

1 cm³ einer Lösung enthaltend 50 g Zinksulfat und 10 g Natriumchlorid im Liter und einige Körnchen Kaliumjodid zugegeben. Das unverbrauchte Kaliumferricyanid wird mit 0,005-n. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Eine Blindbestimmung ergibt die angewandte Menge Kaliumferricyanid. Die Ferricyanzahl gibt an, wieviel g Kaliumferricyanid pro 100 g Cellulose verbraucht werden.

Der Direktion der *Société de la Viscose Suisse*, die uns die Erlaubnis zur Publikation der vorstehenden Arbeit gegeben hat, möchten wir hiermit unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

Emmenbrücke, Chem. Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse S.A.

101. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XIX. Production de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac par l'arc électrique en haute et basse fréquences jaillissant dans les mélanges azote-oxyde de carbone-hydrogène à la pression ordinaire et en dépression

par E. Briner et H. Hoefler.

(28. VI. 40.)

Comme suite à plusieurs séries de recherches précédentes, qui ont porté sur la formation de l'acide cyanhydrique à partir de divers hydrocarbures¹⁾, nous avons été amenés à remplacer par l'oxyde de carbone les hydrocarbures faisant partie des mélanges gazeux traités. L'oxyde de carbone, de même que les mélanges oxyde de carbone-hydrogène et oxyde de carbone-hydrogène-azote étant des gaz industriels qui peuvent s'obtenir à très bas prix à partir de combustibles quelconques, il a paru intéressant d'examiner dans quelle mesure ce remplacement influençait le rendement énergétique de production de l'acide cyanhydrique.

Sur l'emploi de l'oxyde de carbone pour la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de la décharge électrique, nous ne connaissons qu'une étude, déjà ancienne, que l'on doit à *Gruszkiewicz*²⁾. Cet auteur, qui s'est servi de la décharge sous forme d'étincelle, a plus spécialement examiné l'effet, sur le rendement, des variations de la teneur des constituants du mélange oxyde de carbone-hydrogène-azote. Mais les résultats indiqués ne se rapportent qu'à des rendements relatifs et aucune donnée précise n'a été fournie sur les rendements absolus.

¹⁾ Voir notamment *Briner et Bärffuss*, *Helv.* **2**, 663 (1919); *Briner et Wakker*, *Helv.* **15**, 959 (1932); *Briner, Desbaillets et Paillard*, *Helv.* **21**, 115 (1938); (dans ce mémoire se trouve une brève bibliographie du sujet); *Briner, Desbaillets et Wertheim*, *Helv.* **21**, 859 (1938). ²⁾ *Z. El. Ch.* **9**, 83 (1903).

L'utilisation des hautes fréquences procurant, comme les mémoires précédents l'ont établi, de fortes améliorations du rendement dans la production de l'acide cyanhydrique à partir des hydrocarbures, il importait d'étudier, dans les mêmes conditions, des mélanges à base d'oxyde de carbone. Ainsi qu'on le verra, l'association des fréquences élevées avec la circulation en dépression des gaz a bien contribué à augmenter les rendements; mais, en valeurs absolues, ceux-ci sont inférieurs aux rendements obtenus en partant des hydrocarbures. En effet, les meilleurs rendements enregistrés en se servant de l'oxyde de carbone n'ont pas atteint 20 gr. d'acide cyanhydrique au kwh., alors que l'on arrive¹⁾, avec le méthane, à près de 43 gr. et avec l'octane, à plus de 60 gr. Nous avons été conduits aussi à faire quelques essais en employant des électrodes recouvertes de charbon, nous inspirant en cela de diverses recherches²⁾ qui ont montré la possibilité d'obtenir l'acide cyanhydrique par une action purement thermique à partir du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. Les rendements réalisés avec les électrodes recouvertes de charbon et le mélange azote-hydrogène ont été du même ordre qu'en traitant les mélanges azote-oxyde de carbone-hydrogène.

Il découle donc de ces résultats que le carbone ou les radicaux hydrocarbonés libérés par la décharge à partir des hydrocarbures sont les plus aptes à la formation de l'acide cyanhydrique.

Accessoirement, nous avons déterminé les quantités d'ammoniac produites par l'arc à côté de l'acide cyanhydrique et nous avons pu confirmer la constatation faite précédemment³⁾, selon laquelle l'utilisation des fréquences élevées associée à la circulation du mélange gazeux en dépression est également très favorable à la synthèse de l'ammoniac; les quantités de ce corps formées en basse fréquence et à pression ordinaire sont en effet extrêmement faibles.

RÉSULTATS.

Les mesures ont été faites en se servant des appareils et des procédés de travail qui ont été décrits dans les communications antérieures. L'oxyde de carbone, préparé par la réaction de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde formique, a été emmagasiné avec l'hydrogène et l'azote en proportions voulues dans un gazomètre, d'où il a été dirigé dans le tube-laboratoire. Les analyses de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac ont été faites selon les méthodes déjà exposées⁴⁾; nous renvoyons également aux publications précédentes pour ce qui touche aux mesures de grandeurs électriques.

Nous extrayons de nos mesures un certain nombre de résultats, que nous groupons en tableaux et numérotons de manière à mettre en évidence l'influence du facteur considéré.

¹⁾ *Briner, Desbaillets et Paillard, loc. cit.*

²⁾ Notamment celles de *von Wartenberg, Z. anorg. Ch., 52, 308 (1907).*

³⁾ *Briner et Desbaillets, Helv. 21, 478 (1938).*

⁴⁾ *Briner, Desbaillets et Paillard, loc. cit.*

Les essais ont porté sur plusieurs mélanges gazeux, mais principalement sur le mélange (mélange a) répondant à la composition: CO 53 %, N₂ 31 %, H 16 %. C'est ce mélange qui avait donné les meilleurs résultats dans les essais¹⁾ de synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de la décharge sous forme d'étincelles.

Dans les tableaux, les colonnes se rapportent successivement: au numéro de classement; à la pression (*H*) en mm. de mercure à laquelle les gaz circulent dans le tube-laboratoire; à l'écartement (*d*) en mm. entre les électrodes; à l'intensité (*I*) en milliampères du courant; à la tension (*V*) en volts aux électrodes; à la fréquence (*f*) en cycles/seconde; à la puissance (*P*) en watts; à l'énergie (*W*) en watts/heure, consommée pour la production de la quantité (*Q*) d'acide cyanhydrique en milligrammes; au rendement énergétique (*Rdt*) en grammes d'acide cyanhydrique au kwh. Le débit commun à tous ces essais, sauf indication contraire, a été de 10 à 12 litres (pression et température ordinaires) à l'heure.

Tableau I.
Mélange a.

N°	<i>H</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>V</i>	<i>f</i>	<i>P</i>	<i>W</i>	<i>Q</i>	<i>Rdt</i>
1	45	5	75	78	10 ⁷	1,76	1,46	19,9	13,6
2	45	„	73	78	„	1,71	1,43	19,4	13,6
3	200	„	70	89	„	1,92	1,60	22,9	14,3
4	730	„	70	119	„	2,84	2,36	15,1	6,4
5	730	„	70	122	„	2,92	2,44	14,2	5,7
6	45	„	110	99	„	3,28	2,74	44,8	16,4
7	45	20	75	99	„	2,24	1,87	22,6	12,1
8	170	„	72	147	„	3,10	2,59	31,0	12,0
9	150	„	70	119	„	2,53	2,10	28,0	13,3
10	150	„	70	119	„	2,53	2,10	27,2	12,9
11	200	„	70	134	„	2,92	2,33	31,8	13,1
12	250	„	70	142	„	3,13	2,61	29,7	11,4

Comme on le voit, dans tous ces essais effectués en haute fréquence, la dépression a agi favorablement sur le rendement. Aux faibles écartements des électrodes, en passant de la pression ordinaire à la pression de 45 mm., le rendement a doublé. L'accroissement de la pression se fait surtout sentir d'une manière défavorable au-dessus de 200 à 250 mm.

L'effet très favorable de la haute fréquence apparaît dans la comparaison des rendements obtenus dans les mêmes conditions. A basse fréquence, ces rendements sont en général au moins 10 fois plus faibles qu'en haute fréquence. La dépression agit de même dans le sens d'une augmentation du rendement; par exemple, dans l'essai

¹⁾ Gruszkiewicz, loc. cit.

20, fait à la pression 730, le rendement est 7 fois plus faible que dans l'essai 19 fait à la pression 100.

Tableau II.
Mélange a.

N ^o	H	d	I	V	f	P	W	Q	Rdt
13	45	20	70	550	50	38,5	35,0	42,7	1,2
14	70	..	72	520	..	37,4	31,2	48,6	1,6
15	100	..	72	600	..	43,2	36,0	53,4	1,5
16	140	..	69	700	..	48,3	42,0	52,9	1,3
17	185	..	75	750	..	56,2	46,8	35,4	0,76
18	200	..	70	800	..	56,0	46,6	31,5	0,68
19	100	5	70	400	..	28,0	23,4	36,1	1,55
20	730	..	70	800	..	56,0	56,0	11,6	0,21

Dans ces séries, quelques mesures ont été faites à des intensités et à des débits plus forts, ce qui a contribué à améliorer un peu les rendements; comparer, par exemple, l'essai 6 comportant un rendement de 16,4, pour une intensité 110, à l'essai 1, rendement 13,6 pour une intensité 75.

Plusieurs essais ont porté sur des mélanges de composition différente, notamment avec excès d'hydrogène ou excès d'azote, alors que le mélange dont il a été question jusqu'à présent comportait un excès d'oxyde de carbone. Nous avons constaté que les variations de composition n'influent que relativement peu sur le rendement. On a noté cependant une certaine diminution du rendement en basse fréquence pour les mélanges les moins riches en oxyde de carbone. Mais les différences sont beaucoup moins accusées que celles enregistrées par *Gruszkiewicz*¹⁾ dans ses recherches faites avec les décharges sous forme d'étincelles.

Quelques essais comparatifs ont été opérés avec des électrodes recouvertes ou non de carbone. Le recouvrement est obtenu en faisant jaillir préalablement l'arc dans un mélange riche en méthane.

Il a été reconnu que le recouvrement des électrodes avec du charbon favorisait la production de l'acide cyanhydrique. C'est ainsi que l'on a atteint un rendement de 18,8 gr. d'acide cyanhydrique au kwh., alors que, dans les mêmes conditions, avec des électrodes sans recouvrement, le rendement a été seulement de 14,2. La participation du carbone recouvrant l'électrode à la formation de l'acide cyanhydrique s'est manifestée d'une manière très nette dans quelques essais effectués sur des mélanges azote-hydrogène sans oxyde de carbone. En haute fréquence, un rendement de 17,7 gr. d'acide

¹⁾ loc. cit.

cyanhydrique au kwh a été atteint dans ces conditions. Ce résultat ne doit pas étonner, car, comme nous l'avons relevé dans l'introduction, on peut obtenir de l'acide cyanhydrique par voie purement thermique à partir du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

Tableau III.

Ces mesures se rapportent à la production de l'ammoniac à côté de celle de l'acide cyanhydrique, lorsqu'on fait jaillir un arc dans les mélanges oxyde de carbone-azote-hydrogène. Le mélange étudié avait la composition hydrogène 42 %, azote 31 %, oxyde de carbone 27 %. Dans ce tableau, *Q* représente en milligrammes la quantité d'ammoniac formée et *Rdt* le rendement énergétique en gr. d'ammoniac au kwh.

N°	<i>H</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>V</i>	<i>f</i>	<i>P</i>	<i>W</i>	<i>Q</i>	<i>Rdt</i>
1	45	20	77	96	10 ⁷	2,22	2,22	11,4	5,05
2	45	5	70	76	„	1,6	1,46	7,14	4,90
3	730	5	70	133	„	3,18	2,90	2,04	0,70
4	45	20	80	500	50	44,0	36,4	20,1	0,55
5	45	5	71	350	„	24,8	22,6	21,0	0,93
6	730	5	69	1100	„	75,9	69,0	0	0
7	730	5	70	1100	„	77,0	70,0	0	0

Ces résultats mettent en relief l'effet particulièrement favorable exercé sur la production de l'ammoniac par les hautes fréquences de l'arc associées à la dépression du mélange gazeux. Cette constatation avait déjà été relevée dans un mémoire précédent¹⁾. L'effet est particulièrement marqué dans les conditions de nos mesures puisque, en basse fréquence et à la pression ordinaire, les quantités d'ammoniac observées n'ont pu être dosées en raison de leurs petitesse.

Au point de vue de l'efficacité de la fixation de l'azote par l'arc jaillissant dans un mélange destiné à la synthèse de l'acide cyanhydrique, il convient, pour l'apprécier dans sa totalité, d'ajouter l'azote fixé sous forme d'ammoniac à l'azote fixé sous forme d'acide cyanhydrique.

RÉSUMÉ.

Les rendements énergétiques de production de l'acide cyanhydrique par l'arc en haute et en basse fréquences jaillissant dans les mélanges oxyde de carbone-hydrogène-azote ou entre électrodes recouvertes de charbon dans des mélanges hydrogène-azote, sont beaucoup plus faibles que dans les mélanges contenant des hydrocarbures.

¹⁾ *Briner et Desbaillets*, loc. cit.

Le carbone ou les radicaux hydrocarbonés, libérés par l'action de l'arc sur les hydrocarbures, sont donc beaucoup plus aptes à former de l'acide cyanhydrique.

Pour la production de l'acide cyanhydrique, on a enregistré une action très favorable en associant la haute fréquence de l'arc à la dépression des gaz; il en a été de même pour l'ammoniac produit à côté de l'acide cyanhydrique.

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

Genève, juin 1940.

102. Über Steroide und Sexualhormone.

(63. Mitteilung¹).

Versuche zur Synthese von Oestrogenen unter Anwendung von α, β -Diacetyl-äthylen

von M. W. Goldberg und P. Müller.

(29. VI. 40.)

Vor einiger Zeit haben wir beobachtet, dass sich α, β -Diacetyl-äthylen (III) an Dimethyl-butadien anlagern lässt²). Man erhält das 1,2-Diacetyl-4,5-dimethyl-cyclohexen-(4), das als 1,4-Diketon leicht zum 3,5,6-Trimethyl-4,5,8,9-tetrahydro-indon-(1) cyclisiert werden kann. Die Anwendbarkeit des Diacetyl-äthylens für Diensynthesen und die Möglichkeit der Umwandlung der auf diese Weise erhältlichen 1,4-Diketone in Cyclopentenon-Abkömmlinge veranlasste uns, zu versuchen, auch Keto-cyclopenteno-phenanthren-Derivate unter Benützung von Diacetyl-äthylen herzustellen.

Als Ausgangsstoff für unsere Versuche diente 1-Äthynyl-6-methoxy-3,4-dihydro-naphtalin (I), das durch Umsetzung von 6-Methoxy-tetralon-(1) mit Acetylen-magnesium-bromid, unter Benützung der Angaben von *Elisabeth Dane* und Mitarbeitern³) hergestellt wurde. Es wird dabei primär der entsprechende tertiäre Acetylen-alkohol gebildet, der aber leicht Wasser abspaltet und in das Dihydro-naphtalin-Derivat I übergeht. Im Gegensatz zu den Erfahrungen von *Dane* und Mitarbeitern waren die von uns hergestellten Präparate des 1-Äthynyl-6-methoxy-3,4-dihydro-naphtalins nach der Destillation im Hochvakuum sofort analysenrein; die Wasserabspal-

¹) 62. Mitt. Helv. **23**, 513 (1940).

²) Helv. **21**, 1699 (1938).

³) *E. Dane, O. Höss, A. W. Bindsich und J. Schmitt*, A. **532**, 39 (1937).