de l'oxyde d'azote, atteintes à des températures de l'ordre de 3500° qui sont largement dépassées dans les arcs.

*Influence combinée de l'adjonction du lithium à l'électrode de cuivre et de l'enrichissement d'air en oxygène.*

Il est bien connu que l'adjonction d'oxygène à l'air améliore le rendement de production de l'oxyde d'azote par l'arc électrique. Cette

<sup>1)</sup> On a noté cependant que ces alliages donnaient des arcs très stables. Il est à remarquer que les alliages concentrés en Be ont une action moins défavorable.

<sup>2)</sup> R. Briner et Ch. Wakker, Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. VI. Helv. **15**, 969 (1932).

<sup>3)</sup> E. Briner et B. Susz, Sur le maximum de concentration, aux températures élevées, des composés endothermiques; applications à l'ozone et à l'oxyde d'azote, Helv. **18**, 1468 (1935).

adjonction est d'ailleurs pratiquée dans plusieurs usines utilisant le procédé à l'arc.

Comme le prévoit la théorie<sup>1)</sup>, l'accroissement de rendement est le plus marqué pour le mélange renfermant des volumes égaux d'oxygène et d'azote; dans ces conditions, ils atteignent 25% et plus. Les concentrations maxima prévues par la théorie<sup>2)</sup> sont également augmentées par l'enrichissement de l'air en oxygène; pour le mélange équimoléculaire la concentration maximum est de 5,9% atteinte vers 3500°, au lieu de 4,7% valeur déjà indiquée pour l'air.

Il nous a paru utile d'examiner dans quelle mesure ces deux facteurs combinés: présence du lithium dans l'électrode et enrichissement de l'air en oxygène, pouvaient ajouter leurs effets.

Nous avons alors procédé à des séries d'essais comparatifs en opérant sur l'air et sur l'air enrichi en oxygène, avec des électrodes de cuivre et des électrodes de cuivre-lithium. Pour ces essais, l'oxygène provenant d'un tube a été injecté par l'orifice *Ox* (figure 1). Le débit d'oxygène mesuré par un compteur placé entre le tube et *Ox* est réglé de telle façon que le mélange soit à peu près équimoléculaire en azote et en oxygène.

Le tableau suivant renferme les résultats enregistrés. Le débit commun à tous ces essais est 13 m<sup>3</sup>/heure; Rdt signifie comme toujours le rendement en grammes d'acide nitrique au kwh; dans la colonne A on a noté les améliorations du rendement en% rapportés à ceux obtenus dans des conditions identiques avec une électrode de cuivre et l'air.

Electrode	Mélange gazeux	Tension en kilovolts	Puissance en kilowatts	Concentration de NO en %	Rdt	A
Cu . . . .	air	2,50	12,2	1,37	41	—
Cu-Li . .	„	2,23	11,5	1,62	51	25
Cu . . . .	air + O <sub>2</sub>	2,6	12,6	1,84	53,3	30
Cu-Li . .	„ + O <sub>2</sub>	2,32	11,9	2,16	66,2	61

Comme on le voit, les actions favorables exercées par la présence du lithium<sup>3)</sup> dans l'électrode et l'enrichissement de l'air en oxygène ne se gênent nullement et additionnent leurs effets: l'amélioration se totalise par un gain de 61% sur le rendement.

*Comparaison avec les résultats obtenus dans les fours industriels.*

Les alliages Cu-Li, avec lesquels nous avons obtenu les résultats les plus favorables on fait l'objet d'essais industriels à l'usine de Monthey de la *Société pour l'Industrie chimique*, avec un four modèle *Ciba-Andriessens* fonctionnant à des puissances de 40 kilo-

<sup>1)</sup> Voir sur ce sujet *O. Dony-Hénauld, H. Gall et Ph.-A. Guye*, Principes et applications d'électrochimie, p. 599.

<sup>2)</sup> *E. Briner et B. Susz*, loc. cit.

<sup>3)</sup> Il y a lieu de rappeler que les alliages sont au moins aussi résistants que le cuivre à la fusion et à l'oxydation, *Briner, Wakker et Paillard*, loc. cit.

watts environ, et à l'usine de Rhina de l'*Electro-Nitrum-Gesellschaft*, avec un four modèle *Siebert* fonctionnant à des puissances de 1000 à 3000 kilowatts<sup>1)</sup>.

Les expériences faites à Monthey avec des électrodes de cuivre-lithium titrant environ 2% de Li ont fourni des améliorations de rendement de l'ordre de 17%.

Pour le four *Siebert*, on s'est servi d'alliages cuivre-lithium renfermant aussi environ 2% de Li; mais les rendements n'ont pas été sensiblement modifiés par rapport à ceux enregistrés avec les électrodes de fer habituellement utilisées dans ce four. Il semble cependant que l'ionisation ait été facilitée par la présence du lithium, car on a relevé une plus grande stabilité de l'arc, que l'on a pu faire jaillir à des débits plus élevés et à des distances d'électrodes plus grandes qu'il n'était possible entre électrodes de fer. D'ailleurs, comme l'a montré une photographie en couleurs de l'arc, la coloration rouge caractéristique du lithium s'est manifestée sur tout le parcours de l'arc et non pas seulement dans le voisinage des électrodes<sup>2)</sup>.

Ainsi les essais effectués à l'échelle industrielle n'ont pas conduit à des résultats aussi favorables que ceux trouvés au laboratoire. Il faut peut-être en chercher la raison dans le fait que, pour bénéficier à un degré suffisamment marqué de l'amélioration indéniable de l'ionisation procurée par le lithium, les fours doivent être agencés autrement que ne le sont les fours industriels actuellement utilisés, et permettre notamment un plus grand développement de l'arc, associé à des débits plus élevés.

#### RÉSUMÉ.

Le mémoire expose les résultats d'une étude systématique faite dans une installation comportant un four *Schönherr* de 15 kilowatts sur des électrodes de cuivre additionné de différents métaux alcalins et alcalino-terreux. L'action la plus favorable sur le rendement de production de l'oxyde d'azote par l'arc a été constatée pour des électrodes de cuivre-lithium; les électrodes renfermant du lithium à la teneur de 4,25% ont donné lieu à un accroissement de rendement de 35%.

L'action favorable exercée par le lithium est attribuable au fait qu'il facilite l'ionisation et contribue à un refroidissement de l'arc.

<sup>1)</sup> A l'usine de Monthey, les essais effectués par M. le Dr. *Eschmann* ont été suivis par M. le Dr. *Steinbuch*; à l'usine de Rhina, les essais effectués par M. l'ingénieur *Stoekert* ont été suivis par M. le Dir. Dr. *Haensler*. Nous tenons à remercier la *Société pour l'Industrie chimique* et l'*Electro-Nitrum-Gesellschaft* pour les facilités qui nous ont été accordées.

<sup>2)</sup> Contrairement à ce qu'indique à ce sujet *Pauling*: *Elektrische Luftverbrennung*, Halle, 1929, p. 35.

En combinant l'emploi des électrodes de cuivre-lithium et un enrichissement de l'air en oxygène, on a pu réaliser un accroissement de rendement de 60 %.

Les essais effectués dans des fours industriels à des puissances beaucoup plus élevées n'ont pas donné des résultats aussi favorables.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève. Janvier 1936.

**43. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. X.  
Effet exercé sur le rendement de production de l'oxyde d'azote par  
l'accroissement de la fréquence associé à l'addition de lithium  
aux électrodes et à l'enrichissement de l'air en oxygène**

par Ch.-H. Wakker et E. Briner.

(15. II. 36.)

Un travail précédent<sup>1)</sup> ayant établi que l'on peut atteindre, en augmentant la fréquence du courant, des rendements plus élevés pour la production de l'oxyde d'azote par l'arc, il nous a paru intéressant d'examiner jusqu'à quel point cette amélioration peut s'ajouter aux effets favorables exercés par les électrodes en alliage Cu-Li et par l'emploi d'air suroxygéné. Pour cette étude, nous nous sommes servis de l'installation décrite dans la note précédente<sup>2)</sup>, en branchant le primaire du transformateur alimentant le four *Schönherr* sur un alternateur fournissant du courant alternatif à 1800 cycles. Nos essais ont montré qu'il est ainsi possible d'obtenir et de maintenir dans le four *Schönherr* un arc stable à des puissances bien inférieures à celles qui sont nécessaires lorsqu'on opère avec un courant de 50 cycles.

Le tableau ci-dessous résume les résultats des mesures aux fréquences 50 et 1800. Les comparaisons sont faites, pour ces deux fréquences, à la puissance la plus faible compatible avec un arc stable.

Dans ce tableau, Rdt se rapporte au rendement de production de l'oxyde d'azote en grammes  $\text{HNO}_3$  100% par kwh et *A* aux accroissements de rendement en % par rapport à ceux trouvés pour l'arc à 50 cycles, jaillissant entre électrodes de cuivre dans l'air atmosphérique. Le débit commun à tous ces essais est 13 m<sup>3</sup>/h.

<sup>1)</sup> Voir note N° VIII.

<sup>2)</sup> Note N° IX, fig. 1 et 2.