

zwischen 217 und 221°, in der evakuierten Kapillare ziemlich scharf bei 226° schmolzen.

3,900 mg Subst. gaben 11,04 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O

C₃₂H₄₆O₄ Ber. C 77,37 H 9,96%

Gef. „ 77,20 „ 9,76%

$[\alpha]_D = +104$ ($l = 1$, $c = 1,25$ in Chloroform, $\alpha = 1,30^\circ$)

Das durch Verseifen des Diformiats erhaltene Diol schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 225°, in der evakuierten Kapillare ziemlich scharf bei 230°.

Aus dem Diol erhielt man durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid das in flachen, glänzenden Nadeln krystallisierende Diacetat. Smp. 260° in der evakuierten Kapillare.

$[\alpha]_D = +106$, ($l = 1$, $c = 1$ in Chloroform, $\alpha = 1,06^\circ$)

Das gleiche Diacetat konnte erhalten werden durch Kochen des Onocerin-diacetats mit Ameisensäure, nur musste hierbei das Diacetat in fein gemahlenem Zustand zur Reaktion gebracht werden, da sonst ein schwer trennbares Gemisch von umgesetzten und ursprünglichen Ester resultierte.

Aus dem Diol erhielt man durch Oxydation mit Chromsäure ein Diketon vom Smp. 170°, das mit dem Onocerin-diketon (Smp. 185°) gemischt, bei 145° schmolz.

Aus dem Diketon (Smp. 170°) erhielt man durch Kochen mit alkoholischer Hydroxylamin-acetatlösung ein Dioxim vom Smp. 244°.

3,894; 3,442 mg Subst. gaben 0,216; 0,185 cm³ N₂ (21°, 728 mm; 20°, 731 mm)

C₃₀H₄₆O₂N₂ Ber. N 6,02 Gef. N 6,17, 6,02%

Einen Teil der Mikroanalysen verdanke ich Hrn. Privatdoz. Dr. M. Furter.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

100. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVI.

Production de l'acide cyanhydrique par l'arc électrique,
à différentes fréquences, jaillissant dans des mélanges
vapeurs d'hydrocarbure-azote-hydrogène

par E. Briner, J. Desbaillets et M. Wertheim.

(2. VI. 38.)

Un article précédent¹⁾ a porté sur l'étude de la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc jaillissant à différentes fréquences dans les mélanges méthane-azote-hydrogène.

¹⁾ E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, Helv. 21, 115 (1938).

Comme d'ailleurs dans la fixation de l'azote sous forme d'oxyde et sous forme d'ammoniac, il a été reconnu qu'aux fréquences élevées du courant, les rendements de fixation sont bien meilleurs qu'aux basses fréquences ou en continu. C'est ainsi qu'à la fréquence de 10^7 cycles/seconde on a enregistré des rendements de près de 43 gr. d'acide cyanhydrique au kwh (kilowattheure).

Les hydrocarbures qui sont utilisés pour la synthèse industrielle de l'acide cyanhydrique par le procédé à l'arc sont des produits liquides provenant de la distillation du pétrole; ils sont par conséquent à disposition d'une manière plus générale et à meilleur prix que le méthane. Ces hydrocarbures sont entraînés sous forme de vapeur par le courant d'azote, additionné d'hydrogène, avec lequel ils se mélangent avant d'arriver dans la chambre à arc. Dès lors, il nous a paru intéressant d'apporter un complément aux recherches précédentes en soumettant à l'arc, à diverses fréquences, des mélanges d'azote et de vapeur de quelques hydrocarbures. Les résultats donnés ci-après concernent les mélanges hexane-azote-hydrogène et octane-azote-hydrogène.

Du point de vue de l'énergie à fournir pour la synthèse de l'acide cyanhydrique, on peut prévoir que la substitution au méthane de ses homologues supérieurs doit être favorable. En effet, le méthane est celui de tous les hydrocarbures qui est le plus stable; ainsi le travail de dégradation de la molécule d'hydrocarbure, dégradation qui doit précéder la formation de la molécule d'acide cyanhydrique, sera plus grand pour le méthane que pour les autres hydrocarbures. Ce gain peut, il est vrai, n'être pas très apparent, si les rendements énergétiques de production de l'acide cyanhydrique sont minimes, c'est-à-dire si la majeure partie de l'énergie apportée par l'arc est dissipée en chaleur, comme cela se produit dans les synthèses opérées par l'arc dans les conditions habituelles. Mais il doit se manifester d'une manière plus marquée lorsque s'accroît la part de l'énergie fournie par l'arc, qui est portée sur les transformations chimiques; or, c'est précisément le cas dans les réactions chimiques réalisées au moyen de l'arc aux fréquences élevées. Effectivement, si, aux basses fréquences, les rendements énergétiques de production de l'acide cyanhydrique à partir de l'hexane et de l'octane ont été à peu près les mêmes que ceux obtenus à partir du méthane, aux fréquences élevées ils dépassent ces derniers de beaucoup (de plus de 50 % dans certains cas), comme le préciseront les résultats ci-dessous.

Le dépôt de suie sur les électrodes constituant un des inconvénients du mode de fabrication de l'acide cyanhydrique par le procédé à l'arc, nous avons fait accessoirement, en basse fréquence, quelques essais qui ont fait apparaître des différences d'un hydrocarbure à l'autre.

RÉSULTATS.

Mode opératoire. — L'appareillage ne diffère de celui utilisé dans le travail précédent¹⁾ que par le dispositif, d'ailleurs très simple, destiné à la réalisation des mélanges vapeur d'hydrocarbure-azote-hydrogène. Ce dispositif est une sorte de carburateur²⁾ qui consiste en un simple flacon laveur, à l'intérieur duquel se trouve une résistance électrique destinée à chauffer les hydrocarbures peu volatils. Pour pouvoir régler la vaporisation des hydrocarbures, on a placé en dérivation sur le flacon laveur une canalisation, munie d'un robinet qui permet de diminuer le volume du mélange gazeux traversant le carburateur. La mesure de la quantité d'hydrocarbure entraîné (qui donne la teneur du mélange gazeux en hydrocarbure) se fait volumétriquement, le flacon laveur ayant été préalablement jaugé et gradué.

La méthode analytique de dosage est la même que celle pratiquée dans le cas de l'acide cyanhydrique à partir du méthane. Quant à l'ammoniac, nous ne l'avons pas analysé, car le but principal de ces essais était de comparer les rendements d'azote fixé sous forme d'acide cyanhydrique.

Les grandeurs électriques qui ont servi à établir l'énergie consommée dans l'arc: I , E , $\cos. \varphi$, ont été mesurées par les procédés décrits dans les mémoires précédents³⁾.

Essais à basse fréquence.

A la fréquence du réseau, 50 cycles/seconde, les rendements énergétiques (en gr. HCN par kwh) ont varié suivant les conditions de 6,4 à 8,3 pour l'hexane et de 6,0 à 7,4 pour l'octane.

A la fréquence 1800 cycles/seconde, les rendements sont un peu plus élevés, ce qui avait déjà été reconnu en utilisant le méthane. Ils ont été de 8,5 à 9,1 pour l'hexane et de 7,6 à 13,7 pour l'octane. Ces valeurs sont assez voisines de celles mesurées dans les essais faits sur le méthane, les conditions expérimentales étant semblables.

Essais à fréquence élevée (10⁷ cycles/seconde).

Ces essais ayant mis en évidence une amélioration beaucoup plus marquée du rendement énergétique par rapport aux valeurs trouvées pour le méthane, nous donnons dans le tableau ci-après quelques-uns des résultats parmi les plus caractéristiques, en les accompagnant d'indications plus complètes sur les conditions des opérations.

Signification des abréviations:

N_2 , H_2 nombre de litres d'azote ou d'hydrogène circulant par heure dans le four.
Hydr. nombre de litres de vapeur d'hydrocarbure circulant par heure dans le four.

Dans cette même colonne, les lettres a, b, c, se rapportent:

a, à une fraction d'hexane distillant entre 62° et 65°,

b, à une fraction d'hexane distillant entre 70° et 73°,

c, à un octane pur (distillant à 99,5°).

Le débit total est donné par la somme des valeurs N_2 , H_2 et Hydr.

I intensité du courant en milliampères.

¹⁾ E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, loc. cit. et thèse J. Desbaillets, Genève 1937.

²⁾ Dans l'appareil tel qu'il a été décrit (Helv. loc. cit., p. 138), il a été mis à la place de la tour de $CaCl_2$ (n° 9 de la figure 1).

³⁾ B. Siegrist, Ch.-H. Wakker et H. Briner, Helv. 19, 287 (1936); thèse B. Siegrist, Genève 1936; E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, loc. cit.; J. Desbaillets, loc. cit.

E tension aux bornes de l'arc en volts.
P puissance consommée par le four en watts/heure.
Cos. φ facteur de puissance.
Q quantité, en gr., d'acide cyanhydrique obtenu.
Rdt. rendement énergétique de production de l'acide cyanhydrique exprimé en gr. par kwh.

N ₂	H ₂	Hydr.	<i>I</i>	<i>E</i>	<i>P</i>	<i>Cos. φ</i>	<i>Q</i>	<i>Rdt.</i>
25	6	a 0,6	115	139	3,50	0,438	0,200	57 gr./kwh.
25	6	b 0,6	70	166	2,08	0,358	0,123	59 gr./kwh.
25	3	c 0,3	70	246	2,93	0,358	0,185	60 gr./kwh.
25	3	c 0,6	100	260	3,60	0,276	0,237	66 gr./kwh.

Le meilleur rendement enregistré avec le méthane ayant été de 42,8, on voit que l'amélioration réalisée en remplaçant ce gaz par des vapeurs d'hydrocarbure a été suivant les cas de 35 à 54 %.

Essais relatifs au dépôt de suie.

D'une façon générale, il nous est apparu que les quantités de suie déposées sur les électrodes sont plus élevées lorsqu'on passe du méthane aux homologues supérieurs de cet hydrocarbure. Quelques essais comparatifs, faits en basse fréquence dans des conditions semblables, sur des mélanges azote-hydrogène avec l'hexane, l'octane normal et l'iso-octane (2,2,4-triméthyl-pentane) ont montré que ce dernier, bien connu pour ses propriétés antidétonantes, donne lieu à un dépôt de suie beaucoup plus marqué que les autres.

Nous avons trouvé utile d'analyser la suie déposée, en vue de nous rendre compte si elle contenait beaucoup de corps azotés (acide cyanhydrique, polymères du cyanogène). L'analyse a montré qu'elle était constituée par du carbone¹⁾ renfermant des traces d'azote et d'hydrogène, probablement retenues par adsorption (peut-être sous forme d'acide cyanhydrique).

RÉSUMÉ.

En remplaçant, dans la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc, le méthane par des homologues supérieurs (hexane, octane), on a enregistré, en haute fréquence, comme on pouvait d'ailleurs le prévoir, des améliorations marquées du rendement énergétique qui ont atteint, avec l'octane, des valeurs dépassant 60 gr. HCN au kwh.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
 et d'Electrochimie de l'Université de
 Genève. Mai 1938.

¹⁾ L'analyse, faite par Willey (Faraday 30, 232 (1934)), de la suie déposée sur les électrodes dans des mélanges renfermant des hydrocarbures soumis à des décharges (il est vrai de nature différente de celles que nous avons mis en oeuvre) a conduit cet auteur à attribuer à la suie la composition d'un polymère du cuprène (CH)⁷.