

128. Recherches sur l'action chimique des décharges  
électriques. XVIII.

Production de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc à haute fréquence.  
Rectifications et nouveaux résultats

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

(21. VIII. 39.)

Dans un article précédent<sup>1)</sup>, faisant partie d'une série de publications relatives à la production de l'acide nitrique par l'arc à haute fréquence, il a été rendu compte d'essais effectués sur des mélanges d'azote et d'oxygène circulant en dépression. Nous devons revenir sur ces résultats en vue d'y apporter d'importantes rectifications. Celles-ci sont motivées par des causes d'erreur, dues aux procédés analytiques employés et affectant grandement certains des résultats publiés.

La méthode de dosage utilisée pour les essais sur les gaz en dépression a été la même que celle, comportant la phénolphthaléine comme indicateur, à laquelle on avait eu recours dans les séries précédentes effectuées à la pression atmosphérique. Or, dans celles-ci, les gaz renfermaient de 1,5 à 3 % d'oxyde d'azote, ce qui correspond à 40—80 mg. d'acide nitrique par litre de gaz. Dans ces conditions, le contenu en oxyde d'azote des pipettes de prélèvement, dont le volume est de 1 litre, peut être déterminé (comme HNO<sub>3</sub>) avec une bonne exactitude par la méthode citée plus haut — c'est celle d'ailleurs que l'on emploie couramment dans l'industrie de l'acide nitrique fabriqué par le procédé à l'arc.

Mais il en est autrement lorsqu'on analyse, comme cela a été fait, la teneur en oxyde d'azote des gaz en forte dépression; car, à volume égal des pipettes de prélèvement, les quantités d'oxyde d'azote sont réduites proportionnellement aux dépressions et diverses causes d'erreur font alors sentir leurs effets d'une manière plus marquée.

Nous examinerons ces questions en détail dans le paragraphe consacré plus loin à la description des procédés de dosage que nous avons utilisés pour éviter de telles erreurs. Ces procédés, appropriés à la détermination de très petites quantités d'oxyde d'azote, ont été éprouvés sur des mélanges artificiels renfermant des proportions d'oxyde d'azote bien déterminées et traités de la même manière que les gaz d'arc. Ils nous ont montré que les valeurs, qui ont été données précédemment<sup>2)</sup> pour les rendements énergétiques absolus de

<sup>1)</sup> E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard, *Helv.* **19**, 1074 (1936).

<sup>2)</sup> E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard, *loc. cit.*

fixation de l'azote en oxyde par l'arc agissant sur l'air en dépression, devaient subir de fortes corrections diminutives.

Mais, à défaut des valeurs absolues, les valeurs relatives trouvées pour les rendements ont été assez exactes. De telle sorte que, bien qu'atténuée par rapport à ce que nous avons annoncé, l'influence favorable exercée par la dépression se manifeste d'une manière très nette. C'est en combinant la dépression des gaz à la haute fréquence du courant alimentant l'arc que, dans nos nouveaux essais, comme dans les précédents, nous avons pu obtenir les rendements les plus élevés. La règle, qui avait été formulée, s'est bien confirmée, selon laquelle on améliore le rendement en diminuant la puissance autant que cela est compatible avec la stabilité de l'arc. Or, précisément, la haute fréquence de l'arc et l'abaissement de la pression du gaz agissent dans ce sens. Les rendements obtenus, notablement inférieurs à ceux que nous avons publiés à la suite d'erreurs regrettables, atteignent cependant 200 gr. d'acide nitrique au kilowatt-heure, soit 3 à 4 fois plus que ceux qui sont réalisés dans les fours industriels utilisés pour le procédé à l'arc.

En dehors de ce travail de rectification, nous avons mis à profit les méthodes analytiques commodes et exactes, que nous avons élaborées, pour effectuer systématiquement de multiples essais; ceux-ci ont mis en évidence l'influence de certaines conditions expérimentales qui avaient été insuffisamment prises en considération. C'est ainsi que le couplage des selfs de l'oscillateur agit notablement sur les valeurs du rendement, le rendement le meilleur correspondant à un couplage bien déterminé. Il ne s'agit pas là d'un effet dû à une modification de la fréquence — car celle-ci, comme l'ont montré des mesures à l'ondemètre, ne varie que peu avec le couplage — mais plus probablement d'une accentuation du régime d'effluve dans la décharge.

Enfin nous avons repris l'étude du facteur concentration en oxygène du mélange gazeux en dépression soumis à l'arc, car les résultats publiés à ce sujet sont erronés pour les raisons indiquées plus haut. Nous avons complété cette série par des essais effectués toujours avec l'arc en haute fréquence mais sur le mélange gazeux circulant à une pression voisine de la pression atmosphérique. On a pu reconnaître ainsi un effet différent exercé sur le rendement par l'enrichissement en oxygène du mélange gazeux, si ce mélange est en dépression ou à la pression ordinaire. Dans ce dernier cas, les rendements sont nettement améliorés — ce qui ne s'est pas produit pour le mélange en dépression — lorsqu'on opère sur un gaz renfermant 50 % d'azote et 50 % d'oxygène. C'est là encore une indication, sur laquelle nous reviendrons plus loin, d'une modification apportée par la dépression du gaz à la nature de la décharge en rapport avec son action chimique.

Nous exposons ci-après les résultats de nos recherches en les accompagnant de quelques commentaires.

### *Méthodes analytiques.*

Dans les séries de mesures précédentes, faites à la pression atmosphérique, on a utilisé, pour l'analyse de l'oxyde d'azote produit, le procédé courant rappelé plus haut; il consiste à absorber les gaz nitreux, après peroxydation de l'oxyde d'azote, dans une liqueur alcaline titrée et à doser l'alcali en excès avec la phénolphthaléine comme indicateur. De plus, la teneur en gaz nitreux était constamment contrôlée par des mesures colorimétriques, faites au moyen d'un élément photoélectrique. Mais, comme nous l'avons dit, les causes d'erreur de ce procédé, relativement peu importantes pour les gaz à la pression ordinaire, peuvent affecter gravement son exactitude si les gaz sont en forte dépression; il n'est d'ailleurs plus question alors, par suite de la dilution des gaz nitreux, d'un contrôle colorimétrique.

Les causes d'erreur dont nous avons eu surtout à tenir compte sont: la présence de l'anhydride carbonique<sup>1)</sup> et les changements d'acidité dus à l'altération du verre des pipettes par les liqueurs à titrer.

La présence d'anhydride carbonique a occasionné d'importantes erreurs, car, dans les appareils utilisés — qui avaient donné de bons résultats pour les mesures à la pression atmosphérique — l'air avait été simplement desséché par passage sur du gel de silice. En outre, l'air introduit dans la pipette, pour rétablir la pression atmosphérique, n'avait pas non plus été débarrassé de son contenu en gaz carbonique. Les résultats peuvent, de ce fait, être considérablement faussés par excès, surtout si la teneur en anhydride carbonique de l'air est très supérieure à la normale, comme c'est souvent le cas dans un laboratoire. L'erreur provenant de l'attaque du verre des pipettes par les liqueurs alcalines n'est pas non plus négligeable par rapport aux petites quantités d'oxyde d'azote (équivalent à quelques dixièmes de  $\text{cm}^3$  NO, températures et pression normales) qui se trouvent dans les pipettes de prélèvement, lorsqu'on opère avec un arc de quelques watts seulement.

Pour éviter ces causes d'erreur, nous avons eu recours à divers procédés analytiques. En premier lieu, nous avons utilisé une méthode faisant emploi de l'alliage *Devarda*: la pipette de prélèvement (de volume exactement calibré, voisin de  $1000 \text{ cm}^3$ ) reçoit, après introduction d'air pour parfaire la pression atmosphérique,  $20 \text{ cm}^3$  d'une solution de potasse caustique concentrée ne contenant pas de corps azoté. Elle est soumise ensuite à l'agitation pendant le temps nécessaire à la peroxydation de l'oxyde d'azote et à l'absorption des gaz nitreux; nous avons en général laissé les gaz en contact avec la liqueur potassique pendant plus de 12 heures. La solution est ensuite versée dans un ballon, dans lequel on ajoute l'eau de rinçage. D'une façon générale, dans toutes ces opérations, nous avons toujours utilisé de l'eau deux fois distillée en utilisant un réfrigérant d'étain. On se sert ensuite de l'alliage *Devarda* selon le mode bien connu.

L'ammoniaque résultant du traitement est reçu dans une solution 0,01-n. d'acide chlorhydrique. On procède alors à la neutralisation par un dosage conductométrique, afin d'éviter l'emploi d'un indicateur.

Avec cette méthode, il n'y a pas à tenir compte du gaz carbonique. Mais il faut cependant faire intervenir un facteur correctif représentant l'entraînement vésiculaire de la potasse caustique et la présence possible d'un peu de nitrure dans l'alliage *Devarda*. Ce facteur est établi par un essai à blanc conduit comme l'analyse elle-même. Le procédé qui vient d'être décrit a été employé avec succès dans des recherches antérieures faites dans ce laboratoire<sup>2)</sup> pour déterminer les concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote dans les mélanges azote-oxygène portés à haute température. Il s'agissait aussi

<sup>1)</sup> Cette cause d'erreur nous a été signalée par *M. G. Lefort des Ylouses*, ingénieur attaché à la Société Aiguebelette-Bourget, dont les études seront mentionnées plus loin.

<sup>2)</sup> *E. Briner, J. Boner et A. Rothen*, *J. Ch. phys.* **23**, 788 (1926) et *Helv.* **9**, 634 (1926). Nous renvoyons à ce mémoire pour plus de détails.

de doser des quantités d'oxyde d'azote de l'ordre de quelques dixièmes de  $\text{cm}^3$ . L'exactitude de la méthode avait été alors contrôlée sur les mélanges artificiels à teneurs bien déterminées en oxyde d'azote. Dans les mesures actuelles, nous avons prolongé davantage le contact des gaz nitreux avec la potasse caustique concentrée, ce qui nous paraît avoir eu pour effet de transformer une petite partie de l'oxyde d'azote en protoxyde et en nitrite selon la réaction entrevue il y a longtemps déjà par *Gay Lussac*<sup>1)</sup>. Ainsi, les quantités d'oxyde d'azote que nous avons dosées de cette façon, doivent être considérées comme des valeurs inférieures. Nous nous sommes servis de cette méthode pour la première partie des mesures dont les résultats sont donnés plus loin.

En vue de simplifier les opérations analytiques, nous avons remplacé l'alcali, comme absorbant, par une solution d'eau oxygénée, dont la neutralité avait été réalisée en utilisant aussi la méthode conductométrique. L'acidité nitrique résultant de l'absorption des gaz nitreux aurait pu alors être titrée directement. Mais, en opérant ainsi, nous n'avons pas atteint une exactitude suffisante.

Finalement, comme nous avons à effectuer de nombreuses séries de mesures, nous nous sommes arrêtés au procédé décrit ci-après, qui présente une grande commodité tout en étant assez précis: le mélange azote-oxygène, en dépression ou à la pression ordinaire, circule sur l'arc, après avoir été débarrassé de gaz carbonique par passage sur de la potasse caustique en granules. La pipette de prélèvement (capacité un litre environ) reçoit  $5 \text{ cm}^3$  ou plus de soude caustique 0,01-n. et l'eau de rinçage, l'eau utilisée étant toujours redistillée deux fois avec réfrigérant d'étain. Si les mesures sont faites sur des mélanges gazeux en dépression, on ramène à la pression atmosphérique en introduisant dans la pipette de l'oxygène également débarrassé de gaz carbonique. La pipette est alors soumise à l'agitation comme il a été indiqué dans la description de la méthode à l'alliage *Devarda*. Le titrage est effectué ensuite, soit en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur, soit par conductométrie.

Là encore, il a fallu déterminer un facteur correctif pour tenir compte des variations d'acidité dues à l'attaque du verre. À cet effet, on a procédé à des essais à blanc sur la pipette contenant la liqueur titrée et le mélange azote-oxygène débarrassé préalablement de gaz carbonique. En valeur absolue, cette correction est faible; ainsi, dans une série d'essais, elle a été trouvée égale à  $0,15 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 0,01\text{-n}$ . Mais lorsque l'oxyde d'azote est fortement dilué dans la pipette (gaz à très faible pression, arc de quelques watts de puissance), la correction peut atteindre l'ordre de 20%.

Pour contrôler l'exactitude de cette méthode, nous avons introduit dans la pipette des mélanges artificiels oxyde d'azote-air. L'oxyde d'azote provient d'une microburette, spécialement établie et graduée, avec laquelle on peut déterminer exactement un volume de quelques dixièmes de  $\text{cm}^3$  de gaz. Nous donnons ci-après le résultat de ce contrôle:

NO en $\text{cm}^3$ introduit	NO en $\text{cm}^3$ donné par l'analyse	Mode de titrage
0,225	0,225	conductométrie
0,205	0,200	phénolphtaléine
0,215	0,212	conductométrie
0,205	0,210	conductométrie
0,205	0,200	phénolphtaléine
0,235	0,240	conductométrie

<sup>1)</sup> Cette réaction a été étudiée ensuite par *Sabatier* et *Senderens*, *Ann. chim. phys.* [7], 7, 336 (1896). Plus récemment *Ph. Guye* et *Davila* (*C. r.* 141, 826 (1905)) ont noté qu'en cherchant à purifier le gaz NO par barbotage dans les alcalis on élève sa teneur en  $\text{N}_2\text{O}$ .

On voit que: 1<sup>o</sup> la précision est d'un ordre (quelques %) qui suffit largement pour les conclusions à tirer des essais; 2<sup>o</sup> que l'on peut indifféremment utiliser, pour le titrage, la méthode conductométrique ou la phénolphthaléine comme indicateur. Ce dernier mode étant plus commode et rapide, c'est à lui que nous avons eu recours le plus souvent dans les analyses faites selon le procédé qui vient d'être décrit.

### RÉSULTATS.

Nous exposons ci-après les résultats obtenus, en les groupant d'après les facteurs dont on a étudié l'influence sur les rendements.

Les différentes grandeurs figurant dans les tableaux ont été mesurées à l'aide des méthodes ou des appareils mentionnés dans les mémoires précédents<sup>1)</sup>, auxquels nous renvoyons pour plus de renseignements. Nous précisons cependant plus loin le mode d'appréciation d'un facteur électrique dont il n'avait pas été tenu compte auparavant et qui exerce une influence marquée sur le rendement. Il s'agit de l'angle de couplage des selfs (selfs de plaque et selfs connectés à l'arc), dans le circuit oscillant. Les valeurs inscrites dans les colonnes des tableaux se rapportent:

- N<sup>o</sup> au numéro d'ordre de l'essai,
- d* au débit (en litres/heure), mesuré à l'anémomètre,
- h* à la pression (en mm. de mercure), mesurée au manomètre.
- I* à l'intensité du courant (en milli-ampères), mesurée à l'aide d'instruments à fil chaud ou à thermo-couple,
- E* à la tension en volts aux électrodes, mesurée par la méthode oscillographique,
- cos *φ* au facteur de puissance, mesuré par la méthode oscillographique,
- P* à la puissance, en watts, donnée par le produit  $E \times I \times \cos \varphi$ ,
- C* à la concentration de l'oxyde d'azote dans les gaz (exprimée en % volumétrique); ces concentrations sont déduites du débit gazeux et des quantités de NO déterminées par l'analyse,
- Rdt* au rendement énergétique, compté en gr. de HNO<sub>3</sub> au kilowatt-heure.

La distance des électrodes a varié un peu d'un essai à l'autre car, pour être amorcé, l'arc exige le rapprochement des électrodes, lesquelles sont ensuite écartées à une distance qu'il est difficile de reproduire toujours exactement. En général cependant, cette distance était de 3 à 4 mm.

La durée des essais a été d'une demi-heure, ce qui est plus que suffisant pour que, aux débits réalisés, le contenu des pipettes représente bien la composition de régime des gaz d'arc.

Sauf les changements qui seront indiqués, la fréquence a toujours été de l'ordre de 10<sup>7</sup> pér/sec.

#### *Première série.*

Cette série se rapporte aux résultats enregistrés dans la première partie du présent travail. Nous n'y mentionnons pas les

<sup>1)</sup> B. Siegrist, H. Wakker et E. Briner, Helv. **19**, 287 (1936), et B. Siegrist, thèse Genève (1936). Certaines indications plus détaillées concernant les méthodes de mesures électriques sont données dans E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, Helv. **21**, 115 (1938) et J. Desbaillets, thèse Genève (1937).

conditions de couplage, sur l'importance desquelles notre attention n'avait pas encore été attirée. Comme auparavant, on s'est borné à régler la position des selfs de façon à obtenir une bonne stabilité de l'arc. Bien que pas identique, ce couplage n'a pas dû sensiblement différer d'un essai à l'autre; de telle sorte que nous croyons cependant pouvoir dégager de ces résultats le rôle de chacun des facteurs étudiés; toutefois, quelques valeurs aberrantes des rendements sont probablement dues à des différences de couplage. Les analyses ont été faites par le procédé basé sur l'emploi de l'alliage *Devarda*.

Tableau I.

N <sup>o</sup>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>I</i>	<i>E</i>	cos $\varphi$	<i>P</i>	<i>C</i>	<i>Rdt</i>
12	12	34	50	79	0,27	1,05	0,45	144
13	11	28	48	81	0,25	1,0	0,54	166
14	11	65	64	89	0,44	2,5	0,55	70
15	10	52	54	83	0,44	2,0	0,66	94
16	11	70	68	83	0,44	2,4	0,73	91
17	22	61	62	85	0,31	1,9	0,38	125
6	23	66	90	130	0,20	3,0	0,55	100
3	25	78	100	119	0,30	3,6	0,44	87
2	25	110	99	121	0,43	5,2	0,70	97
18	40	78	64	92	0,77	4,5	0,50	125
21	41	77	55	98	0,48	2,6	0,19	83
22	43	72	51	95	0,48	2,4	0,21	101
9	43	136	110	154	0,41	6,9	0,17	83

Dans ce tableau, nous avons réparti les essais en trois groupes d'après les débits. Comme on le voit, et selon ce qu'on pouvait prévoir, les rendements sont bien inférieurs aux valeurs indiquées dans un mémoire précédent pour les essais effectués en dépression<sup>1)</sup>. Néanmoins, ce qui a déjà été relevé plus haut, les conclusions tirées antérieurement restent bien valables.

Ainsi, dans le premier groupe d'essais, pour lequel un débit relativement faible a permis d'opérer aux dépressions les plus fortes, on constate bien l'influence favorable exercée par la dépression. Les intensités étant assez voisines les unes des autres, les rendements les plus élevés (166 et 144 gr. HNO<sub>3</sub> au kwh) sont bien atteints lorsque la pression est la plus faible. En augmentant le débit, toutes autres conditions identiques, le rendement s'accroît jusqu'à un certain point, qui correspond à un débit optimum; ainsi au débit 22 litres (essai 17) correspond le rendement 125, alors qu'au débit 11 litres (essai 14) le rendement n'est que de 70. D'après quelques

<sup>1)</sup> *E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard, loc. cit.*

essais (l'essai 18 par exemple), il semble que le débit optimum augmente avec la pression.

*Deuxième série.*

Dans les essais de cette série et des suivantes, on a pris en considération, à cause de son influence sur le rendement, le couplage des selfs, dont il a été question plus haut. Pour procéder méthodiquement, on a fixé sur la cage de l'oscillateur<sup>1)</sup> et sous la tige de commande des selfs un cadran gradué permettant de repérer la position relative des selfs l'une par rapport à l'autre. Cette position est donnée par un angle que nous avons nommé « angle de couplage », sans lui attribuer d'ailleurs une signification autre que celle d'un simple repérage. L'angle 90° correspond au couplage le plus serré, les selfs de couplage étant alors dans l'axe de la self de plaque. Les valeurs de l'angle de couplage sont données dans la colonne « couplage ».

De plus, dans ces séries, les analyses des gaz nitreux ont été faites selon la méthode plus directe, exposée plus haut avec les résultats des contrôles dont elle a été l'objet. Généralement, les analyses ont été effectuées séparément sur deux pipettes placées en série dans le circuit des gaz; les valeurs indiquées dans les tableaux représentent la moyenne des deux déterminations.

Dans le tableau II, nous transcrivons les résultats des mesures effectuées systématiquement à divers débits, pressions, intensités du courant et angle de couplage.

Tableau II.

N°	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>I</i>	<i>E</i>	cos $\varphi$	<i>P</i>	couplage	<i>C</i>	<i>Rdt</i>
32	22	50	48	98	0,22	1,0	70°	0,31	193
34	22	50	61	90	0,28	1,5	60°	0,46	187
37	22	45	70	99	0,41	2,1	50°	0,46	133
38	22	50	72	94	0,50	3,4	40°	0,57	103
41	22	96	50	121	0,22	1,3	70°	0,31	155
45	22	100	60	105	0,30	1,9	60°	0,46	150
47	22	98	78	104	0,45	3,6	50°	0,64	110
49	22	102	75	92	0,48	3,3	40°	0,47	88
52	46	105	78	123	0,31	3,0	70°	0,18	84
54	46	99	53	125	0,28	1,8	70°	0,14	113
56	46	86	60	114	0,31	2,1	60°	0,32	200
59	44	100	75	98	0,53	3,9	40°	0,24	80

Comme premier avantage dû au contrôle de l'angle de couplage, nous avons constaté une meilleure reproductibilité des essais. Une partie tout au moins des fluctuations enregistrées auparavant devait donc tenir à l'absence d'un tel contrôle. Mais, ainsi qu'il ressort du tableau, le couplage est caractérisé, relativement aux rendements réalisés, par une valeur optimum marquée. Dans le premier groupe d'essais, qui concerne les faibles pressions, le couplage le plus serré

<sup>1)</sup> Voir, pour la disposition de l'installation, la description et la figure données dans les publications citées plus haut.

(angle  $70^\circ$ ) compatible avec un arc stable, est celui qui a fourni les rendements les plus élevés, voisins de 200 gr.  $\text{HNO}_3$  au kwh. En relâchant le couplage (angle  $40^\circ$ ) le rendement subit une forte diminution.

Mais le couplage optimum varie, si l'on apporte des modifications aux autres facteurs: débit, pression, intensité du courant. C'est ainsi qu'au débit de 46 litres/heure et à la pression 86 mm., le rendement le plus élevé (200 gr.  $\text{HNO}_3$  au kwh, essai n<sup>o</sup> 56) a été atteint par un couplage plus lâche (angle  $60^\circ$ ); au couplage  $70^\circ$ , des rendements notablement inférieurs ont été enregistrés pour ce débit (84 et 113, essais 52 et 54) pour des pressions, il est vrai un peu plus élevées (100 mm. environ). Cette constatation montre une fois de plus les effets mutuels qu'exercent les facteurs les uns sur les autres dans le phénomène étudié.

On peut se demander qu'elle est la nature de l'action produite par les variations de couplage. Toutes choses égales, le resserrement du couplage devrait avoir pour effet, en accroissant la self-induction du circuit oscillant, de diminuer la fréquence, tout au moins à la résonance. Or, vérification faite, à l'aide d'un ondemètre de précision<sup>1)</sup>, le couplage  $40^\circ$  correspond à une longueur d'onde de 31,3 m. et celui de  $70^\circ$  à 30,3 m.; ce dernier couplage donne donc une fréquence supérieure. C'est là une indication que l'on ne peut raisonner ici comme s'il s'agissait d'un circuit oscillant simple réduit à une capacité et à une self.

La question se pose alors de savoir si le léger accroissement de fréquence constaté lorsque le couplage passe de  $40^\circ$  à  $70^\circ$  pourrait être la cause de l'amélioration de rendement. Tel ne paraît pas être le cas car, dans les essais que nous avons effectués en augmentant fortement la fréquence — elle a été portée à  $1,4 \times 10^7$  cycles/sec. (longueur d'onde 21,7 m.) en agissant sur le condensateur variable placé en dérivation sur les selfs — les rendements enregistrés ont été notablement inférieurs.

Cependant un faible accroissement de la fréquence (longueur d'onde 29,3) a donné un rendement assez élevé (178) quoique inférieur à celui (187, essai n<sup>o</sup> 34) obtenu, toutes autres conditions égales, à la longueur d'onde 30,3 m.<sup>2)</sup>.

### *Troisième série.*

Dans ces essais, nous avons examiné à nouveau l'influence de l'addition de l'oxygène à l'air. Il est bien connu à ce sujet qu'en utilisant l'arc à basse fréquence jaillissant dans un mélange azote-

<sup>1)</sup> Cet instrument nous a été obligeamment prêté par M. le Dr. *Luthi*, auquel nous exprimons nos sincères remerciements.

<sup>2)</sup> Nous comptons reprendre d'une manière plus approfondie en vue de préciser son mode d'action, l'étude du facteur « couplage des selfs ».



oxygène à la pression ordinaire, le mélange 50 % N<sub>2</sub> et 50 % O<sub>2</sub> donne, par rapport à l'air, des améliorations de rendement de plus de 20 %. Cet accroissement de rendement est d'ailleurs conforme à la théorie thermique de la production de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc; en fait, on tire un parti industriel de cet avantage. Qu'en est-il lorsque l'arc est alimenté par un courant à haute fréquence? Dans le mémoire précédent<sup>1)</sup>, auquel il a été souvent fait allusion, on a donné des résultats obtenus en faisant agir l'arc à haute fréquence sur des mélanges à peu près équimoléculaires d'azote et d'oxygène en dépression. Il a été alors trouvé que l'enrichissement de l'air en oxygène ne conduisait pas à des améliorations bien marquées de rendement. Mais, comme on l'a rappelé plus haut, ces valeurs étaient entachées d'erreurs d'analyse. Dès lors, nous avons jugé bon de reprendre ces mesures en les complétant par des essais comparatifs effectués sur l'air et le mélange équimoléculaire N<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>, mais à la pression ordinaire, cette comparaison n'ayant pas encore été faite avec notre dispositif expérimental de production de courant à haute fréquence.

Les opérations sont conduites de la même façon, mais l'appareil comporte en plus une canalisation pourvue d'un anémomètre pour l'introduction de l'oxygène supplémentaire. Au débit de 20 à 22 litres/heure, la composition 50% N<sub>2</sub> et 50% O<sub>2</sub> est réalisée en faisant circuler un mélange de 13 à 14 litres d'air et de 8 à 9 litres d'oxygène.

Le tableau III contient le résultat de ces essais.

Tableau III.

N <sup>o</sup>	<i>d</i>	<i>h</i>	composition du gaz	<i>I</i>	<i>E</i>	cos φ	<i>P</i>	cou- plage	<i>C</i>	<i>Rdt</i>
68	23	46	50% N <sub>2</sub> et O <sub>2</sub>	50	104	0,34	1,8	70°	0,53	191
71	23	52	„	70	92	0,42	2,7	40°	0,49	116
73	23	97	„	71	109	0,48	3,8	40°	0,47	82
74	23	90	„	55	95	0,34	1,8	70°	0,30	114
84	22	710	air	78	145	0,44	4,9	65°	1,13	141
86	22	710	„	80	121	0,45	4,4	55°	0,95	134
92	22	710	„	100	140	0,54	7,6	55°	1,08	88
91	23	710	50% N <sub>2</sub> et O <sub>2</sub>	71	164	0,37	4,2	55°	1,03	155
89	23	710	„	100	164	0,51	8,4	55°	1,28	95

Comparant les essais 68 et 32 (tableau II), dont les conditions sont à peu près semblables et qui se rapportent aux faibles pressions, on constate que l'enrichissement en oxygène n'a pas modifié sensiblement les rendements (193 et 191). Des observations semblables peuvent être faites en comparant les essais 71 et 38 (tableau II), 73 et 49 (tableau II). En revanche, à la pression ordinaire, l'addition d'oxygène à l'air a conduit à des améliorations nettes de rende-

<sup>1)</sup> *E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard, loc. cit.*

ment; ils apparaissent notamment en comparant l'essai 91 (rendement 155) à l'essai 84 (rendement 141) et l'essai 89 (rendement 99) à l'essai 92 (rendement 88). Toutefois, ces accroissements sont inférieurs à ceux que l'on réalise en basse fréquence et sur le mélange gazeux à la pression ordinaire.

Le fait qui vient d'être relevé mérite d'être rapproché, dans les synthèses opérées par les décharges électriques, d'exemples de rendements plus élevés obtenus pour des mélanges de composition ne répondant pas aux proportions données par l'équation supposée représenter la réaction chimique (mélange stœchiométrique).

Pour nous en tenir à la fixation de l'azote sous forme d'oxyde, on a reconnu, dans un travail déjà ancien<sup>1)</sup>, des compositions optima correspondant à des excès d'azote sur le mélange stœchiométrique, ceci toujours dans le cas de gaz en dépression. Plus récemment, *Laporte*<sup>2)</sup>, en utilisant l'effluve à haute fréquence, a reconnu aussi la production la plus forte d'oxyde d'azote dans des mélanges très fortement surazotés.

Ce sont là des faits qui s'ajoutent à beaucoup d'autres pour démontrer que les synthèses réalisées avec les décharges électriques ne relèvent pas toujours des lois de la mécanique chimique, du moins telles qu'on les applique comme s'il s'agissait d'actions thermiques sur les molécules.

#### REMARQUES GÉNÉRALES.

Comme dans les études précédentes, faites dans ce laboratoire sur le sujet étudié ici, nous avons examiné le rôle de quelques-uns des nombreux facteurs intervenant dans l'action chimique des décharges électriques. Mais la recherche des conditions les plus favorables est rendue compliquée par le fait que chacun des facteurs agit sur la nature de la décharge. Ainsi la valeur optimum d'un facteur (soit celle qui conduit au rendement le meilleur) dépend des autres conditions. Par exemple, comme nous l'avons constaté dans les essais relatés plus haut, la composition optimum du mélange gazeux peut varier avec la pression; le couplage optimum des selfs du circuit oscillant dépend du débit des gaz circulant sur l'arc, etc.

Dès lors, tant que nous ne serons pas mieux fixés sur le mécanisme exact de l'action chimique de la décharge électrique, il conviendra de multiplier les essais afin de dégager l'ensemble des conditions qui seront les plus favorables à l'obtention de rendements élevés<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> *E. Briner et Naville*, J. chim. phys. **17**, 328 (1919); *Helv.* **2**, 348 (1919).

<sup>2)</sup> *Laporte*, C. r. **192**, 1555 (1931).

<sup>3)</sup> La nécessité d'un tel programme a été relevée dans une autre publication, *E. Briner*, Bl. [5] **4**, 1354 (1937).

Toutefois, dans le domaine que nous avons exploré, les rendements les meilleurs ont bien été obtenus, conformément à ce qui avait été reconnu auparavant, en opérant avec un arc à la puissance la plus faible. Cette condition est réalisée par l'association d'une fréquence élevée du courant alimentant l'arc à une forte dépression du mélange gazeux. Les rendements atteints alors, en opérant sur l'air, sont de l'ordre de 200 gr.  $\text{HNO}_3$  au kwh; ils sont donc 3 à 4 fois plus élevés que les rendements obtenus dans les fours fonctionnant actuellement dans l'industrie pour la fixation de l'azote en oxyde au moyen de l'arc électrique. Cependant les concentrations en NO, enregistrées dans les conditions de nos essais, sont relativement faibles.

Nous croyons intéressant de mentionner ici qu'un groupe français<sup>1)</sup>, en collaboration avec le Centre national de la Recherche scientifique appliquée (à Bellevue près Paris), a étudié dans une installation semi-industrielle un procédé spécial combinant la haute fréquence avec la circulation très rapide des gaz en dépression. On a pu réaliser ainsi des rendements de l'ordre de 200 gr.  $\text{HNO}_3$  au kwh et des concentrations de NO de 2 à 3,5%. Les rendements énergétiques ont été établis par des mesures et des calculs calorimétriques.

#### RÉSUMÉ.

Le but de ces recherches a été, en premier lieu, d'apporter des rectifications aux résultats erronés — par suite d'analyses inexactes — qui ont été communiqués dans des publications antérieures; ensuite, d'étudier le rôle joué, dans la formation de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc, par des facteurs insuffisamment pris en considération au cours des recherches précédentes. A cet effet, des méthodes d'analyse ont été mises au point et utilisées d'après les contrôles faits sur des mélanges artificiels NO-air. Ces méthodes permettent de déterminer, en de bonnes conditions de commodité et d'exactitude, de très petites quantités d'oxyde d'azote de l'ordre de quelques dixièmes de  $\text{cm}^3$ .

Bien qu'inférieurs aux valeurs données précédemment, les rendements enregistrés ont confirmé l'effet favorable produit, dans le domaine exploré, par la dépression du mélange gazeux circulant sur l'arc. Un facteur électrique qui n'avait pas été pris en considération antérieurement: le couplage des selfs de l'oscillateur, a été étudié systématiquement, car il exerce une action très marquée sur les rendements.

En reprenant l'examen du rôle, joué par la composition des gaz dans la formation de l'oxyde d'azote par l'arc à haute fré-

<sup>1)</sup> Il s'agit de la Société hydro-électrique Aiguebelette-Bourget, dont le procédé a fait l'objet des brevets français Nos 828.113 et 840.913.

quence, il a été reconnu que l'addition à l'air d'oxygène, de façon à réaliser un mélange équimoléculaire azote-oxygène, ne provoque pas — surtout lorsque le mélange est en dépression — des améliorations de rendement aussi fortes que lorsque l'arc est alimenté par des courants à basse fréquence.

En concordance avec les résultats trouvés précédemment, on a obtenu les rendements les plus élevés en opérant aux puissances les plus faibles compatibles avec un arc stable. Ces conditions sont réalisées en associant la haute fréquence du courant alimentant l'arc à la mise en dépression du mélange gazeux. Les valeurs enregistrées alors pour le rendement atteignent l'ordre de 200 gr. HNO<sub>3</sub> au kwh.

Laboratoire de Chimie technique, théorique  
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.  
Juillet 1939.

## 129. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe

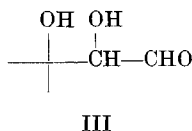
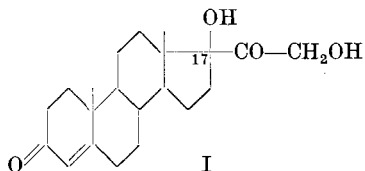
(26. Mitteilung<sup>1)</sup>)

### Beweis für die Zugehörigkeit der Substanz S zur 17(β)-Reihe

von T. Reichstein, C. Meystre und J. v. Euw.

(21. VIII. 39.)

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde gezeigt, dass die aus Rinder-Nebennieren isolierte Substanz S höchst wahrscheinlich eine der Konstitutionsformeln (I) oder (II) besitzt, wobei also die Konfiguration am Kohlenstoffatom Nr. 17 noch nicht bestimmt angegeben werden konnte. Aus Analogiegründen wurde jedoch vermutet, dass Substanz S der 17(β)-Reihe angehört, dass somit Formel (II) richtig ist. Auch eine Dioxy-aldehyd-Gruppierung in der Seitenkette entsprechend Formel (III) war nach dem seinerzeit durchgeführten Abbau zu Androsten-(4)-dion-(3,17) als möglich anzusehen, jedoch aus anderen Gründen wenig wahrscheinlich. Im Folgenden wird gezeigt, dass Formel (II) tatsächlich richtig ist.



<sup>1)</sup> 25. Mitteilung vgl. Helv. **22**, 728 (1939).

<sup>2)</sup> T. Reichstein, Helv. **21**, 1490 (1938).