

38. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XIX.

Sur la production de l'ozone par l'arc électrique en haute et en basse fréquence

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

(14. II. 40.)

Il est admis généralement que l'arc électrique jaillissant dans les mélanges oxygène-azote n'est pas producteur d'ozone. En revanche, l'arc électrique se prête, comme on le sait, à la fixation de l'azote comme oxyde. Il est bien connu aussi que ce sont les décharges électriques sous forme d'effluve qui sont les plus favorables à la formation de l'ozone. L'effluve jaillissant dans un mélange azote-oxygène engendre d'ailleurs également de l'oxyde d'azote, à côté de l'ozone, mais en proportions plus faibles.

Cependant, d'après le mécanisme même de l'action chimique de la décharge électrique, l'ozone doit prendre naissance dans l'arc, de même que les oxydes d'azote dans l'effluve. Il a été constaté, en effet, que des flux d'électrons, à des potentiels accélérateurs relativement faibles¹⁾, sont capables de produire de l'ozone en agissant sur l'oxygène, et des oxydes d'azote en agissant sur le mélange azote-oxygène. On peut donc penser que l'ozone est bien engendré par l'action de l'arc, mais qu'il est détruit pour la plus grande partie par le fort dégagement de chaleur, qui est d'ailleurs une caractéristique de l'arc. Toutefois, suivant les conditions expérimentales, la destruction pourrait être plus ou moins poussée. Il est à prévoir notamment qu'elle sera atténuée si l'on diminue l'énergie concentrée dans l'arc, dont une bonne partie est dégagée sous forme de chaleur. D'autre part, une grande vitesse de passage des gaz sur l'arc, comme elle est réalisée en particulier lorsqu'on opère sur un gaz en dépression, interviendra favorablement en soustrayant les molécules d'ozone à la destruction. Or, comme il a été démontré dans les recherches précédentes, l'accroissement de la fréquence du courant, qui permet d'abaisser considérablement la puissance nécessaire au maintien d'un arc stable, et la mise en dépression des gaz, ont été des facteurs favorables dans la synthèse de l'oxyde d'azote, de l'ammoniaque et de l'acétylène. Il était donc à présumer qu'il en serait de même pour l'ozone. En fait, nous avons appris que, dans les études de

¹⁾ D'après les mesures de *Wansbrough-Jones* (Proc. roy. Soc. A **127**, 511, et 530 (1930)) et de *L. Henry* (Bul. soc. ch. Belg. **40**, 339 et 371 (1931)) des potentiels accélérateurs de 20 à 30 volts donnent lieu à la formation très nette d'ozone et d'oxyde d'azote.

caractère industriel¹⁾ portant sur la production de l'oxyde d'azote par l'arc à haute fréquence jaillissant dans l'air circulant à très grande vitesse et en dépression, on avait relevé la présence de l'ozone.

Ce renseignement et l'absence, dans la littérature consultée, de données expérimentales précises concernant la formation de l'ozone par l'arc électrique, nous ont engagés à consacrer à ce problème quelques séries d'essais systématiques. Bien qu'il ne puisse être question de l'emploi de l'arc pour l'obtention de l'ozone, les résultats de ces essais nous paraissaient pouvoir apporter des éléments de comparaison intéressants avec ceux enregistrés dans d'autres synthèses opérées au moyen de l'arc électrique à différentes fréquences.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Désirant porter notre attention plus spécialement sur la formation de l'ozone, il y avait lieu de faire agir l'arc sur de l'oxygène aussi exempt que possible d'azote. La diminution de la teneur en azote visait encore à un autre objectif, en ce sens que la présence des gaz nitreux formés par l'action de l'arc gêne la détermination de l'ozone au moyen de la méthode classique par libération de l'iode dans l'iodure de potassium. En effet, comme cela a été signalé²⁾, la titration de l'iode est faussée s'il y a, en solution, une certaine proportion de nitrite à côté de l'iodure.

Or le mode expérimental utilisé dans nos essais: circulation du gaz sur l'arc, nécessite des volumes relativement importants d'oxygène qu'il est difficile d'obtenir complètement exempt d'azote. L'oxygène fourni par l'industrie renferme, comme on le sait, toujours des proportions appréciables d'azote, 1 à 2 %. D'autre part, en se servant d'oxygène préparé par réaction chimique, on n'évite pas non plus la présence d'un peu d'azote par suite d'un appareillage comportant des espaces nuisibles. De plus, comme, dans quelques séries d'essais, nous avons à opérer sur le mélange en dépression, on ne pouvait guère espérer atteindre une étanchéité excluant totalement les entrées d'air.

Nous avons donc organisé nos essais en nous efforçant d'abord de diminuer le plus possible la proportion d'azote dans l'oxygène traité et en arrêtant ensuite dans sa quasi totalité l'oxyde d'azote formé.

L'élimination de l'oxyde d'azote ne peut se faire que par absorption ou par condensation. Mais, dans les deux cas, il faut au préalable réaliser la peroxydation, tout au moins au 50 % de l'oxyde d'azote engendré. L'absorption par solution alcaline ou l'acide sulfurique ne peut se faire en effet que si l'oxyde d'azote est sous forme d'anhydride nitreux N_2O_3 ou de peroxyde d'azote $NO_2-N_2O_4$. Quant

¹⁾ Il s'agit des essais auxquels il a déjà été fait allusion précédemment (Helv. **22**, 1106 (1939)) et qui ont été entrepris par la Société Aiguebelette-Bourget. C'est le collaborateur de cette Société, M. G. Lefort des Ylouses qui nous a fait part de cette constatation.

²⁾ A. Berthoud et W. E. Berger, J. Chim. phys. **25**, 562 (1928) et Helv. **11**, 354 (1928).

à la condensation, en raison de la basse température d'ébullition de l'oxyde d'azote (-152°), elle nécessite aussi la transformation de NO en N_2O_3 ou N_2O_4 . La tension de vapeur de ces deux derniers corps étant très faible aux températures réalisées au moyen des agents de réfrigération utilisés: neige carbonique (-80°), oxygène liquide (-183°), air liquide (-193°), c'est à la méthode par condensation que nous nous sommes adressés pour les essais définitifs; car l'abaissement des températures accroît considérablement la vitesse de peroxydation du NO; à -183° , ébullition de l'oxygène liquide à la pression atmosphérique, la durée de demi réaction est déjà 50 fois plus faible qu'à la température ordinaire¹).

Toutefois, dans une série d'essais préliminaires, nous avons absorbé les gaz nitreux dans l'acide sulfurique, qui ne détruit pas l'ozone formé²).

Cette méthode nous a permis de mettre en évidence, tout au moins qualitativement, après élimination des gaz nitreux, la présence de l'ozone par sa réaction caractéristique sur le papier imprégné de tétraméthyl-di-p-diamino-diphénylméthane. Comme on le sait, ce papier prend une teinte jaune sous l'effet des oxydes d'azote et bleu violet sous l'effet de l'ozone.

Le dispositif expérimental auquel nous nous sommes arrêtés après les premiers essais est le suivant; en raison de ses particularités, nous croyons devoir le décrire avec quelques détails. Avant chaque opération, nous avons rincé toutes les canalisations avec de l'oxygène industriel; puis, pour l'opération elle-même, nous avons employé de l'oxygène préparé par décomposition du peroxyde de sodium. Cet oxygène pur a été extrait d'un gazomètre gradué où il a été emmagasiné. On connaît ainsi le volume écoulé. Du gazomètre, le gaz passe dans un anémomètre indicateur de débit et arrive dans le tube laboratoire en traversant un robinet permettant de régler la vitesse de circulation en pression ordinaire et en dépression. Le gaz parvient ensuite à deux condenseurs immergés dans le milieu réfrigérant. Ces condenseurs sont formés l'un et l'autre d'un serpentín de 14 spires entourant un tube plus large (diamètre 1 cm.). Ces condenseurs ont pour mission, comme on l'a dit, de retenir la plus grande partie de l'oxyde d'azote formé à partir de l'azote se trouvant en faible proportion dans l'oxygène. Avec cette disposition des condenseurs, le gaz est bien refroidi par le serpentín et le ralentissement au passage dans le tube large est favorable à la peroxydation de NO, qui se condense alors sous forme de N_2O_3 ou de N_2O_4 . Après les deux condenseurs, l'oxygène traverse des flacons absorbeurs au nombre de deux. Dans ceux-ci, on place soit une solution aqueuse d'iodure de potassium s'il s'agit de l'analyse de l'ozone, soit une solution titrée de NaOH 0,1-n., s'il s'agit d'analyser les gaz nitreux. Les flacons absorbeurs ont été enveloppés de papier noir afin d'éviter l'action de la lumière sur l'iodure de potassium, qui se traduirait, lors du barbotage de l'oxygène, par la libération d'une minime quantité d'iode. Le dernier flacon absorbeur est mis en relation avec la trompe si l'on opère en dépression.

Voici quelques indications sur les opérations de condensation, d'absorption et d'analyse. Dans les essais à pression ordinaire, les deux condenseurs sont immergés dans des vases Dewar contenant de l'oxygène liquide; on a dû se servir alors d'oxygène liquide plutôt que d'air liquide, car, dans ce dernier, l'oxygène sur lequel portaient les opérations se serait condensé. En revanche, l'air liquide a été employé comme réfrigérant dans les mesures faites sur l'oxygène circulant en dépression. Dans ce cas, la vitesse de passage des gaz est accrue, mais on bénéficie par contre pour la réfrigération d'un gain de tempéra-

¹) Voir E. Briner, W. Pfeiffer et G. Mallet, J. Chim. phys. **21**, 25 (1924).

²) Voir à ce sujet notamment la thèse de D. Monnier, Genève, 1932.

ture d'une dizaine de degrés environ, ce qui améliore la condensation et accélère la peroxydation, comme on l'a indiqué plus haut. Après les opérations en dépression, le rétablissement de la pression ordinaire a été conduit comme suit: Pour le deuxième condenseur, on a remplacé l'air liquide par le mélange neige carbonique-alcool (température -80°). On enlève ensuite le Dewar contenant l'air liquide dans lequel est immergé le premier condenseur. On laisse ce dernier revenir à la température ordinaire en faisant circuler dans les canalisations un faible courant d'oxygène, dont on règle l'accès de manière à atteindre progressivement la pression ordinaire. Ainsi l'oxyde d'azote retenu dans le premier condenseur est alors entraîné et retenu (à l'état presque intégralement peroxydé) dans le deuxième condenseur, comme le prouve le contrôle dont il sera question plus loin.

L'opération terminée, l'iode libéré dans l'iodure de potassium est, après acidification de la solution, titré par une solution 0,1-n. de thiosulfate.

Cependant, malgré toutes les précautions qui ont été prises, il échappe toujours une minime quantité d'oxyde d'azote, ce qui pouvait d'ailleurs être prévu. En effet, la vitesse de peroxydation de NO (réaction du deuxième ordre en présence d'un grand excès d'oxygène) diminue proportionnellement à la concentration; le NO ne peut donc, théoriquement du moins, jamais être complètement peroxydé et, par conséquent, condensé. Il arrive donc des traces de gaz nitreux dans l'iodure, ce qui se manifeste, un certain temps après la titration, par une recoloration caractéristique de la présence d'un peu de nitrite. Mais nous avons pu nous convaincre que cette cause d'erreur est négligeable en comparant les résultats obtenus dans les opérations conduites en vue de la détermination, à la fois de l'ozone et des gaz nitreux, et dans celles visant uniquement au dosage des gaz nitreux. Dans les premières, après le dosage de l'ozone, on remplace la solution d'iodure de potassium des flacons laveurs par de la soude titrée; dans les secondes, les absorbeurs contiennent dès le début la liqueur titrée alcaline. Or les quantités, d'ailleurs très faibles, de gaz nitreux ont pour ainsi dire été identiques dans les deux cas. On en conclut que les gaz nitreux, exerçant l'action perturbatrice dont il a été question plus haut dans l'analyse de l'iode par le thiosulfate, devaient être en très faibles quantités; autrement, la titration des gaz nitreux eût donné une valeur inférieure dans le premier cas.

Quant à l'appareillage électrique, il est en tous points semblable à celui qui a été signalé et décrit dans les mémoires précédents, auxquels nous renvoyons. Le tube laboratoire notamment est du type très simple comportant deux électrodes de cuivre horizontales que l'on peut rapprocher en les faisant coulisser dans les tubes de verre, l'étanchéité étant assurée par des joints en caoutchouc. La distance des électrodes a été, en général, de 3 à 4 mm.

Les mesures électriques ont été faites selon les méthodes exposées dans les mémoires précédents. L'intensité du courant a été de l'ordre de 100 milliampères; la tension en haute fréquence d'une centaine de volts et en basse fréquence de 300 volts environ. La puissance et l'énergie mises en œuvre en haute fréquence ont été déduites du facteur de puissance ($\cos \varphi$) déterminé à l'aide de l'oscillographe.

Le volume gazeux écoulé dans une opération a été de 2,5 à 3,5 litres, mesuré à la pression ordinaire, la durée variant selon le débit.

RÉSULTATS.

On a procédé à de nombreuses déterminations, dont nous extrayons les résultats rassemblés dans le tableau suivant: ces valeurs suffiront à caractériser l'action de l'arc en haute et basse fréquence, en ce qui touche la production de l'ozone.

Dans le tableau, H représente les pressions en mm. de mercure; D le débit en litres/heure; F la fréquence en cycles/seconde; P la puissance en watts; w l'énergie consommée durant une mesure, exprimée en watts/heure; Q la quantité d'ozone produite en milligr.; Rdt le rendement en gr. d'ozone par kwh.

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>w</i>	<i>Q</i>	Rdt
730	6	50	28	14	15,7	1,0
730	6	50	28	14	12,7	0,9
730	6	10 ⁷	3,8	1,9	14,4	7,6
730	6	10 ⁷	4,4	2,2	13,7	6,2
130	13	50	28	7	18,5	2,6
130	14	10 ⁷	4	1	12,0	12,0
130	12	10 ⁷	4	1	11,8	11,8

L'ozone trouvé ne représente évidemment qu'une partie de l'ozone formé dans l'arc; c'est l'ozone qui a échappé aux actions destructrices d'ordre thermique, électronique ou photochimique. Dans la quantité détruite rentre aussi l'ozone, en très faible proportion, il est vrai, consommé par l'oxydation de l'oxyde d'azote¹⁾. Mais les valeurs trouvées font bien ressortir, toutes autres conditions égales, l'influence exercée par l'accroissement de la fréquence et l'abaissement de la pression sur la production de l'ozone.

Comme il était à prévoir, l'accroissement de la fréquence, l'augmentation du débit et la circulation du gaz en dépression améliorent notablement les rendements. En passant de la fréquence 50 périodes, de la pression atmosphérique et du débit 6 litres/heure, à la fréquence 10⁷ périodes, au débit 13 litres/heure (mesuré à la pression atmosphérique) et à la pression 130 mm., le rendement s'élève de 1 gr. d'ozone au kwh à 12 gr. d'ozone au kwh.

En ce qui touche l'action de la fréquence, on constate que les concentrations obtenues sont à peu près les mêmes en basse et en haute fréquence; elles sont de l'ordre de 2 millièmes. Mais, en haute fréquence, elles sont atteintes après des consommations d'énergie bien inférieures; c'est là d'ailleurs un caractère déjà relevé précédemment pour diverses synthèses chimiques opérées au moyen de l'arc, en haute fréquence. Mais, ainsi qu'on pouvait le prévoir aussi, les améliorations de rendement procurées par l'accroissement de la fréquence dans la production de l'ozone ne sont pas telles que l'on puisse utiliser avec avantage ce mode de décharge pour la préparation de l'ozone; c'est en effet l'effluve qui, en raison de la dissémination de l'énergie mise en œuvre, est la décharge la plus appropriée à la production de l'ozone²⁾.

¹⁾ Il est bien connu que l'ozone est capable de transformer du peroxyde d'azote en anhydride nitrique N₂O₅, mais, comme cela paraît évident, l'ozone prend part aussi directement à la peroxydation de l'oxyde d'azote (voir à ce sujet *E. Briner, E. Rokakis et B. Susz, Helv. 18, 230 (1935)*).

²⁾ Dans les effluveurs industriels, les rendements atteints sont de l'ordre de 100 à 150 gr. d'ozone au kwh (40 à 50 gr. au kilovoltampèreheure). En faisant agir l'effluve aux basses températures sur de l'oxygène en dépression, on a pu atteindre le rendement de 246 gr. au kwh (*E. Briner, B. Susz, Helv. 13, 678 (1930)*).

Du point de vue pratique, il y a lieu de remarquer que les quantités d'ozone formées au moyen de l'arc jaillissant dans l'air seront beaucoup plus faibles que celles que nous avons constatées dans l'oxygène; les décharges doivent en effet répartir leur action sur les différentes synthèses susceptibles de se reproduire simultanément, soit, dans le cas particulier, celle de l'ozone et celle de l'oxyde d'azote. La production de l'ozone au moyen de l'arc jaillissant dans l'air ne peut d'ailleurs que favoriser la peroxydation de l'oxyde d'azote formé¹⁾.

RÉSUMÉ.

La présence de l'ozone a été constatée dans l'oxygène soumis à l'action de l'arc. L'ozone formé a été déterminé à l'aide d'une méthode appropriée permettant de le séparer des oxydes d'azote.

Comme on pouvait le prévoir, la production de l'ozone est favorisée par l'accroissement de fréquence de l'arc, par l'augmentation du débit et la mise en dépression des gaz.

Les rendements énergétiques de production d'ozone au moyen de l'arc sont bien inférieurs à ceux que l'on réalise en se servant de l'effluve.

Laboratoire de Chimie T.T.E., Université
de Genève. Janvier 1940.

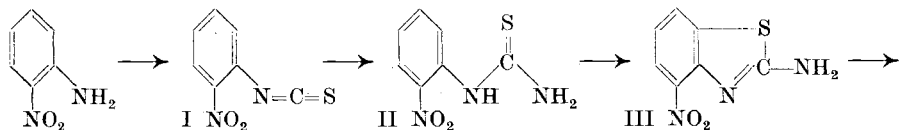
39. Über die Darstellung des Pyridino-2',3':4,5-benzthiazols (Chinthiazol)

von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser.

(15. II. 40.)

Für vergleichende Untersuchungen über die Ferro-spezifische Gruppe benötigten wir Pyridino-2',3':4,5-benzthiazol (VII), ein aus je einem Pyridin-, Benzol- und Thiazol-Kern annelliertes Ring-system, wofür wir die Bezeichnung „Chinthiazol“ in Vorschlag bringen. Im Folgenden teilen wir dessen Synthese mit.

Nachdem Vorversuche, den Thiazolring in 7,8-Stellung an den Chinolinkern anzubauen, keine einladenden Resultate zeigten, wurde folgender Weg eingeschlagen:



¹⁾ E. Briner, E. Rokakis et B. Susz, loc. cit., et E. Rokakis, thèse Genève (1935).