

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).

continu et avec du courant alternatif aux fréquences 50, 1800, 10^6 , et 10^7 c/s¹⁾.

Des observations spectroscopiques ont été faites par *König* et *Hubbuck*²⁾, en liaison avec l'étude de la production de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc. Ces auteurs, se servant d'un spectroscopie à main, ont repéré dans les mélanges acétylène-azote-hydrogène et éthylène-azote-hydrogène un certain nombre de têtes de bandes, dont ils indiquent les longueurs d'ondes et qui se rapportent aux spectres du cyanogène et de *Swan*; mais ils n'ont pas étudié, à ce point de vue, les mélanges méthane-azote-hydrogène. Ci-après quelques indications sur le mode opératoire que nous avons suivi.

Le four employé est du même type que celui décrit dans la note XII. Il porte en plus une fenêtre fermée par une plaque de quartz pour laisser passer les rayons ultraviolets. Durant les prises de spectrogrammes, le mélange gazeux circule dans l'arc au débit total de 30 l/h. Nos spectrogrammes ont été enregistrés au moyen d'un spectrographe *Zeiss* muni d'une optique en quartz pour l'ultraviolet et d'une optique en verre pour le visible.

Nous avons étudié les spectres, dans l'ultraviolet et dans le visible, des gaz suivants: mélanges méthane-azote-hydrogène et azote-hydrogène, azote, hydrogène, ces trois derniers spectres étant destinés à faciliter le dépouillement du premier. Le méthane n'a pas pu être étudié à cause du charbonnement intense; ce charbonnement s'est produit aussi, mais à un moindre degré, lorsque le mélange contient de l'hydrogène.

Nous avons employé, pour l'ultraviolet, les plaques *Herzog Ortho Isodux* (26° *Scheiner*, pose de 20' pour chaque fréquence) et *Herzog Panchromodux* (29° *Scheiner*, pose de 8' pour chaque fréquence), sensibilisées pour l'ultraviolet lointain au moyen d'une faible couche d'huile de vaseline. Pour l'enregistrement dans le visible, nous avons exclusivement utilisé les plaques *Herzog Panchromodux* dans les mêmes conditions (mais sans les huiler) que pour l'ultraviolet. Comme spectres de références nous avons pris ceux du mercure et du fer.

Nous donnons, dans le tableau 1, le relevé des bandes et des raies observées pour le mélange³⁾ méthane-azote-hydrogène, avec l'indication des particules auxquelles elles se rapportent⁴⁾.

¹⁾ Abréviation de cycle/seconde.

²⁾ *Z. El. Ch.* **28**, 202 (1922), travail qui a déjà été cité dans la note XII.

³⁾ Composition CH₄ 9%, N₂ 60%, H₂ 31%.

⁴⁾ Pour l'établissement de ce tableau, les ouvrages suivants ont été consultés: *Kaiser*, *Hdb. der Spektroskopie*; *Sponer*, *Molekülspektren*, Springer, Berlin 1935; *Weizel*, *Bandenspektren (Wien-Harms, Hdb. der Experimentalphysik)*, Leipzig 1931, et quelques mémoires qui seront signalés ci-après.

Tableau 1.
Raies et têtes de bandes observées.

λ	I.	Part.	λ	I.	Part.	λ	I.	Part.
2812	b, m	HO	3997	b, o	N ₂ , CH	4313	r, o	N
2953	b, o	N ₂	4059	b, m	N ₂ , N ₂ ⁺	4315	b, o	CH
2961	b, o	N ₂	4100	r, o	H, N ⁺	4322	b, o	C ₂
2976	b, m	N ₂	4151	r, m	N	4340	r, o	H
3137	b, m	N ₂	4158	b, m	CN	4344	b, f	N ₂
3159	b, f	N ₂	4167	b, f	CN, N ₂ ⁺	4365	b, m	C ₂
3266	b, o	N ₂	4180	b, f	CN	4372	b, m	C ₂
3285	b, o	N ₂	4197	b, f	CN, N ₂ ⁺	4382	b, m	C ₂
3310	b, o	N ₂	4200	b, m	N ₂ , H ₂	4490	b, o	N ₂
3371	b, m	N ₂ , NH	4202	r, o	H ₂	4503	b, m	CN
3430	b, o	HO	4205	r, o	H ₂	4514	b, m	CN, N ₂ ⁺
3500	b, o	N ₂	4209	r, o	H ₂	4531	b, f	CN
3538	b, o	N ₂	4212	r, o	H ₂	4553	b, f	CN, N ₂ ⁺
3590	b, m	CN	4215	r, o	N	4563	r, o	H ₂
3683	r, o	H ₂	4216	b, f	CN	4569	r, o	H ₂
3710	b, o	N ₂ , H	4231	r, o	N	4578	b, f	CN, H ₂
3755	b, m	N ₂	4241	r, o	N	4600	b, m	N ₂ ⁺
3804	b, o	N ₂	4255	r, o	H ₂	4606	b, f	CN
3870	b, m	CN, CH	4267	r, o	C ⁺	4614	r, o	N ⁺
3884	b, m	CN, N ₂ ⁺	4272	b, o	N ₂	4622	r, o	N ⁺
3915	b, m	N ₂ ⁺	4278	b, o	N ₂ ⁺	4628	r, o	H ₂
3941	b, o	N ₂	4304	r, o	N, H ₂	4631	r, o	N, H ₂

Signification des abréviations:

- λ : Longueur d'onde lue au microscope comparateur sur le spectrogramme et exprimée en Å.
 I. : Intensité des raies et têtes de bandes. Cette intensité est indiquée par les lettres: o (faible), m (moyenne) et f (forte). Dans cette même colonne, les lettres r (raies) et b (bandes) indiquent que la longueur d'onde correspondante se rapporte à une raie ou à une tête de bande.

Part. : Particule à laquelle est due l'émission de la raie ou bande correspondante.

REMARQUES.

La particule désignée par C_2 est celle qui donne le spectre dit de *Swan*. Elle aurait, d'après *Mecke*¹⁾, la constitution d'un radical $C\equiv C$, tandis que *Shea*²⁾ pense qu'il pourrait s'agir d'un groupe C_2 doublement et négativement ionisé. Ce spectre est émis d'une manière générale par les flammes d'hydrocarbures dans lesquelles les molécules d'hydrocarbures subissent des dégradations; il n'est donc pas étonnant qu'on le rencontre dans un système renfermant du méthane et soumis à l'arc³⁾.

Comme le montre le tableau, un grand nombre de bandes appartenant au spectre du cyanogène CN ont été trouvées dans les régions 3600—4600 Å et 5500—6200 Å.

Le spectre moléculaire de l'azote que nous avons observé comprend les bandes du premier et du second groupe positif de l'azote (qui se rapportent tous deux à la molécule N_2), ainsi que celles du groupe négatif (qui se rapporte à l'ion N_2^+).

La présence de OH décelée par quelques-unes de ses bandes, doit être attribuée à l'oxygène contenu comme impureté dans l'azote. C'est à l'intervention de cet oxygène que seraient dues aussi les bandes de l'oxyde d'azote (3ème spectre positif de l'azote) relevées dans quelques spectrogrammes pris sur des mélanges ne contenant pas de méthane.

L'examen des spectrogrammes nous a montré qu'à toutes les fréquences ce sont les mêmes particules qui sont présentes. Mais par suite du charbonnement, il n'a pas été possible de nous rendre compte, ainsi qu'on a pu le faire pour la production de l'oxyde d'azote (voir note XIII), si les changements de fréquence du courant entraînent des variations dans l'intensité de certaines bandes.

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

¹⁾ Naturwiss. **16**, 521 (1928).

²⁾ Phys. Rev., **30**, 825 (1927).

³⁾ *Peters et Wagner* (Z. physikal. Ch., [A] **153**, 161 (1931)), ont trouvé aussi ce spectre dans leurs recherches relatives à la formation de l'acétylène par action des décharges électriques sur le méthane additionné d'hydrogène.