

20. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XII.

Production de l'acide cyanhydrique par l'arc électrique à différentes fréquences

par E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard.

(30. XII. 37)

La formation d'acide cyanhydrique au moyen des décharges électriques a fait l'objet de multiples études scientifiques¹⁾. Parmi ces études, nous nous bornerons à citer ici celles d'entre elles dont les résultats nous seront utiles comme éléments de comparaison.

En faisant agir, sur le mélange méthane-azote maintenu en dépression, un arc alternatif à basse fréquence (50 cycles/sec.) jaillissant entre électrodes de platine, *Briner* et *Bärfuss*²⁾ ont obtenu de l'acide cyanhydrique avec des rendements de l'ordre de 7 à 8 grammes au kwh. Ces auteurs ont également dosé dans leurs essais l'ammoniac, qui prend aussi naissance dans la réaction, en proportions beaucoup plus faibles, il est vrai, à côté de l'acide cyanhydrique.

König et *Hubbuck*³⁾ firent toute une série d'essais sur les mélanges suivants: $N_2-CH_4-H_2$, $N_2-C_2H_4-H_2$ et $N_2-C_2H_2-H_2$. Ils ont eu recours à un four d'un modèle spécial, qui permettait l'étalement de l'arc. Celui-ci jaillissait sous des tensions de 1500 volts (à basse fréquence) entre des électrodes de tungstène. Dans les essais effectués à la pression ordinaire, *König* et *Hubbuck* ont enregistré des rendements allant jusqu'à 10 et 11 grammes d'acide cyanhydrique au kwh. Dans les conditions dans lesquelles ces auteurs ont opéré sur des mélanges gazeux en dépression, les rendements ont été notablement inférieurs.

E. Briner et *Ch. Wakker*⁴⁾ ont étudié l'influence, sur le rendement, de l'addition, aux électrodes de cuivre, de métaux à bas potentiel d'ionisation, notamment le lithium. La tension de l'arc (basse fréquence) est alors notablement abaissée et il en résulte une amélioration de rendement qui a dépassé 12 grammes d'acide cyanhydrique au kwh.

Le problème de la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique revêt aussi un intérêt technique en raison des applications industrielles importantes des composés cyanurés. Il faut remarquer à ce sujet que, dans les conditions actuelles du marché, l'azote a une beaucoup plus grande valeur dans les composés cyanurés que dans les composés nitrés ou ammoniacaux.

Des établissements industriels se servent actuellement de l'arc pour préparer de l'acide cyanhydrique à partir des hydrocarbures. Les usines de Jaworznie, en Pologne, utilisent un four *Moscicki*, semblable au four qui a fait ses preuves dans la production de l'oxyde d'azote. Les rendements atteints seraient de l'ordre de 24 à 28 grammes d'acide cyanhydrique au kwh.⁵⁾ Dans les belles installations modernes de l'usine de Monthey de la *Société pour l'Industrie Chimique* à Bâle (*CIBA*), fonctionne un four du modèle *Ciba-Andriessens*⁶⁾.

¹⁾ On trouvera une documentation résumée sur la question dans la thèse de *J. Desbaillets*, Genève 1937.

³⁾ Z. El. Ch. **28**, 202 (1922).

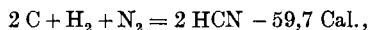
²⁾ Helv. **2**, 663 (1919).

⁴⁾ Helv. **15**, 959 (1932).

⁵⁾ Przemysl Chemiczny (1922) 157 et Chim. et Ind. **23**, 550 (1930).

⁶⁾ Ch. Z. **52**, 941 (1928), voir aussi D.R.P. 406200, U.S.A.P. 1547714, E.P. 195239, F.P. 547778, It.P. 215153, Schwz.P. 92368, D.R.P. 236882 et Schwz.P. 157932.

En considérant la formation de l'acide cyanhydrique du point de vue thermique, il convient d'examiner jusqu'à quel point la molécule HCN est stable aux températures élevées. Comme l'indique l'équation thermochimique



la molécule HCN est de formation endothermique à partir des molécules H_2 et N_2 . *Von Wartenberg*¹⁾ a calculé sur cette base, et en se servant du théorème de *Nernst*, les concentrations d'équilibre de l'acide cyanhydrique aux températures élevées; il a trouvé, conformément à la théorie, des valeurs croissantes avec la température; par exemple, 1,95% de HCN à 1631° et 4,7% de HCN à 1875°. Ces valeurs semblent concorder avec le résultat des mesures expérimentales.

Mais, produite à partir des atomes, la molécule HCN est exothermique; le calcul, fait d'après la règle de *Hess* et en adoptant pour les chaleurs de formation des molécules H_2 et N_2 respectivement les valeurs 103 Cal. et 169 Cal.²⁾, conduit à la chaleur de formation +105 Cal. pour la molécule HCN à partir des atomes³⁾. De ce fait, et comme pour l'oxyde d'azote et les autres combinaisons endothermiques en général⁴⁾, la concentration d'équilibre de l'acide cyanhydrique doit passer par un maximum lorsque la température s'accroît. Avec les éléments nécessaires au calcul, la température correspondant à ce maximum pourrait être évaluée, comme on l'a fait pour l'oxyde d'azote et l'ozone⁵⁾.

Cela étant, un raisonnement analogue à celui tenu à propos de la production de l'oxyde d'azote⁶⁾ montre qu'il est inutile et même nuisible de chercher à produire des températures très élevées en concentrant de fortes puissances dans l'arc. Mais, ainsi qu'il a été exposé dans les publications qui viennent d'être citées, il faut tenir compte, à côté de l'action thermique des décharges électriques, aussi de

¹⁾ Z. anorg. Ch. **52**, 308 (1907).

²⁾ Ces valeurs, qui sont données dans les tables, ont été trouvées récemment par voie spectroscopique.

³⁾ Un calcul fait antérieurement (*E. Briner* et *J. Deshusses*, *Helv.* **13**, 629 (1930)) d'après des valeurs plus anciennes avait conduit à la chaleur de formation 125 Cal.

⁴⁾ *E. Briner*, C. r. **155**, 1149 (1912), et **157**, 281 (1913); *J. chim. phys.* **12**, 109 (1914).

⁵⁾ *E. Briner* et *B. Susz*, *Helv.* **18**, 1468 (1935).

Les températures ainsi trouvées sont pour ces deux gaz et pour la pression ordinaire de l'ordre de 3500°. Mais dans le cas d'un système hydrocarbure—azote—hydrogène le calcul serait très compliqué en raison du nombre des équilibres simultanés possibles qui comportent la présence des molécules primitives, des atomes C et H et des diverses combinaisons formées à partir de ces atomes et du carbone.

⁶⁾ Voir, pour ce développement, les mémoires précédents relatifs à l'oxyde d'azote (*B. Siegrist*, *Ch. Wakker* et *E. Briner*, *Helv.* **19**, 287 (1936); *B. Siegrist*, thèse Genève 1936; *E. Briner*, *B. Siegrist* et *H. Paillard*, *Helv.* **19**, 1074 (1936)) et un mémoire d'ensemble sur la question (*E. Briner*, *Bl.* [5], **4**, 1325 (1937)).

leurs actions photochimiques et surtout électroniques, ces dernières consistant en des synthèses ou des dissociations qui s'opèrent par l'intervention de particules chargées, électrons et ions.

En soumettant à l'arc un mélange de méthane, d'azote et d'hydrogène — c'est le problème expérimental qui nous occupe ici — on réalise un système encore beaucoup plus complexe que dans le cas de la synthèse de l'oxyde d'azote étudiée précédemment. En effet, à côté des atomes et des molécules d'éléments et des électrons, on y trouvera des ions de nature plus variée et divers radicaux issus de la destruction des molécules d'hydrocarbure et pouvant jouer aussi un rôle dans la synthèse de l'acide cyanhydrique¹⁾.

Quels que soient les processus multiples qui peuvent aboutir dans ces conditions à la production de l'acide cyanhydrique par l'arc, il conviendra, pour les raisons qui viennent d'être rappelées, de chercher à abaisser la densité d'énergie de l'arc sans nuire à sa stabilité. C'est là qu'intervient très favorablement, comme on l'a démontré dans le cas de l'oxyde d'azote, l'accroissement de la fréquence; car cet accroissement, s'il est suffisant, permet de maintenir l'arc stable à des puissances bien inférieures à celles qui sont nécessaires en basse fréquence et en continu.

Nous avons été ainsi tout naturellement conduits à soumettre à une étude méthodique l'influence exercée par la fréquence du courant sur les rendements de la production de l'acide cyanhydrique par l'arc en nous inspirant de la ligne expérimentale suivie dans les études précédentes sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde²⁾.

Nous exposerons d'abord, dans ses grandes lignes et pour autant qu'il diffère de celui qui a été décrit antérieurement, le mode opératoire que nous avons adopté dans ces recherches. A l'occasion de cette description, nous serons amenés à ajouter quelques indications supplémentaires à ce qui a été dit précédemment; ces indications permettront notamment de se rendre mieux compte des services que nous a rendus l'oscillographe cathodique pour l'étude des courbes de tension et des puissances à fréquence élevée.

Quant aux résultats, on verra qu'ils sont, dans leur ensemble, analogues à ceux qui ont été enregistrés pour la production de l'oxyde d'azote, dans ce sens qu'en opérant à des fréquences suffisamment élevées, on parvient à augmenter fortement le rendement de production de l'acide cyanhydrique. C'est ainsi qu'à la fréquence 10^7 cycles/seconde, on a atteint un rendement de près de 43 grammes d'acide cyanhydrique au kwh., valeur qui dépasse de beaucoup celles

¹⁾ La nature de certaines des particules formées dans un système traversé par les décharges peut être décelée par un examen spectroscopique; voir à ce sujet les articles suivants, qui se rapportent l'un à l'air et l'autre au mélange méthane—azote—hydrogène.

²⁾ Voir les publications précédemment citées; des renvois bibliographiques plus détaillés seront donnés dans la suite, au fur et à mesure des exigences de l'exposé.

que nous avons trouvé signalées dans la littérature relative au sujet. L'origine de ces améliorations doit être recherchée, comme dans le cas de l'oxyde d'azote, dans les importants changements que subit le régime de la décharge lorsqu'on accroît suffisamment la fréquence.

La mise en dépression du mélange gazeux n'a cependant pas conduit aux améliorations de rendement constatées dans la production de l'oxyde d'azote. Cependant, la synthèse de l'acide cyanhydrique, effectuée dans ces conditions, n'est pas accompagnée — et c'est là un élément favorable — des abondants dépôts de suie qui se produisent dans les opérations à pression ordinaire.

L'ammoniac, qui se forme toujours, bien qu'en proportions plus faibles, dans les mélanges d'hydrocarbures, d'azote et d'hydrogène soumis à la décharge, a fait aussi l'objet de déterminations dans notre travail. Cette formation est également favorisée par l'accroissement de la fréquence; mais, dans les mélanges gazeux en dépression, — sur ce point elle se distingue de celle de l'acide cyanhydrique et se comporte comme celle de l'oxyde d'azote — elle s'accomplit avec des rendements améliorés.

APPAREILS ET MÉTHODES DE TRAVAIL¹⁾.

1. *Appareils pour la mise en circulation des gaz* (fig. 1).

Les trois gaz que nous avons employés: le méthane, l'azote et l'hydrogène (ce dernier comme diluant pour éviter la formation de suie), proviennent de tubes livrés par l'industrie. Ils ne sont donc pas d'une très grande pureté: l'azote renferme un peu d'oxygène (1 à 2%), le gaz du tube à méthane a la composition suivante: CH_4 : 98,5%, N_2 : 0,4%, H_2 : 0,7%, autres hydrocarbures: 0,4%. La pureté de l'hydrogène dépasse 99%.

Ces tubes sont reliés aux anémomètres 1, 2, 3, dans lesquels le liquide mesureur est de l'acide sulfurique ou de l'huile de paraffine.

Chaque anémomètre, gradué de façon à donner le débit des gaz en l/h., est muni d'un robinet (4, 5 ou 6) pour pouvoir être mis hors-circuit lorsqu'on travaille avec un ou deux gaz seulement.

Les gaz sont ensuite mélangés, puis séchés dans une tour à chlorure de calcium (9). Avant celle-ci se trouve branché sur la conduite un petit manomètre à mercure (7) muni d'un robinet (8) facilitant sa mise hors-circuit; cet appareil n'est destiné qu'à la mesure de petites différences de pressions, voisines de la pression atmosphérique. Le robinet (11) placé après la tour peut fonctionner comme dispositif de réglage du débit des gaz lorsqu'on travaille en dépression; le robinet 10 permet de mettre l'appareil en communication avec l'air ambiant. Le courant gazeux séché traverse le four (12); celui-ci consiste en un tube de verre Pyrex de 40 mm. de diamètre, soudé à 2 tubes (13) de 10 mm. de diamètre placés en regard l'un de l'autre et servant aux passages des électrodes. Les joints entre ces tubes et les électrodes sont en caoutchouc. Les porte-électrodes sont refroidis par l'air et ils sont munis de pas de vis à leurs extrémités utiles afin de permettre le remplacement des électrodes; ces électrodes sont en cuivre. Nous avons aussi fait quelques séries d'essais avec des électrodes de fer, graphite ou de platine, mais ils n'ont pas donné de résultat méritant d'être mentionné spécialement à côté de l'ensemble des essais faits avec des électrodes de cuivre. Le four est raccordé au circuit des gaz au moyen de tubes soudés en pyrex de 10 mm. de diamètre et de joints de caoutchouc.

¹⁾ Nous en donnons ici une brève description: pour plus de détails, voir *J. Desbaillets*, thèse Genève 1937.

Les gaz sortent du four par un tube de verre muni d'un embranchement (14) aboutissant à un manomètre (16) au travers d'un robinet (15). Ce manomètre permet de mesurer des différences de pression de l'ordre de 70 cm. de mercure. Le mélange gazeux passe ensuite dans des flacons absorbeurs (17) où l'acide cyanhydrique et l'ammoniac sont absorbés par une solution appropriée. Les gaz non absorbés sont aspirés par une trompe à eau, la dépression étant réglée, pour les essais à pression ordinaire, par une soupape hydraulique (18).

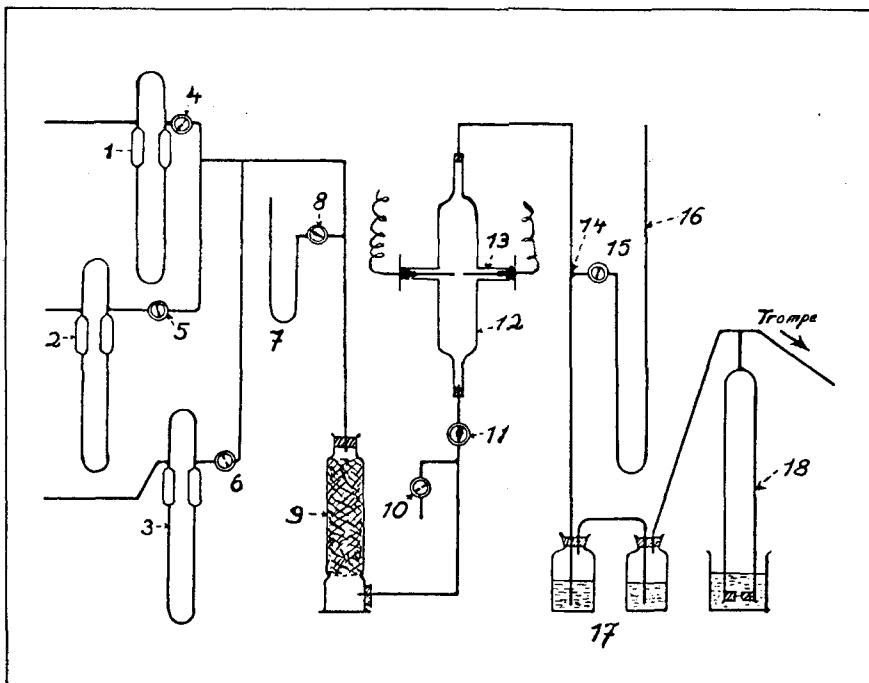


Fig. 1.

Appareil pour la production d'acide cyanhydrique.

Pour les essais sous pression réduite (mesurée au manomètre 16), la soupape hydraulique (18) est remplacée par un flacon laveur.

2. Obtention du courant d'alimentation de l'arc.

Courant continu. — Le courant continu nous a été fourni par le redresseur de l'oscillateur dont il est question plus bas; la tension maximum est de 2000 volts et la puissance disponible de 400 watts. L'intensité est mesurée par un ampèremètre à fil chaud, la tension par un voltmètre électrostatique.

Courant alternatif. — 50 c/s¹). Pour élever la tension du secteur (125 volts), nous avons utilisé un transformateur 220/12000 V de 3 KVA. Branché sur 125 volts au primaire, ce transformateur donne 6500 volts au secondaire. Mesure de l'intensité et de la tension comme plus haut.

Courant alternatif 1800 cycles. — Le courant de 1800 c/s a été obtenu au moyen d'un groupe convertisseur. Ce groupe est composé d'un moteur à courant alternatif biphasé et d'un alternateur à 2 enroulements, système *Thury*, excité par une dynamo

¹) Nous nous servirons plus loin de cette abréviation pour désigner le nombre de cycles/seconde.

commandée par un moteur asynchrone; la tension d'excitation utilisée était de l'ordre de 15 volts. Nous n'avons employé qu'un enroulement pour produire le courant dont nous avons besoin. Pour élever la tension de ce courant, nous avons eu recours au transformateur déjà utilisé pour le courant de 50 cycles. Intensités et tension mesurées comme plus haut.

Courant alternatif de haute fréquence (10^6 et 10^7 c/s). — On obtient ces courants alternatifs au moyen d'un oscillateur, du type *Mesny* (voir le schéma fig. 2), à selfs et condensateurs interchangeables¹).

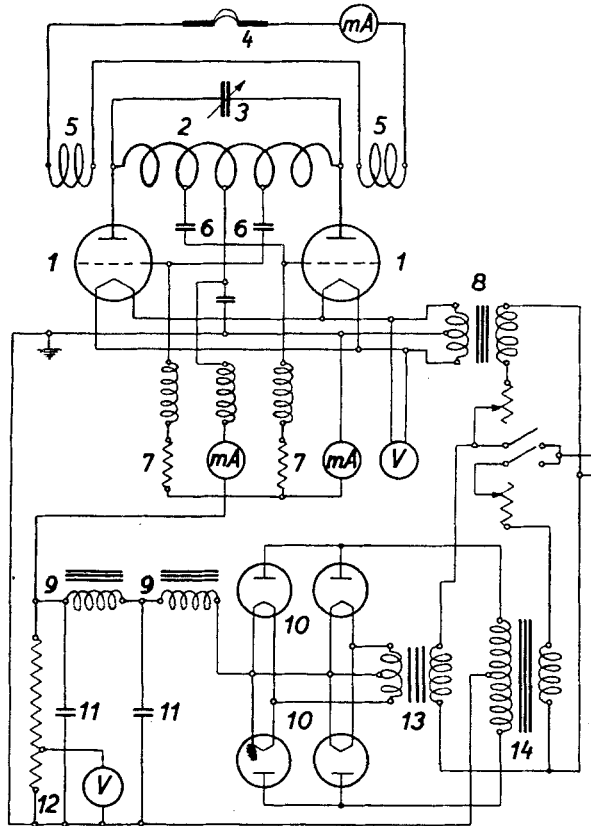


Fig. 2.
Oscillateur.

- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| 1 lampes oscillatrices | 8 transformateur de chauffage |
| 2 self de plaque | 9 selfs de filtre |
| 3 condensateur variable | 10 lampes redresseuses |
| 4 arc | 11 condensateurs du filtre |
| 5 selfs de couplage | 12 résistance de ballast |
| 6 condensateurs de grille | 13 transformateur de chauffage |
| 7 résistances de fuite | 14 transformateur 2×2000 v. |

Pour la fréquence 10^6 c/s la self de plaque (2) comporte 36 spires; elle est connectée avec 2 condensateurs (3) couplés en parallèle, l'un fixe de 200 cm., l'autre mobile de 100 cm. Les selfs de couplage (5) ont chacune 36 spires.

¹) Pour plus de détails sur cet oscillateur, voir la thèse de B. Siegrist, Genève 1936.

Pour la fréquence 10^7 c/s la self de plaque (2) est une bobine de 8 spires connectée au condensateur variable (5) de 100 cm. Les bobines de couplage (5) comptent chacune 12 spires.

L'intensité est toujours mesurée par un ampèremètre à fil chaud, mais la tension est déterminée à l'aide de l'oscillographe cathodique.

3. Oscillographe cathodique et son utilisation.

Pour étudier la forme des courbes de tension et d'intensité de l'arc et pour déterminer la puissance et, dans certains cas, la tension, nous avons eu recours à un oscillographe cathodique, dont nous croyons utile de rappeler ici le principe.

Un faisceau de rayons cathodiques passe entre 2 paires de plaques de déflexion, disposées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. Le faisceau cathodique, après avoir traversé ce système, rencontre un écran fluorescent qui le rend visible. Toute variation du potentiel électrique des plaques se traduit par une déviation de la tache lumineuse sur l'écran fluorescent.

L'oscillographe que nous avons utilisé est à cathode chaude du type *Cossor*. Dans cet appareil, le faisceau de rayons cathodiques est émis par un filament que chauffe un courant auxiliaire; il est concentré en un flux aussi mince que possible au moyen de plusieurs électrodes portées à des potentiels différents. Tout le dispositif: filament, anode, électrodes auxiliaires et plaques de déflexion se trouve dans un tube scellé dans lequel règne un vide poussé. La tension anodique nécessaire au fonctionnement du tube varie de 1000 à 3000 volts.

Le tube est placé dans une cage de *Faraday*, ce qui élimine l'influence des champs électriques et magnétiques parasites sur le rayon cathodique. Les appareils de transformation, redressement et réglage des divers courants sont contenus dans un coffret dit « Power Unit » qui comprend aussi les organes de mise au point et d'ajustage de l'intensité de la tache lumineuse.

Pour obtenir l'axe des temps des oscillogrammes, on applique à l'une des paires de plaques une différence de potentiel croissant en fonction du temps. Cette différence de potentiel est produite au moyen d'un circuit à tubes électroniques, ce qui permet d'ajuster la vitesse de balayage à la fréquence de l'oscillation examinée.

L'équipement électrique nécessaire au balayage est contenu dans un autre coffret appelé « Time Base » par le constructeur; cet équipement comprend tous les dispositifs nécessaires à l'obtention d'un balayage convenable, notamment un système de synchronisation qui stabilise l'image. On peut ainsi photographier les courbes produites sur l'écran en $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{25}$ de seconde suivant la rapidité de plaques et l'ouverture de l'objectif de l'appareil photographique.

L'oscillographe nous a été utile pour les déterminations suivantes¹⁾.

Oscillogrammes de tension et d'intensité. — Ces oscillogrammes seront donnés et commentés plus loin.

Mesures de tension en haute fréquence. — Ces tensions ne peuvent être mesurées par un voltmètre ordinaire. Nous avons eu recours à la méthode suivante: une des paires de plaques de déflexion est reliée aux bornes de l'arc par un condensateur de faible capacité, dit diviseur de tension. Dès que l'arc est amorcé, on mesure, sur l'écran fluorescent de l'appareil, l'amplitude de déplacement du spot lumineux. Cette longueur, qui est fonction de la tension, est ensuite évaluée par un étalonnage approprié.

Mesure du facteur de puissance, cos. φ , à basse et haute fréquence. — En vue de déterminer ce facteur on emploie, pour enregistrer la tension, une des paires de plaques, alors que l'autre dévie le rayon cathodique en fonction de l'intensité du courant; les plaques sont de plus reliées à la terre par de fortes résistances de fuite. On obtient ainsi une courbe fermée ($I = f(E)$), dont l'aire est proportionnelle à la puissance dépensée et peut servir par conséquent à la détermination du facteur de puissance ou eos. φ ²⁾.

¹⁾ Pour la technique de ces opérations voir la thèse de *J. Desbaillets*, Genève 1937.

²⁾ Voir les figures des planches I et II.

Calcul de l'énergie dépensée dans l'arc. — Ayant déterminé I , E et $\cos. \varphi$, comme il a été indiqué, on a les éléments pour le calcul de l'énergie dépensée dans l'arc qui se fera en appliquant la formule suivante:

$$P = \frac{I \times E \times \text{Cos. } \varphi \times T}{60}$$

dans laquelle

- T = Durée de l'essai en minutes (généralement 30 minutes)
- I = Intensité du courant en ampères
- E = Tension aux bornes de l'arc en volts
- P = Energie dépensée dans l'arc, exprimée en watts/heure.

4. Méthode analytique.

Le dosage simultané de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac par absorption de ces gaz dans une solution acide et ensuite dans une solution alcaline n'est pas possible, la solution acide retenant une partie de l'acide cyanhydrique; de ce fait, nous avons jugé préférable, par souci de précision, de ne doser par essai qu'un de ces produits.

Dosage de l'acide cyanhydrique. — Pour absorber ce gaz, on remplit les flacons laveurs (17, voir fig. 1) d'une solution de soude caustique à 2,5%. Après l'essai, on dilue cette liqueur à 250 cm³ et on procède à l'analyse sur une partie aliquote.

L'analyse est faite par la méthode de *Liebig*¹⁾ en utilisant l'iodure de potassium comme indicateur. On calcule la quantité d'acide cyanhydrique (Q_{HCN}) par la formule suivante:

$$Q_{\text{HCN}} = \frac{250 \text{ cm}^3 \times N \times T \times 54}{V \times 108}$$

- V = Volume en cm³ de la partie aliquote,
- N = Nombre de cm³ employés de la solution de nitrate d'argent,
- T = Poids d'argent contenu dans 1 cm³ de la solution de nitrate d'argent.

Dosage de l'ammoniac. — Pour l'absorption de ce gaz, on remplit les flacons laveurs avec un volume connu d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1-n. additionné d'eau distillée. L'essai terminé, on titre à recul avec de la soude caustique 0,1-n. la totalité de la solution absorbante²⁾.

On calcule la quantité d'ammoniac formé (Q_{NH_3}) par la formule suivante:

$$Q_{\text{NH}_3} = (N \times T - n \times t) \times 0,0017 \text{ gr.}$$

- N = Nombre de cm³ d'HCl,
- T = Facteur correctif de la solution d'acide chlorhydrique
- n = Nombre de cm³ de la solution de soude caustique,
- t = Facteur correctif de la solution de soude caustique.

RÉSULTATS.

Laissant de côté certains détails techniques concernant la mise en circulation des gaz et l'amorçage de l'arc, nous arrivons à l'exposé des résultats. L'objectif principal de ces recherches a été la détermination du rendement énergétique d'azote fixé sous forme d'acide cyanhydrique et d'ammoniac. Connaissant, par les méthodes indiquées plus haut, d'une part l'énergie dépensée dans l'arc P , et d'autre part la quantité Q d'acide cyanhydrique ou d'ammoniac

¹⁾ Voir *C. Friedheim* et *L. Gautier*: Précis d'analyse chimique, p. 119, et *F. Mühlert*: Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen, p. 239.

²⁾ Voir *F.-P. Treadwell*: Manuel de chimie analytique, tome II (Analyse quantitative), p. 520.

formée, on en déduira le rendement énergétique de production d'acide cyanhydrique ou d'ammoniac par la formule

$$Rdt = \frac{Q \times 1000}{P}$$

Les résultats des diverses séries d'essais sont présentés en tableaux.

Des variations impossibles à éviter se produisant d'un essai à l'autre pour divers facteurs expérimentaux (état des électrodes, tension, intensité), nous avons été amenés à effectuer un certain nombre d'essais pour chaque ensemble de conditions. Cela étant, nous avons choisi pour les donner dans le tableau, les résultats qui, dans chaque cas, se sont reproduits d'une manière à peu près identique.

Les lettres et abréviations désignant les valeurs indiquées dans les colonnes successives ont la signification suivante:

- N° = Numéro d'ordre de l'essai choisi,
 N₂, H₂, CH₄ = Nombre de litres de chaque gaz circulant par heure dans le four; le débit total est donné par la somme de ces trois valeurs,
 I = Intensité du courant en milliampères,
 E = Tension aux bornes de l'arc en volts,
 P = Energie consommée par le four en watts/heure,
 Q = Quantité en grammes du produit (HCN ou NH₃) obtenu,
 C = Concentration en % (volume) du produit dosé (HCN ou NH₃) dans le mélange gazeux (réduit à 0° et 760 mm.),
 Rdt = Rendement énergétique de production de l'acide cyanhydrique ou de l'ammoniac, exprimé en grammes par kilowatt/heure.

En tête des tableaux, nous donnons la nature du courant utilisé, le facteur de puissance $\cos. \varphi$ et la distance entre les électrodes. La durée de tous les essais est de 30 minutes.

1. *Essais à pression ordinaire.* — Dans les tableaux ci-dessous les essais 1 à 6 et 11 à 16 concernent la production de l'acide cyanhydrique, les essais 7, 8, 17 et 18 celle de l'ammoniac.

Tableau 1.
 Courant continu. d: 4—7 mm.

N°	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	Q	C	Rdt
1	27	—	3	90	745	33,5	HCN 0,283	0,86	8,45
2	18	9	3	90	1260	56,7	— 0,426	1,30	7,52
3	40,5	—	4,5	134	725	48,6	— 0,356	0,72	7,33
4	27	13,5	4,5	125	925	57,8	— 0,372	0,75	6,44
5	54	—	6	145	655	47,4	— 0,347	0,53	7,32
6	36	18	6	104	920	48,8	— 0,312	0,38	6,40
7	27	—	3	136	565	38,5	NH ₃ 0,0025	0,012	0,065
8	36	18	6	116	850	49,4	— 0,0051	0,012	0,103

Tableau 2.

Courant alternatif 50 c/s. Cos. $\varphi = 0,98$. d: 7—8 mm. pour I = 90—94.
d: 5—6 mm. pour I = 120—137.

N°	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	Q	C	Rdt
1	27	—	3	94	1215	55,8	HCN 0,363	1,10	6,50
2	18	9	3	94	1445	66,4	— 0,400	1,22	6,02
3	40,5	—	4,5	90	1241	54,8	— 0,397	0,80	7,25
4	27	13,5	4,5	92	1540	69,6	— 0,450	0,91	6,47
5	54	—	6	91	1265	56,4	— 0,426	0,65	7,55
6	36	18	6	93	1320	60,2	— 0,402	0,61	6,67
7	18	9	3	91	1225	54,5	NH ₃ 0,002	0,010	0,037
8	54	—	6	90	1340	59,0	— 0,0013	0,003	0,023
11	27	—	3	120	1080	63,5	HCN 0,392	1,19	6,18
12	18	9	3	127	1310	81,5	— 0,406	1,24	4,97
13	40,5	—	4,5	126	840	51,9	— 0,321	0,65	6,19
14	27	13,5	4,5	127	1210	75,3	— 0,372	0,75	4,94
15	54	—	6	129	910	57,5	— 0,346	0,53	6,02
16	36	18	6	129	1160	73,3	— 0,356	0,54	4,86
17	40,5	—	4,5	132	840	54,0	NH ₃ 0,0017	0,006	0,032
18	36	18	6	137	1180	79,0	— 0,0043	0,011	0,054

Tableau 3.

Courant alternatif 1800 c/s. Cos. $\varphi = 0,98$. d: 7—8 mm.

N°	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	Q	C	Rdt
1	27	—	3	91	905	40,2	HCN 0,408	1,24	10,1
2	18	6	3	89	1225	53,4	— 0,394	1,20	7,38
3	40,5	—	4,5	90	1020	45,0	— 0,376	0,76	8,37
4	27	13,5	4,5	90	1340	59,0	— 0,465	0,94	7,87
5	54	—	6	90	1160	51,1	— 0,429	0,65	8,40
6	36	18	6	90	1465	60,5	— 0,476	0,72	7,90
7	27	—	3	90	1180	52,0	NH ₃ 0,0013	0,007	0,025
8	18	9	3	91	1240	60,0	— 0,0022	0,011	0,037

Tableau 4.

Courant alternatif 10⁶ c/s. Cos. $\varphi = 0,99$. d: 4—5 mm.

N°	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	Q	C	Rdt
1	27	—	3	146	437	31,7	HCN 0,171	0,52	5,40
2	18	6	3	107	875	44,0	— 0,237	0,72	5,40
3	40,5	—	4,5	132	444	29,1	— 0,164	0,33	5,63
4	27	13,5	4,5	128	780	49,7	— 0,294	0,59	5,92
5	54	—	6	148	420	30,9	— 0,148	0,23	4,80
6	36	18	6	112	625	34,8	— 0,207	0,32	5,95
7	27	13,5	4,5	122	540	32,7	NH ₃ 0,004	0,013	0,135
8	54	—	6	147	384	28,1	— 0,0055	0,014	0,200

Tableau 5.

Courant alternatif 10⁷ c/s. Cos. $\varphi = 0,46$ à 0,55. d: 4—5 mm.

N ^o	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	Q	C	Rdt
1	27	—	3	166	121	5,53	HCN 0,155	0,47	28,0
2	18	6	3	125	153	5,06	— 0,143	0,44	28,3
3	40,5	—	4,5	195	112	5,70	— 0,199	0,41	35,0
4	27	13,5	4,5	130	120	4,11	— 0,176	0,36	42,8
5	54	—	6	192	121	6,37	— 0,191	0,29	30,0
6	36	18	6	119	178	4,90	— 0,194	0,28	37,6
7	27	—	3	149	136	5,58	NH ₃ 0,0015	0,008	0,27
8	27	13,5	4,5	148	147	5,05	— 0,0024	0,008	0,47

2. *Essais à pression réduite.* — La dépression, facilitant l'amorçage de l'arc, a permis de maintenir pour tous les essais, quelle que soit la nature du courant employé, une distance d'environ 10 mm. entre les électrodes. L'intensité et la tension du courant ont été choisies de telle façon que les puissances dépensées dans l'arc à pression ordinaire et à pression réduite soient à peu près les mêmes, ceci en vue des comparaisons.

La pression régnant dans le four est donnée en mm. de mercure dans la colonne H, pour la signification des autres abréviations voir «essais à pression ordinaire».

Tableau 6.

Courant continu.

N ^o	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	H	Q	C	Rdt
1	27	—	3	100	680	34,0	144	HCN 0,220	0,67	6,47
2	36	18	6	120	820	49,2	209	— 0,204	0,31	4,16
3	27	—	6	110	675	37,2	159	— 0,176	0,49	4,73
4	27	—	3	110	620	34,1	120	NH ₃ 0,007	0,035	0,21
5	36	18	6	116	820	47,6	212	— 0,0092	0,023	0,19

Tableau 7.

Courant alternatif 50 c/s. Cos. $\varphi = 0,98$.

N ^o	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	H	Q	C	Rdt
1	18	9	3	144	708	51,7	137	HCN 0,217	0,66	4,20
2	54	—	6	116	920	52,3	249	— 0,267	0,40	5,10
3	27	—	6	127	670	41,7	140	— 0,207	0,57	4,97
4	18	9	3	146	720	51,5	133	HN ₃ 0,0095	0,048	0,19
5	54	—	6	119	910	53,0	246	— 0,0087	0,022	0,17

Tableau 8.
Courant alternatif 1800 c/s. Cos. $\varphi = 0,98$.

N ^o	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	H	Q	C	Rdt
1	18	9	3	135	680	45,0	123	HCN 0,245	0,75	5,45
2	27	—	3	138	615	41,6	118	— 0,261	0,80	6,28
3	27	—	6	136	575	38,4	156	— 0,212	0,59	5,52
4	18	9	3	142	525	36,6	105	NH ₃ 0,012	0,06	0,33
5	27	—	3	125	560	34,3	128	— 0,0083	0,042	0,24

Tableau 9.
Courant alternatif 10⁶ c/s. Cos. $\varphi = 0,99$.

N ^o	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	H	Q	C	Rdt
1	27	13,5	4,5	125	700	43,5	154	HCN 0,173	0,35	3,98
2	54	—	6	123	770	47,0	178	— 0,248	0,38	5,28
3	27	—	6	136	740	50,0	133	— 0,212	0,67	4,84
4	27	13,5	4,5	127	770	48,5	150	NH ₃ 0,0125	0,04	0,26
5	54	—	6	126	800	50,0	210	— 0,0068	0,017	0,14

Tableau 10.
Courant alternatif 10⁷ c/s. Cos. $\varphi = 0,64$ à $0,78$.

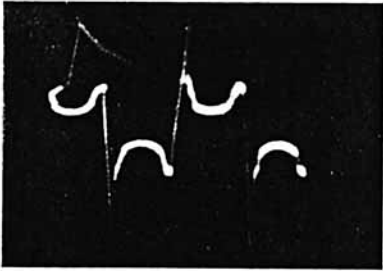
N ^o	N ₂	H ₂	CH ₄	I	E	P	H	Q	C	Rdt
1	27	—	3	150	135	7,85	133	HCN 0,243	0,74	31,0
2	27	13,5	4,5	144	137	6,33	177	— 0,243	0,49	38,4
3	27	—	6	184	117	7,06	128	— 0,292	0,81	41,4
4	27	—	3	155	132	8,00	129	NH ₃ 0,0058	0,029	0,725
5	27	13,5	4,5	150	134	6,43	185	— 0,0055	0,018	0,855

Remarque à propos de ces essais. — La production de suie est beaucoup moins abondante que dans les opérations à pression ordinaire; de ce fait nous n'avons pas eu besoin de nettoyer aussi souvent le four. Cette circonstance nous a également permis de faire passer dans le four des mélanges plus riches en méthane que ceux traités à la pression ordinaire.

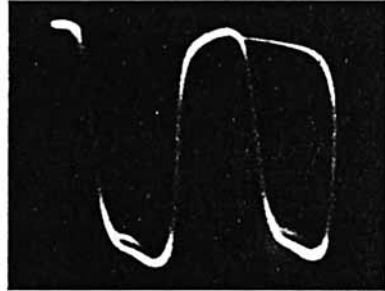
Faisant suite à ces résultats numériques, nous présentons, dans les planches I et II, les oscillogrammes caractéristiques de la tension, de l'intensité et de la puissance aux différentes fréquences.

COMMENTAIRE DES RÉSULTATS.

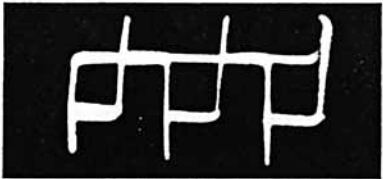
L'examen des valeurs consignées dans les tableaux et des oscillogrammes conduit à un certain nombre de déductions, dont nous formulons ci-après les principales.



Tension, press. ord.



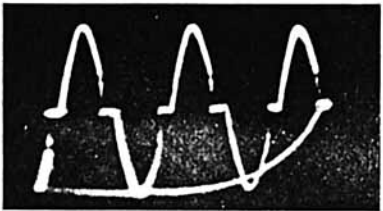
Tension, press. ord.



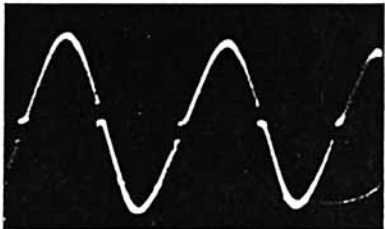
Tension, dépression



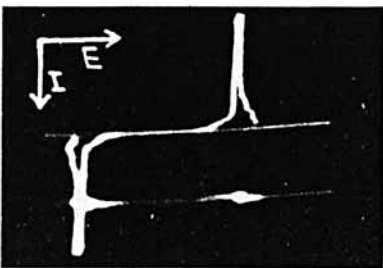
Tension, dépression



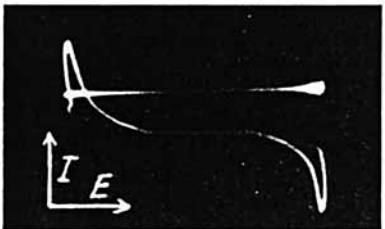
Intensité, press. ord.



Intensité, press. ord.



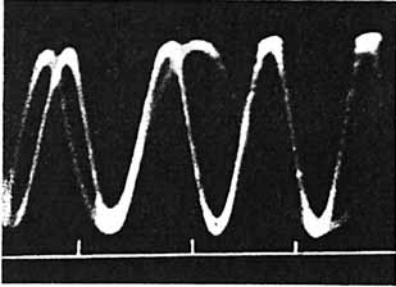
Puissance



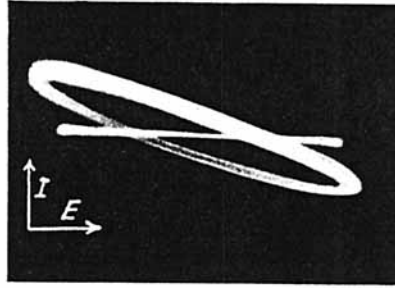
Puissance

10⁸ c/s

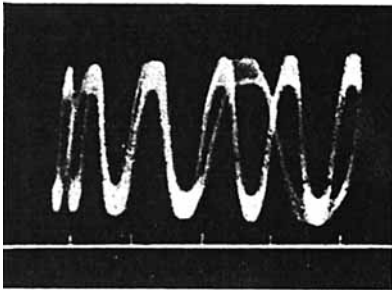
10⁷ c/s



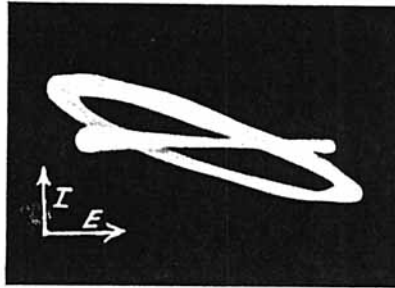
Tension, press. ord.



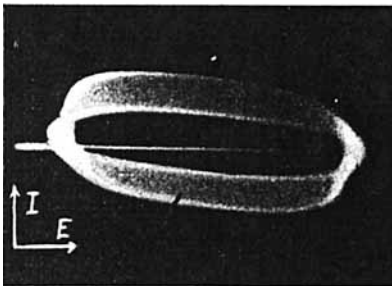
Puissance, $\cos. \varphi = 0,46$



Intensité, press. ord.



Puissance, $\cos. \varphi = 0,55$



Puissance, press. ord.



Puissance, $\cos. \varphi = 0,64$ (dépression)

1. — Comparant les oscillogrammes, on observe que les pointes d'allumage s'atténuent avec la fréquence croissante. On peut considérer que la tension de l'arc est pratiquement sinusoïdale dès que la fréquence dépasse 1800 c/s, aussi bien à pression ordinaire qu'en dépression. Ces observations sont valables pour les oscillogrammes d'intensité, celle-ci dépendant d'ailleurs des variations de tension.

2. — Le facteur de puissance est voisin de l'unité jusqu'aux fréquences 10^6 c/s. A la fréquence 10^7 c/s, il est beaucoup plus faible. A propos de cette dernière constatation, il est probable que la majeure partie du déphasage est due aux portions du circuit autres que l'arc plutôt qu'à l'arc lui-même.

3. — Pour une intensité donnée de l'arc, la tension est beaucoup plus faible à la fréquence 10^7 c/s qu'aux fréquences inférieures ou en continu; c'est ainsi que, en passant du continu et de la fréquence 50 c/s à la fréquence 10^7 , la tension tombe de 925 volts (continu) ou 1210 volts (50 c/s), à 120 volts (10^7 c/s) (essais 4 des tableaux 1, 2 et 5). La fréquence élevée favorise donc, à un degré très marqué, la stabilité de l'arc.

4. — A cette amélioration de la stabilité sont reliés des accroissements de rendements, aussi bien pour l'acide cyanhydrique que pour l'ammoniac, comme on peut s'en rendre compte par les courbes de la figure 3. Pour l'acide cyanhydrique des rendements de près de 43 gr. au kwh ont été obtenus à la fréquence 10^7 c/s.

5. — Cependant sans aller jusqu'aux fréquences très élevées, on relèvera les rendements enregistrés à la fréquence de 1800 c/s, ils sont en général nettement plus élevés que ceux obtenus avec la fréquence 50 c/s, 10^6 c/s et en continu (voir tableaux 1 à 4, ainsi que la fig. 3. Mais ils restent cependant très inférieurs à ceux atteints à la fréquence 10^7 c/s.

6. — Les essais effectués à pression ordinaire avec le courant alternatif 50 c/s (tableau 2) se prêtent à une comparaison des rendements à puissance à peu près égale, mais à intensité différente. On remarque que l'augmentation de l'intensité est accompagnée d'une diminution du rendement énergétique de production d'acide cyanhydrique. Avec une intensité de 90 ma. on obtient 7,55 gr./kwh. alors qu'avec 129 ma. on n'obtient que 6,02 gr./kwh. d'acide cyanhydrique (essais 5 et 15, tableau 2).

7. — Dans les conditions expérimentales adoptées, l'abaissement de la pression exerce, d'une façon générale, un effet défavorable sur le rendement en acide cyanhydrique¹⁾, principalement en continu

¹⁾ Dans leurs essais, E. Briner et A. Baerfuss (loc. cit.) ont comparé le rendement à 100 et à 600 mm. de pression. Ils ont trouvé des rendements plus élevés à 100 mm. en opérant sur des mélanges de méthane et d'azote, qu'à 600 mm. en opérant sur des mélanges de méthane et d'azote additionnés, ce qui était nécessaire, de fortes quantités d'hydrogène.

et aux basses fréquences (voir fig. 3). L'abaissement de la pression permet cependant d'opérer, sans qu'il y ait formation aussi abondante de suie sur des mélanges plus riches en méthane (travail en dépression : essais 3, le mélange gazeux contient alors 19% de méthane au lieu de 10% à la pression ordinaire).

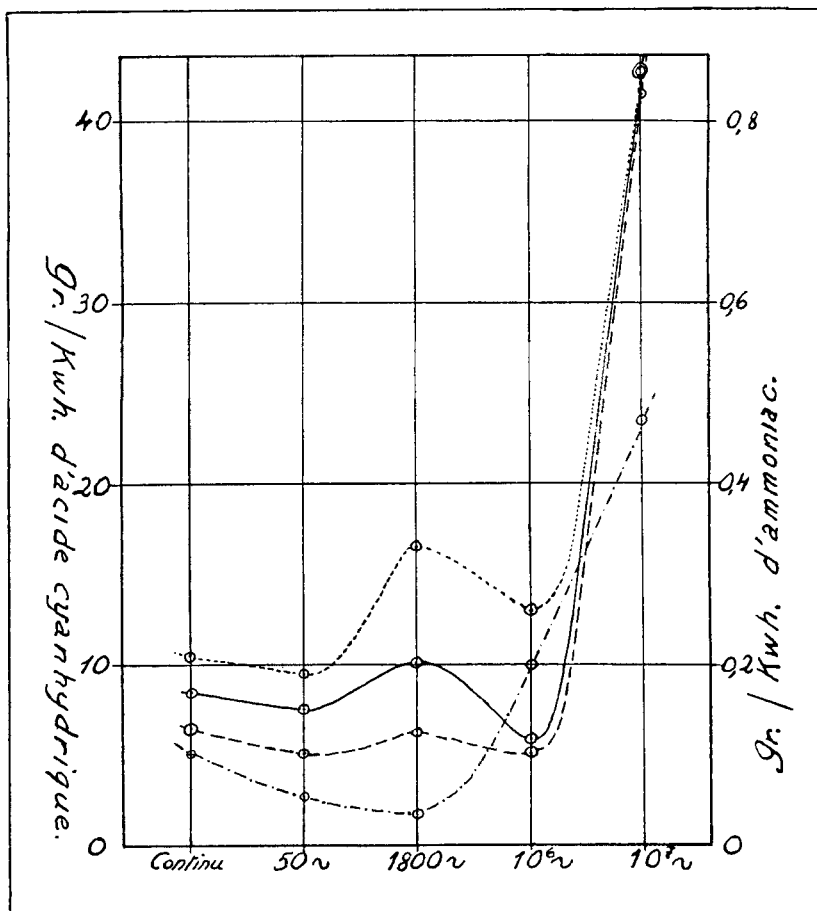


Fig. 3.

Meilleurs rendements en fonction de la fréquence.

- Rendement en acide cyanhydrique à pression ordinaire,
- - - " " " " " " en dépression,
- · - · Rendement en ammoniac à pression ordinaire,
- · · · " " " " " " en dépression.

8. — L'addition en grande quantité d'hydrogène dans le mélange gazeux abaisse le rendement en acide cyanhydrique lorsqu'on utilise le courant continu ou le courant alternatif de basse fréquence, mais cette addition augmente le rendement lorsqu'on travaille avec du courant alternatif de 10⁷ c/s. Cette remarque s'applique aussi aux

opérations en dépression; à cet effet on peut comparer les essais 1 et 2 des divers tableaux.

9. — Dans les mélanges étudiés la fixation d'azote est beaucoup plus abondante sous forme d'acide cyanhydrique que sous forme d'ammoniac. Par exemple le rendement optimum en acide cyanhydrique est de 7,55 gr./kwh., alors que celui d'ammoniac est de 0,054 gr./kwh., lorsqu'on travaille avec du courant alternatif 50 c/s, (voir essais 5 et 18, tableau 2). Cependant ces différences sont moins grandes aux faibles pressions, car l'abaissement de la pression favorise nettement la formation d'ammoniac (voir fig. 3).

10. — En ce qui concerne la concentration de l'acide cyanhydrique on relève, à la fréquence 10^7 c/s, que les concentrations atteintes sont plus faibles qu'en continu ou qu'aux basses fréquences. Cependant les gains réalisés sur le rendement sont beaucoup plus élevés que la diminution de concentration: par exemple le rendement le plus élevé que nous ayons enregistré à la fréquence 10^7 c/s (42,8 gr./kwh., essai 4, tableau 5) correspond à une concentration (0,36%) qui n'est qu'un peu inférieure à la moitié des concentrations trouvées pour le même mélange gazeux en courant continu ou en basse fréquence, alors que le rendement obtenu dans ce dernier cas est le huitième de celui enregistré à 10^7 c/s.

11. — Dans leur ensemble, les phénomènes observés sont donc semblables à ceux qui ont été étudiés dans les recherches précédentes, portant sur la production de l'oxyde d'azote. A l'origine de l'augmentation de rendement causée par l'accroissement de la fréquence se trouve l'amélioration de stabilité de l'arc, dont le jaillissement régulier est rendu possible à des puissances beaucoup plus faibles qu'en basse fréquence ou en continu. On réalise ainsi une notable économie d'énergie, sans que la fixation de l'azote soit affectée, du moins au même degré. Ces conséquences nous amènent à revenir aux motifs pour lesquels les hautes fréquences permettent de maintenir un arc stable à faible puissance. La raison n'en est pas dans l'atténuation ou la suppression des pointes d'allumage, car alors ce serait le courant continu qui l'emporterait. Or, comme les résultats expérimentaux et les commentaires ci-dessus l'ont montré, l'arc alimenté par des courants de fréquence suffisamment élevée peut jaillir régulièrement à des puissances beaucoup plus faibles qu'en continu. Ainsi qu'on l'a exposé dans d'autres publications¹⁾, l'origine de cette stabilité doit être recherchée dans le changement de régime de la décharge, qui passe du régime d'arc au régime d'effluve, avec peut-être une transition par le régime d'étincelle. Ce changement de régime se manifeste dans les particularités présentées par les oscillogrammes de puissance aux fréquences élevées. En étudiant de

¹⁾ B. Siegrist, Ch. Wakker et E. Briner, loc. cit.; thèse de B. Siegrist, loc. cit.; E. Briner, Bl. [5], 4, 1349 (1937).

plus près ces oscillogrammes, on a constaté en effet qu'ils sont constitués par deux ellipses superposées, l'une se rapportant au régime d'effluve, l'autre au régime d'arc; la surface floue, visible sur les oscillogrammes, délimitée par ces deux courbes, serait alors due à des passages irréguliers d'un régime à l'autre¹⁾.

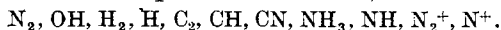
Au sujet de l'effet produit par ces changements de régime, on a fait remarquer que les régimes d'étincelle ou d'effluve sont très favorables aux ionisations par choc.

Comme on pouvait s'y attendre, ces phénomènes électriques présentent cependant quelques différences d'un système à l'autre. Ainsi, aux basses fréquences et spécialement à 50 c/s, les pointes d'allumage, à même distance d'électrodes, sont beaucoup plus marquées dans le système air que dans le système méthane-azote-hydrogène. On peut en conclure que l'ionisation²⁾ se maintient plus facilement dans ce dernier mélange.

REMARQUES SUR LE MÉCANISME DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE PAR L'ARC.

Au début, nous avons examiné la stabilité de la molécule HCN aux températures élevées, telle qu'elle découle des formules des équilibres chimiques. Mais un mélange gazeux passant sur un arc ne relève qu'en partie seulement de ces formules, car il constitue un système thermiquement très hétérogène. Comme on l'a signalé maintes fois dans les articles précédents, un tel système renferme en effet, dans ses différentes parties, des particules d'espèces variées qui ne se trouvent pas, ou qui se trouvent à d'autres concentrations, dans un système porté et maintenu intégralement à température uniforme. Cette différence s'est manifestée par exemple, dans le cas que nous avons étudié, par la production d'ammoniac à des concentrations bien supérieures à celles — pratiquement négligeables — que les formules d'équilibre font prévoir pour les conditions thermiques réalisées dans l'arc.

Quelles sont les particules existant dans le mélange méthane-azote-hydrogène traversé par l'arc électrique? L'examen spectroscopique de ce système, fait dans les conditions mêmes des expériences³⁾, a permis de déceler les espèces suivantes⁴⁾:



Ainsi la production d'acide cyanhydrique et d'ammoniac pourra s'accomplir selon divers processus par des réactions entre des groupements non saturés (radicaux, atomes) mais aussi entre les molécules

¹⁾ Dans un des essais, *B. Siegrist* a réussi à obtenir et à photographier une séparation particulièrement nette des deux ellipses (voir la figure, p. 1349 dans *Bl. [5]*, 4 (1937)).

²⁾ Au sujet du mécanisme de l'entretien de l'ionisation, voir *B. Siegrist*, thèse Genève 1936, et *E. Briner*, *Bl.*, loc. cit. ³⁾ Voir un article suivant.

⁴⁾ D'autres radicaux, dont l'existence a été révélée par des méthodes chimiques (voir notamment sur ce sujet *Sachsse*, *Z. angew. Ch.*, 50, 847 (1937)), tels que CH_2 , CH_3 , C_2H_3 , etc., peuvent s'être aussi formés dans les systèmes que nous avons étudiés.

ou atomes, activés ou non, et des particules électrisées (par exemple N_2^+) qui paraît jouer un rôle important dans la synthèse de NO par les décharges.

Au sujet de ces processus possibles, il paraît encore prématuré de se prononcer, mais la connaissance du ou des mécanismes aboutissant à la production d'acide cyanhydrique permettrait d'améliorer les rendements de production de ce corps en fixant sur le choix des régimes électriques et thermiques favorables à la formation des particules actives.

RÉSUMÉ.

1. A l'aide d'appareils et d'un mode opératoire appropriés, on a soumis des mélanges méthane-azote-hydrogène, à la pression ordinaire et en dépression, à l'action de l'arc, en vue d'étudier l'influence exercée par la fréquence du courant sur le rendement de production de l'acide cyanhydrique.

2. Les mesures ont été faites avec le courant continu et avec le courant alternatif, aux fréquences 50, 1800, 10^6 , 10^7 c/s. L'emploi d'un oscillographe cathodique a permis d'établir les oscillogrammes de la tension, de l'intensité et de la puissance, et de mesurer les tensions et la puissance à haute fréquence.

3. En augmentant la fréquence, on a enregistré des améliorations de rendement de production de l'acide cyanhydrique; à la fréquence 10^7 c/s, on a atteint des rendements de près de 43 gr. HCN au kwh., à la pression ordinaire.

4. La mise en dépression du mélange gazeux n'a pas procuré d'améliorations notables de rendement d'acide cyanhydrique; dans ces conditions cependant, le dépôt de suie sur les électrodes est considérablement diminué.

5. On a déterminé en outre les rendements de production de l'ammoniac, qui se forme à côté de l'acide cyanhydrique mais en quantité bien inférieure; le rendement de production de l'ammoniac est cependant notablement amélioré lorsqu'on opère en dépression.

6. Les améliorations de rendement sont dues à la possibilité de maintenir en haute fréquence un arc stable à des puissances beaucoup plus faibles. De ce fait, les pertes par destruction thermique de l'acide cyanhydrique ou de l'ammoniac formés par des actions électroniques sont notablement diminuées.

Nous tenons à remercier ici MM. les Drs. *B. Siegrist* et *Ch. Wakker*, anciens assistants au laboratoire d'Electrochimie, pour le concours qu'ils nous ont apporté au début de ces recherches.

Nous exprimons aussi notre gratitude à l'*Aluminium-Fonds*, dont les subventions ont contribué à la construction de notre installation à haute fréquence et à l'achat de l'oscillographe cathodique utilisé.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université. Genève, décembre 1937.