

La vitesse de transformation du système aldéhyde benzoïque-acide perbenzoïque est plus grande en solution dans l'hexane qu'en solution dans le tétrachlorure de carbone, ce qui rend compte des proportions plus fortes d'acide perbenzoïque produites en ozonant l'aldéhyde benzoïque dans ce dernier solvant.

Au contraire, le système acide peracétique-aldéhyde acétique se transforme plus rapidement dans le tétrachlorure que dans l'hexane, d'où les proportions plus fortes d'acide peracétique formées par ozonation de l'aldéhyde acétique dans l'hexane.

Les essais ont démontré la spécificité très marquée de la vitesse d'évolution des systèmes peracide-aldéhyde en solution, tant vis-à-vis de la nature de ces systèmes que de la nature du dissolvant.

La marche de la transformation des systèmes peracide-aldéhyde, qui dépend fortement de la concentration initiale en peracide, ne s'interprète bien par aucune des équations de la cinétique chimique. On est conduit à admettre que le processus réactionnel relève des réactions en chaînes, comme les phénomènes d'ozonation ou d'autoxydation des aldéhydes dans leur ensemble, ce qui rendrait compte de l'influence très marquée exercée par le dissolvant.

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

---

### **133. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XI. Production de l'oxyde d'azote par l'arc électrique à haute fréquence jaillissant dans des mélanges azote-oxygène en dépression**

par E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard.

(28. VIII. 36.)

Les considérations développées dans les mémoires précédents ont conduit à la conclusion que des améliorations importantes du rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote par l'arc ne peuvent être réalisées qu'en diminuant la densité de l'énergie dans l'arc. Mais on est limité dans cette voie par la stabilité de l'arc dont l'entretien exige un minimum d'énergie. Le problème se trouve donc ramené à trouver les conditions qui permettent d'abaisser l'énergie dépensée dans l'arc sans nuire à la stabilité de ce dernier.

Deux moyens, qui se sont montrés efficaces dans des conditions appropriées, ont fait l'objet d'études exposées dans les notes antérieures; ce sont l'addition aux électrodes de métaux à faible potentiel d'ionisation et l'accroissement de la fréquence du courant alimentant l'arc.

La mise en dépression du mélange gazeux traversé par l'arc constitue aussi, en partie par l'abaissement de tension qu'elle permet, un moyen de diminuer la puissance requise pour le maintien d'un arc stable. On s'explique ainsi que divers expérimentateurs<sup>1)</sup>, opérant dans ces conditions, aient obtenu des accroissements plus ou moins marqués de la concentration d'oxyde d'azote produit par l'arc.

Cela étant, il nous a paru intéressant d'examiner si, en associant la mise en dépression du mélange gazeux à des fréquences élevées de l'arc, on pouvait atteindre des rendements supérieurs à ceux enregistrés à la pression ordinaire<sup>2)</sup>, cette association devant permettre un abaissement encore plus poussé du minimum d'énergie nécessaire à la stabilité de l'arc. Les résultats consignés ci-après<sup>3)</sup> montreront que cette prévision est bien confirmée par l'expérience, car la mise en dépression du mélange gazeux a contribué à améliorer les rendements à toutes les fréquences.

Quelques-uns des résultats indiqués plus bas se rapportent à des essais effectués sur un gaz enrichi en oxygène ou avec des électrodes de cuivre additionné de lithium. Mais, ainsi qu'on le relèvera, les rendements ne sont pas influencés d'une manière aussi notable par ces facteurs que lorsqu'on opère avec des arcs à basse fréquence à la pression ordinaire. Il semble bien, et cela est d'accord avec les considérations développées précédemment, que les accroissements très marqués de rendement obtenus sont dus avant tout à des modifications du régime de la décharge, qui passe du régime de l'arc au régime d'effluve; ces modifications se produisent lorsque, par l'accroissement de la fréquence et la mise en dépression du mélange gazeux, on diminue fortement la densité de l'énergie dans la décharge.

#### RÉSULTATS.

Dans nos essais, nous avons utilisé les méthodes de travail et appareillage décrits dans les publications précédentes<sup>1)</sup>. Nous nous bornerons donc à rappeler ici brièvement la signification des grandeurs qui figurent dans les tableaux, en ajoutant quelques indications relatives au mode opératoire pratiqué dans les essais effectués sur l'air en dépression ou sur l'air suroxygéné.

Le rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote, qui est la grandeur essentielle que nous nous sommes proposé de déterminer, a été calculé par la formule:

$$\text{Rdt} = \frac{C \cdot d \cdot 63 \cdot 1000}{100 \cdot 22,4 \cdot P} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{H}{760};$$

<sup>1)</sup> Voir notamment *E. Briner et Durand*, C. r. **145**, 248 (1907); *J. Chim. Phys.* **7**, 1 (1909); *Haber et König*, Z. El. Ch. **13**, 724 (1907); *Collin et Tartar*, J. Phys. Chem. **31**, 1539 (1927).

<sup>2)</sup> Voir à ce sujet *B. Siegrist, Ch.-H. Wakker et E. Briner*, Helv. **19**, 287 (1936).

<sup>3)</sup> La plupart d'entre eux sont communiqués aussi dans une note paraissant dans les *Helv. Phys. Acta*.

on trouvera dans ce qui suit la signification des lettres qui y figurent. Rdt est le rendement énergétique, exprimé en grammes d'acide nitrique au kwh, selon l'usage établi dans les études portant sur ce problème.

T est la température absolue des gaz soumis à l'analyse,

63 est le poids moléculaire  $\text{HNO}_3$ ,

22,4 est le volume d'une molécule-gramme à 0° et 769 mm.

Pour la mise en dépression du gaz, on a eu recours simplement à une trompe à eau aspirant le mélange azote-oxygène au travers du circuit. Par la manœuvre du robinet d'admission dans le four, le gaz venant de l'anémomètre (dans lequel il circule au débit d en litres/heure, à une pression H en mm. Hg, voisine de la pression atmosphérique), on peut maintenir dans le four la pression voulue h en mm. Hg. Du four, le gaz passe, toujours à la pression réduite h, dans une pipette dont le contenu est analysé, après l'opération, en vue d'obtenir C, qui est la concentration procentuelle en volume de l'oxyde d'azote dans le gaz sortant du four; le mode de détermination de C est donné ci-après:

Pour l'analyse, on introduit dans la pipette un nombre donné de  $\text{cm}^3$  de soude caustique titrée, puis de l'air jusqu'à la pression atmosphérique. Après un laps de temps (au moins une demi-journée) suffisant pour assurer la peroxydation de l'oxyde d'azote et l'absorption des gaz nitreux par la liqueur alcaline, on déduit, par titration, le nombre n de  $\text{cm}^3$  0,1 norm. d'acide  $\text{HNO}_3$  correspondant à NO contenu dans la pipette. Le volume V des pipettes (environ 1000  $\text{cm}^3$ ) est assez grand pour permettre une analyse suffisamment exacte malgré les faibles concentrations absolues atteintes dans les opérations sur le gaz en forte dépression.

Avec ces données, on calcule C à l'aide de la formule:

$$C = \frac{2,24 \cdot n \cdot 100 \cdot 760 \cdot T}{V \cdot h \cdot 273}$$

Dans les essais effectués sur l'air suroxygéné, le mélange gazeux, à la composition voulue (50%  $\text{N}_2$  50%  $\text{O}_2$ ), a été préparé dans un gazomètre, d'où il a été dirigé dans le four.

Pour tous les essais, le débit d mesuré à l'anémomètre, à la pression H et à la température ordinaire T, est resté compris entre 21 et 22 litres/heure.

Quant à la puissance P, elle est déduite de l'intensité I de l'arc de la tension E aux bornes du four, et du facteur de puissance (cos  $\varphi$ ), par la formule:

$$P = E \cdot I \cdot \cos \varphi$$

Pour les méthodes de mesure des grandeurs électriques, nous renvoyons aux publications déjà citées<sup>1)</sup>. Nous rappellerons seulement que, pour les hautes fréquences, E et cos  $\varphi$  sont déterminés au moyen d'un oscillographe cathodique (modèle Cossor).

Tableau I.

Fréquence: 50 cycles.

h	732	210,5	117	57,5
E	700	510	450	440
I	135	135	135	95
P	89,8	65,4	57,7	39,7
C	1,92	2,12	2,32	3,27
Rdt	11,55	18,0	22,3	44,9

Tableau II.

Fréquence: 1000 cycles.

h	734,5	216	103	60,5
E	530	470	420	430
I	135	135	135	135
P	68	60,3	54	55
C	1,74		2,15	3,0
Rdt	14,3		23,8	29,0

<sup>1)</sup> B. Siegrist, Ch.-H. Wakker et E. Briner, loc. cit., et B. Siegrist, thèse Genève, 1936.

**Tableau III.**  
Fréquence:  $10^6$  cycles.

h	728	214,5	117,5	66,5
E	548	320	268	273
I	98	135	134	143
P	53,6	43,2	36	39
C	1,89	2,81	2,32	3,13
Rdt	19,4	34,5	35	44,3

**Tableau IV.**  
Fréquence:  $10^7$  cycles.

h	732	283	109,3	45,3	729	68,5
E	118	88	84	106	145	78
I	130	135	135	140	55	63
P	12,3	10	9	13	4,5	1,7
C	1,86	1,98	2,24	3,1	1,84	2,45
Rdt	83,8	105	125,5	87	217	>500

Nous tirons de ces résultats les quelques remarques suivantes:

D'une façon générale, la dépression entraîne une diminution de la tension et par conséquent un abaissement de la puissance de l'arc. Cependant, aux faibles pressions, on a observé que la tension a une tendance à augmenter, ce qui est probablement dû à un changement du régime de la décharge (changement du genre de celui dont il a été question plus haut a propos de l'influence exercée par les fréquences élevées).

L'élévation notable des concentrations avec la dépression est attribuable à l'accroissement de la vitesse de circulation des gaz dans l'arc, d'où résultent un refroidissement plus intense et une rétrogradation moins marquée de l'oxyde d'azote. On relèvera en outre que les concentrations atteintes pour une même pression ne dépendent pas de la puissance. Ainsi, aux pressions de 100 mm. environ, quelle que soit la puissance, les concentrations se maintiennent à des valeurs comprises entre 2,1 et 2,3. Une constatation semblable a été faite dans le travail précédent<sup>1)</sup> à propos de l'effet dû aux fréquences élevées. Il faut donc en conclure que l'énergie nécessaire pour la production de l'oxyde d'azote par la décharge est relativement faible par rapport à celle qui est dépensée dans l'arc; celui-ci, une fois stabilisé, toute l'énergie en surplus est inefficace pour cette production.

La résultante de ces diverses actions est que, d'une façon générale, le rendement augmente avec la diminution de pression.

<sup>1)</sup> Siegrist, Wakker et Briner, loc. cit. p. 307.

A ce sujet, on relèvera, dans le tableau relatif aux fréquences 10<sup>7</sup>, les valeurs particulièrement élevées du rendement enregistrées aux faibles puissances. A la pression ordinaire, pour la puissance la plus faible (4,5 watts) compatible avec un arc stable, le rendement a été de 217 gr. HNO<sub>3</sub> au kwh. En abaissant la pression à 68 mm., il a été possible de réduire encore la puissance à 1,7 watts. De ce fait, le rendement a été porté à des valeurs que nous considérons comme supérieures à 500 gr. HNO<sub>3</sub> au kwh. Nous ne croyons pas devoir faire figurer dans le tableau, la valeur 760 que nous avons obtenue par cette évaluation, car les très petites puissances mises en jeu dans ces conditions ne peuvent être déterminées qu'avec une approximation relativement faible.

Comme il a été dit au début, il nous a paru intéressant de faire quelques essais (résultats tableau V) sur un mélange suroxygéné en dépression, ces conditions ayant été souvent utilisées par les expérimentateurs pour améliorer les concentrations<sup>1)</sup>.

Tableau V.

Fréquence: 10<sup>7</sup> cycles; mélange 50% O<sub>2</sub>—50% N<sub>2</sub>.

h	E	I	P	C%	Rdt
109,5	89	135	8,7	2,3	142,5
71,5	96	72	1,5	2	>500

On voit qu'à la pression de 100 mm. environ, un accroissement de rendement a été noté par rapport à l'air, mais cet accroissement est bien inférieur à celui que l'on réalise dans les arcs très chauds, dans lesquels prédominent les actions thermiques<sup>2)</sup>.

A la pression de 71 mm., on a pu maintenir un arc stable à la très faible puissance de 1,5 watts. Les rendements atteints dans ces conditions ont dépassé 500 gr. HNO<sub>3</sub> au kwh.

Enfin, quelques essais effectués avec des électrodes de cuivre additionné de 3% de lithium ont montré qu'aux hautes fréquences de l'arc, le mélange étant en dépression, la présence de lithium ne donnait pas lieu à des améliorations sensibles du rendement, comme on les a enregistrées dans d'autres travaux<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir Briner et Durand; Haber et König; Collin et Tartar, loc. cit.

<sup>2)</sup> Pour la formation thermique de l'oxyde d'azote, le calcul fait prévoir (*Ph. Guye*, L'acide nitrique synthétique par combustion électrique de l'azote, Paris 1914, p. 599) des accroissements de concentration de 25 à 30%, qui ont été effectivement réalisés dans les arcs très chauds utilisés dans l'industrie. Dans un four *Schönherr* de 10 kw. (*E. Briner, Ch.-H. Wakker, H. Paillard et G. Carrisson*, *Helv.* **19**, 308 (1936)), l'amélioration du rendement en passant de l'air au mélange équimoléculaire azote-oxygène a été de 30%.

<sup>3)</sup> *E. Briner et Ch. Wakker*, *Helv.* **15**, 269 (1932) et *Ch. Wakker*, thèse Genève, 1932; *E. Briner, Ch.-H. Wakker, H. Paillard et G. Carrisson*, *Helv.* **19**, 308 (1936).

RÉSUMÉ.

En associant les hautes fréquences de l'arc à la mise en dépression du mélange gazeux, on est parvenu à atteindre des rendements de production de l'oxyde d'azote de l'ordre de 500 grammes et plus d'acide nitrique au kwh.; ces rendements élevés sont dus au fait que cette association permet de réduire très fortement l'énergie minimum nécessaire au maintien d'une décharge stable.

Dans ces conditions de travail les rendements sont influencés beaucoup moins favorablement par la suroxygénation de l'air et par l'addition au cuivre des électrodes, d'un métal (le lithium) à bas potentiel d'ionisation.

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

---

**134. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen X<sup>1)</sup>.  
Über die Bestimmung von Ringschlussgeschwindigkeiten**

von **M. Stoll** und **A. Rouvé**.

(28. VIII. 36.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung über die Bildungsverhältnisse bei der Darstellung von Exaltolid nach dem von uns gefundenen<sup>2)</sup> Lactonisierungsverfahren ist es uns gelungen, die in einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> nur durch theoretische Überlegungen an Hand einer graphischen Skizze aufgeklärten Zusammenhänge auch experimentell nachzuweisen.

Wie wir in der genannten Arbeit gezeigt haben, muss man bei gleichzeitig verlaufenden monomolekularen und primären, bimolekularen Reaktionen zu verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten (RG.) kommen, je nachdem man die Geschwindigkeit auf die Umwandlung des Ausgangsproduktes oder auf die Umwandlung der funktionellen Gruppen (fG.) bezieht.

Ist  $c$  die Konzentration des eine bestimmbare fG. enthaltenden Ausgangskörpers  $A$  in mol/L. zur Zeit  $t$ ,  $bi$  die Konzentration des ebenfalls eine bestimmbare fG. enthaltenden primären, bimolekularen Produktes  $A_1$  im Zeitpunkt  $t$ , dann ist die Summe der fG.  $x$  zur Zeit  $t$  (gemessen in 1000 cm<sup>3</sup> Normallösung oder in mol/L.) bestimmt durch die Gleichung:

$$x = c + bi \quad 1)$$

---

<sup>1)</sup> Mitt. IX, Helv. **19**, 735 (1936).

<sup>2)</sup> Helv. **17**, 1283 (1934).

<sup>3)</sup> Helv. **18**, 1094 (1935).