

21. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XIII.
Note sur l'examen spectroscopique du mélange azote-oxygène (air)
soumis à l'action de l'arc électrique à différentes fréquences

par E. Briner, B. Siegrist et B. Susz.

(30. XII. 37.)

Dans les mémoires antérieurs, on a relevé à plusieurs reprises l'intérêt qu'il y aurait à connaître la nature des particules constitutives d'un mélange gazeux traversé par des décharges électriques. Cette connaissance permettrait en effet d'établir avec plus d'exactitude le mécanisme des réactions aboutissant aux produits formés par les décharges.

Des recherches récentes¹⁾ sur la production de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc à diverses fréquences, ont mis en évidence les fortes améliorations de rendement énergétique que l'on réalise en opérant avec un arc alimenté par un courant de haute fréquence. C'est ainsi qu'en portant la fréquence à 10^7 c/s²⁾, on a pu atteindre des rendements de 128 et 200 gr.³⁾ d'acide nitrique au kwh., l'arc jaillissant dans l'air à la pression ordinaire.

Comme suite à ces recherches, nous avons procédé à un examen spectroscopique de l'air soumis à l'action de l'arc dans les conditions électriques pour lesquelles on a déterminé les rendements. Nous avons donc alimenté l'arc successivement avec du courant continu et avec du courant alternatif, aux fréquences 50, 1400, 10^6 , 10^7 et 10^8 c/s.

Une étude spectroscopique a été faite récemment par *Willey*⁴⁾ en vue de relier les spectres d'émission de l'arc au mécanisme de formation de l'oxyde d'azote. Les spectrogrammes pris par cet auteur firent apparaître un accroissement d'intensité des spectres des atomes, lorsque le rendement en oxyde d'azote diminue; mais dans ce mémoire aucune indication n'est donnée sur les longueurs d'ondes des lignes observées.

On trouvera ci-après quelques indications sur le mode opératoire suivi dans nos mesures⁵⁾.

¹⁾ *B. Siegrist, Ch. Wakker et E. Briner, Helv. 19, 287 (1936); E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard, ibid. 19, 1074 (1936); E. Briner, mémoire d'ensemble, Bl. [5], 4, 1325 (1937).*

²⁾ Abréviation de cycle/seconde.

³⁾ Obtenus respectivement aux puissances 11,7 et 4,5 watts.

⁴⁾ *Proc. Roy. Soc. [A], 159, 246 (1937).*

⁵⁾ Leurs résultats ont déjà été signalés dans la thèse de *B. Siegrist*, Genève, 1936, et dans *Bl. (E. Briner, loc. cit.)*.

Pour éviter l'absorption lumineuse u.-v. par les parois du four, nous avons monté sur une planchette deux électrodes semblables à celles fixées dans le four; l'arc jaillit ainsi dans l'air libre. De plus, il était disposé verticalement, ce qui a permis de le projeter en longueur sur la fente du spectrographe et d'obtenir une grande luminosité du spectre.

Les conditions électriques ont été, comme nous l'avons déjà dit, les mêmes que dans les expériences faites en vue de déterminer le rendement aux diverses fréquences.

Les spectrogrammes ont été obtenus (même temps de pose pour tous) au moyen d'un spectrographe *Zeiss*, muni d'une optique de quartz. Il nous a été possible d'enregistrer la partie du spectre de l'arc comprise entre 5400 et 1900 Å.

Pour chaque fréquence, nous avons fait deux poses, la première d'une durée de 15 minutes, la seconde de 45 minutes. Comme référence, nous avons photographié le spectre d'un arc au mercure. Tous les spectrogrammes ont été enregistrés sur plaques *Herzog Super Isodux* de 29^o *Scheiner*, qui avaient été sensibilisées pour l'ultraviolet au moyen d'une faible couche d'huile de vaseline.

RÉSULTATS.

Les spectres obtenus, représentés sur la figure 1, sont composés de bandes; les quelques raies que l'on observe proviennent du cuivre des électrodes. Pour l'analyse des spectres, nous avons déterminé les longueurs d'ondes correspondant aux têtes de bandes à l'aide d'un microscope comparateur. Ainsi nous avons identifié plusieurs systèmes de bandes se rapportant à l'azote et un système relatif à l'oxyde d'azote NO. Ce dernier système surtout est très caractéristique par ses doubles bandes qui occupent toute la région des longueurs d'ondes inférieures à 2600 Å.

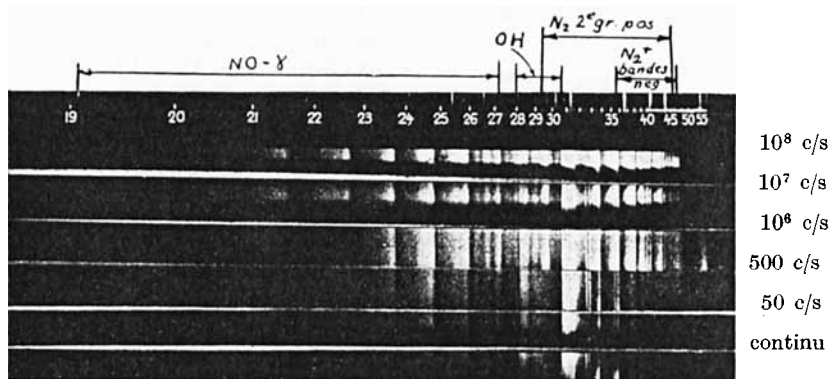


Fig. 1.

Dans la suite, nous indiquerons les bandes qui ont pu être repérées avec certitude; quelques bandes moins intenses des mêmes systèmes étaient visibles, mais la dispersion du spectrographe était insuffisante pour une détermination exacte. De même, le premier groupe positif de l'azote (spectre de N_2) se trouve dans une région du spectre où la dispersion faible ne permet pas de mesures.

Spectre de l'azote. — Le premier groupe positif qui s'étend de 10500 à 5032 Å, n'a pas été mesuré. Du second groupe positif, qui se rapporte aussi à N_2 , nous avons identifié les bandes suivantes, caractérisées par les nombres quantiques des états supérieur (n') et inférieur (n'') d'excitation¹).

n', n''	0,0;	0,1;	0,2;	0,3;	0,4;			
	1,0;	1,2;	1,3;	1,4;	1,6;			
	2,0;	2,1;	2,2;	2,3;	2,4;	2,5;	2,6;	2,7;
	3,1;	3,5?;		3,7;	3,8;			
	4,2;	4,4;	4,6;	4,7?;	4,8;	4,10?		

De l'azote ionisé, N_2^+ (bandes négatives de l'azote), les bandes suivantes ont été trouvées:

n', n''	0,0;	0,1;	0,2;	
	1,0?;	1,1;	1,2;	1,3;
				2,4.

Spectre de l'oxyde d'azote NO. — L'unique système enregistré est celui des bandes $NO-\gamma$ (3ème groupe positif de l'azote). Ce système, qui s'étend vers l'ultraviolet lointain (voir la fig. 1), a une intensité remarquable: les bandes sont caractérisées par une double accumulation de lignes. Voici les bandes observées:

n', n''	0,0;	0,1;	0,2;	0,3;	0,4;
	1,0;	1,1;	1,4;		
	2,0;	2,1;	5,3;	5,4.	

De plus, les spectrogrammes indiquent quelques bandes assez intenses dégradées vers le rouge qui doivent être attribuées au groupe OH. En effet, les arcs se trouvaient dans l'air libre; sa production à partir de la vapeur d'eau est donc normale.

Concernant l'influence de la fréquence, les remarques suivantes peuvent être faites:

A toutes les fréquences, les mêmes systèmes de bandes sont observés. Mais, comme le montre la figure, aux fréquences élevées et bien que la puissance mise en œuvre soit plus faible, l'intensité des bandes dans la région des faibles longueurs d'ondes s'accroît; il en résulte un prolongement du spectre vers l'ultraviolet. Les bandes négatives de l'azote (se rapportant à N_2^+) accusent un accroissement marqué d'intensité lorsque la fréquence s'élève. Cette dernière constatation confirme l'une des conclusions des publications auxquelles ce mémoire fait suite, savoir que l'excitation et l'ionisation sont favorisées par l'augmentation de fréquence. Elle est en accord aussi avec les résultats des essais faits par des auteurs (*Wansbrough-Jones*²)

¹) Pour la signification de ces notations voir *Weizel*, Bandenspektren (*Wien-Harms*, Hdb. der Experimentalphysik), Leipzig 1931. Ont été aussi consultés: *Sponer*, Molekülspektren, Springer, Berlin 1935, et certains des périodiques mentionnés dans ces ouvrages.

²) Proc. Roy. Soc., [A] **127**, 511 (1930).

et *Louis Henry*)¹⁾ qui, mesurant le potentiel accélérateur des électrons dans un mélange azote-oxygène, constatèrent que la formation des oxydes d'azote s'intensifie notablement au potentiel 17 volts, qui correspond à la production de l'ion N_2^+ . Il faut observer cependant que la méthode utilisée par ces expérimentateurs comporte l'emploi de très basses pressions, condition qui diffère de celle réalisée dans nos essais.

La plupart des auteurs qui se sont préoccupés récemment des processus aboutissant à la synthèse de l'oxyde d'azote dans les décharges, attribuent un rôle important, dans cette synthèse, à la particule N_2^+ . C'est l'opinion notamment de *Wansbrough* et de *Henry*, que nous venons de citer, et de *Brewer* et *Westhaver*)²⁾; ces expérimentations admettent la formation des oxydes d'azote par réaction directe entre N_2^+ et la molécule O_2 . Selon *Willey*)³⁾ l'action de N_2^+ serait indirecte, dans ce sens que les molécules métastables O_2 (auxquelles, selon cet auteur, serait dévolu le rôle essentiel dans la synthèse de NO) résulteraient de collisions entre, d'une part, des molécules N_2 riches en énergie issues précisément d'ions positifs tels que N_2^+ et d'autre part des molécules O_2 à l'état normal.

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

22. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XIV. Note sur l'examen spectroscopique des mélanges méthane-azote- hydrogène soumis à l'arc électrique à différentes fréquences

par E. Briner, J. Desbaillets et B. Susz.

(30. XII. 37.)

Comme il a été dit dans un mémoire précédent (note XII)⁴⁾, la connaissance des particules constitutives d'un mélange hydrocarbure-azote-hydrogène soumis à l'arc peut servir utilement à la recherche des processus aboutissant à la production de l'acide cyanhydrique. L'examen spectroscopique fournissant des données sur la nature de ces particules, nous avons effectué cet examen en opérant dans les conditions électriques mises en œuvre dans le travail cité plus haut, soit en alimentant l'arc successivement avec du courant

¹⁾ J. Phys. Chem., **34**, 2792 (1930), et Bl. Soc. Chim. Belg. **40**, 371 (1931).

²⁾ J. Phys. Chem., **34**, 554 (1930).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Helv. **21**, 115 (1938).