

**131. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques XXX. Note sur la production de l'acétylène et d'autres hydrocarbures au moyen de l'arc continu et alternatif (haute et basse fréquence), jaillissant entre des électrodes de carbone dans une atmosphère d'hydrogène**

par J.-J. Kündig et E. Briner.

(1. IX. 42.)

La synthèse des hydrocarbures à partir de leurs éléments a fait l'objet de nombreux travaux, dont les résultats sont mentionnés dans les ouvrages généraux.

Des recherches particulièrement soignées, notamment celles de *Bone* et *Coward*<sup>1)</sup>, de *Pring* et *Fairlie*<sup>2)</sup>, d'*Ipatiew*<sup>3)</sup>, de *Coward* et *Wilson*<sup>4)</sup>, ont démontré que le méthane se forme en proportions plus ou moins fortes à partir des éléments par l'action de la température seule (au-dessus de 500°) et que cette formation est favorisée par la compression. Au sujet de l'acétylène, dont la production exige des températures plus élevées, il faut citer les calculs de *von Wartenberg*<sup>5)</sup>, basés sur le théorème de *Nernst*; d'après la formule à laquelle il parvient, *von Wartenberg* conclut que, à la température de 3500°, la concentration d'équilibre de l'acétylène atteindrait 95%. Mais il faut remarquer qu'en tenant compte de la dissociation de l'hydrogène, qui devient de plus en plus marquée avec l'accroissement de température, la concentration de l'acétylène doit passer, comme celle de tous les composés dits endothermiques, par un maximum<sup>6)</sup>, bien inférieur à la valeur indiquée par *von Wartenberg*.

Pour la synthèse des hydrocarbures, plusieurs auteurs ont eu recours aux décharges électriques, spécialement à l'arc électrique. C'est ainsi que *Berthelot*<sup>7)</sup>, *Lepsius*<sup>8)</sup>, *Bone* et *Jordan*<sup>9)</sup>, établissent la production de l'acétylène sous l'effet de l'arc jaillissant entre des électrodes de carbone dans une atmosphère d'hydrogène. Le travail le plus récent sur le sujet est dû à *Franz Fischer* et *Pichler*<sup>10)</sup>; ces expérimentateurs emploient l'arc continu sous une tension de 110 volts et des intensités de 2 à 6 ampères; en refroidissant avec un courant d'eau, ils obtiennent des mélanges renfermant quelques % d'acétylène à côté d'autres hydrocarbures; mais en recourant à l'air liquide comme agent de réfrigération, les hydrocarbures, notamment l'acétylène, se condensent intégralement au fur et à mesure de leur formation, et ils constatent que l'hydrogène se trouve à peu près intégralement fixé. Cependant, pour l'acétylène, ce résultat ne signifie pas que l'équilibre correspond à une transformation totale, car, par la condensation, l'acétylène échappe à la rétrogradation, et de plus, par son élimination il déplace l'équilibre constamment en sa faveur. Toutefois, malgré ces circonstances très favorables, les rendements énergétiques atteints, sur lesquels les auteurs ne donnent pas d'indications, paraissent très faibles. En effet, en les calculant sur la base des nombres de cm<sup>3</sup> d'acétylène produit, tels que les auteurs

<sup>1)</sup> Soc. **93**, 1137 (1908).

<sup>2)</sup> Soc. **99**, 1796 (1911); id. **101**, 91 (1912).

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **87**, 449 (1913). <sup>4)</sup> Soc. **115**, 1380 (1919).

<sup>5)</sup> Z. anorg. Ch. **52**, 299 (1907).

<sup>6)</sup> *E. Briner*, J. Chim. phys. **12**, 109 (1914); *E. Briner* et *B. Susz*, Helv. **14**, 594 (1931) et **18**, 1468 (1935).

<sup>7)</sup> Ann. chim. et phys. [3] **67**, 67 (1863).

<sup>8)</sup> B. **23**, 1633 (1890). <sup>9)</sup> Soc. **71**, 42 (1897).

<sup>10)</sup> Brennstoff-Chem. **19**, 377 (1938).

les déduisent de la vitesse de chute de la pression, on obtient des valeurs inférieures à  $\frac{1}{2}$  gr. d'acétylène au kwh.

D'après toutes les données<sup>1)</sup> recueillies jusqu'à présent, on voit que, en se servant de l'arc pour la synthèse de l'acétylène à partir des éléments, les rendements enregistrés sont bien inférieurs à ceux qui sont réalisés par d'autres procédés. En préparant l'acétylène à partir du carbure de calcium, ce qui est la voie ordinaire, les rendements énergétiques sont de l'ordre de 80 à 90 gr. d'acétylène au kwh. et, en produisant ce corps par action de l'arc à haute fréquence sur le méthane<sup>2)</sup>, on obtient des rendements énergétiques encore plus élevés (supérieurs à 100 gr. au kwh.).

Ayant constaté, dans les recherches précédentes, des améliorations considérables de rendement en utilisant l'arc à haute fréquence pour différentes synthèses, notamment celles de l'oxyde d'azote, de l'ammoniac, de l'acide cyanhydrique et de l'acétylène à partir du méthane, nous avons jugé intéressant d'examiner si cette méthode de travail permettait aussi d'augmenter les rendements de la synthèse des hydrocarbures à partir de leurs éléments.

Dans nos essais, nous avons utilisé, comme matériel d'électrode, soit du charbon de cornue, soit du graphite *Acheson*, et avons opéré avec des arcs continus, alternatifs basse fréquence (50 cycles/seconde) et alternatifs haute fréquence ( $10^7$  cycles/seconde). Nous avons surtout fait porter les analyses sur l'acétylène produit, qui est le corps le plus intéressant du point de vue technique.

Comme résultat essentiel, nous avons constaté que l'arc à haute fréquence, dans les conditions (faible intensité) où il s'est montré efficace dans les autres synthèses dont il a été question plus haut, ne produit l'acétylène qu'à des rendements énergétiques minimes; tout au plus  $\frac{1}{2}$  gr. au kwh. Il faut toutefois remarquer qu'ici l'arc agit sur le système hétérogène carbone-hydrogène et non sur un système homogène gazeux, comme dans les synthèses précédemment étudiées.

Le facteur qui, dans nos mesures, s'est avéré favorable, est avant tout une intensité du courant relativement élevée. C'est en effet à des intensités de l'arc supérieures à 1 ampère, soit en continu, soit en alternatif, que nous avons pu enregistrer des rendements de l'ordre de quelques gr. d'acétylène au kwh. Comme on peut le conclure de ces observations, dans la formation de l'acétylène à partir des éléments, les actions thermiques jouent un rôle prépondérant, alors que, dans les synthèses citées plus haut, qui sont favorisées par les faibles intensités et les hautes fréquences, les actions électroniques interviennent d'une façon beaucoup plus marquée.

<sup>1)</sup> Quant à la bibliographie du sujet, il y a lieu de mentionner ici quelques brevets ayant trait à la production de l'acétylène à partir de ses éléments par l'action de l'arc, notamment *F. Gros*, brev. franç. 573 682; *General Carbonalpha Co.*, brev. franç. 641 520; *Brading*, A.P. 1 797 400.

<sup>2)</sup> *E. Briner, J. Desbaillets et J.-P. Jacob*, *Helv.* **21**, 1570 (1938).

D'après ces résultats et ceux qui ont été enregistrés par d'autres expérimentateurs, le procédé de fabrication de l'acétylène par synthèse directe à partir des éléments au moyen de l'arc ne paraît donc pas présenter un grand intérêt technique.

### Partie expérimentale.

Le procédé employé consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux électrodes de carbone, disposées dans un four parcouru par un courant d'hydrogène. Le dispositif en général est à peu de chose près celui qui a été utilisé dans des recherches précédentes<sup>1)</sup>, auxquelles nous renvoyons pour les descriptions. A la sortie du four, l'hydrogène, contenant des proportions plus ou moins fortes d'hydrocarbures, est conduit à la trompe par une canalisation comportant une dérivation pour le prélèvement et le dosage des gaz. Dans certains de nos essais, les gaz sortant du four circulent dans un tube plongé dans l'oxygène ou dans l'air liquide, de façon à condenser pratiquement la totalité des hydrocarbures produits. L'analyse est faite ensuite sur ces hydrocarbures, après leur évaporation, ce qui donne des résultats plus précis que la méthode indiquée plus haut. Quant à l'analyse, nous avons utilisé, pour l'acétylène, le réactif de *Lebeau-Damiens*, qui consiste en une solution d'iodo-mercurate de potassium préparée comme on l'a indiqué dans un mémoire antérieur; les autres hydrocarbures ont été mesurés et comptés en méthane en faisant exploser les gaz dans une pipette appropriée; on détermine ensuite la quantité de gaz carbonique par absorption, ce qui donne les hydrocarbures totaux, dont on déduit la quantité d'acétylène trouvée.

En ce qui concerne le courant: nous avons utilisé le courant continu fourni par une dynamo; le courant alternatif 50 cycles/seconde provient du réseau à basse tension; il est porté à la tension nécessaire au moyen de transformateurs appropriés; le courant alternatif haute fréquence (10<sup>7</sup> cycles/seconde) est produit par un oscillateur décrit dans les mémoires précédents.

Pour ce qui touche aux mesures électriques, on se reportera aux mémoires précédents, où les méthodes utilisées ont fait l'objet d'une description détaillée. Le facteur de puissance  $\cos \varphi$  est très légèrement inférieur à l'unité en basse fréquence; en haute fréquence, il est voisin de 0,6.

On trouvera dans les tableaux suivants les principaux résultats obtenus. Les désignations ont les significations suivantes: n<sup>o</sup>, numéro d'ordre de l'essai; D, débit de l'hydrogène en litres/heure; h, pression en mm. de mercure du gaz dans le four; électrode, nature de l'électrode; e, tension en volts de l'arc; i, intensité en ampères; P, puissance de l'arc en watts; % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, pourcentage de l'acétylène dans le gaz; Rdt, rendement de production de l'acétylène en gr. par kwh.

Tableau I.  
*Courant continu.*

n <sup>o</sup>	D	h	électrode	e	i	P	% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Rdt
1	5	730	graphite	70	6	420	1,7	0,24
2	10	260	graphite	70	6	420	2	0,55
3	10	230	graphite	75	6,5	490	2,3	0,55
4	40	150	graphite	60	6,5	390	2	2,4

Dans l'essai n<sup>o</sup> 1, on a constaté la présence de méthane dans la proportion de 2% environ.

<sup>1)</sup> Voir notamment *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, Helv. 21, 115 (1938)* et *E. Briner, J. Desbaillets et J.-P. Jacob, loc. cit.*

Comme on le voit, le rendement le meilleur est obtenu lors du passage rapide du gaz, réalisé par la mise en dépression, sur un arc relativement intense et à faible tension. Dans ces conditions, l'acétylène, formé surtout par voie thermique, échappe plus facilement à la rétrogradation.

**Tableau II.**  
*Courant alternatif, basse fréquence (50 cycles/secondes).*

n°	D	h	électrode	e	i	P	% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Rdt
1	7	730	charbon	85	3	250	3,2	1,04
2	15	730	charbon	150	3	440	2,9	1,15
3	5	730	graphite	550	0,2	108	non dosable	—
4	10	730	graphite	500	0,32	160	0,5	0,37

Cette série comprend deux essais (1 et 2) à intensité relativement élevée et à basse tension. On a utilisé, comme matériel d'électrodes, le charbon de cornue; les rendements dépassent légèrement 1 gr. au kwh. Cependant, il y a lieu de penser qu'une partie de l'acétylène formé provient des traces d'hydrocarbures encore contenus dans le charbon, ce qui n'est pas le cas pour le graphite *Acheson* qui est préparé à très haute température. Dans les deux autres essais, effectués avec les électrodes de graphite, on a opéré à faible intensité et à tension plus élevée. L'accroissement du débit se manifeste par une amélioration du rendement.

**Tableau III.**  
*Courant alternatif, haute fréquence (10<sup>7</sup> cycles/secondes).*

n°	D	h	électrode	e	i	P	% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Rdt
1	4	730	graphite	122	0,125	9	0,04	0,22
2	4	730	graphite	165	0,1	10	0,025	0,12
3	5	730	graphite	107	0,125	8	0,07	0,51
4	5	730	graphite	135	0,125	10	non dosable	—
5	5	730	charbon	136	0,125	10	0,04	0,23
6	7	110	graphite	100	0,150	8	0,02	0,23
7	7,5	110	graphite	83	0,15	7	non dosable	—*)

\*) traces de méthane décelées dans la pipette à explosion.

Dans cette série, pour être certains de ne pas laisser échapper l'acétylène, nous avons eu recours à l'oxygène liquide (essais 1—2) ou à l'air liquide (autres essais), comme agents de condensation. Même en prenant ces précautions, les quantités d'acétylène constatées sont très faibles, ce qui atteste que l'accroissement de la fréquence n'a procuré aucune amélioration sensible de rendement.

#### RÉSUMÉ.

Le but du travail a été de rechercher si l'accroissement de la fréquence améliore le rendement énergétique de production des hydrocarbures, et notamment de l'acétylène, à partir des éléments, comme cela a été le cas dans d'autres synthèses.

Les très faibles quantités d'acétylène trouvées en opérant avec l'arc en haute fréquence et faible intensité permettent de conclure

que l'accroissement de la fréquence ne procure aucune amélioration bien marquée du rendement.

Comme d'autres de nos essais l'ont mis en évidence, le facteur plus spécialement favorable dans la production de l'acétylène, à partir des éléments, au moyen de l'arc est une intensité relativement élevée, ce qui atteste que la synthèse est de caractère surtout thermique, alors que, dans les synthèses favorisées par la haute fréquence et la faible intensité, les actions électroniques jouent un rôle beaucoup plus marqué.

Laboratoires de Chimie technique, théorique,  
et d'Electrochimie de l'Université de Genève,  
Août 1942.

### 132. Über Ionenkonzentrationsgradienten und ihre biochemische Bedeutung<sup>1)</sup>

III. Mitteilung

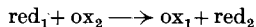
von F. Almasy.

(2. IX. 42.)

A.

In vorliegender Untersuchung wird das Diffusionsfeld oxydo-reduktiver Fermentreaktionen hauptsächlich von der thermodynamischen Seite betrachtet. Hierbei ergeben sich grundlegende Aufschlüsse über eine interessante Klasse physikalisch-chemischer Vorgänge, die eng mit dem (früher unerklärten) Phänomen der aktiven, d. h. gegen das Konzentrationsgefälle erfolgenden Diffusion zusammenhängen, und unter deren Teilnahme die freie Energie der biologischen Oxydoreduktionen zur Leistung verschiedener für lebende Organismen charakteristischer Arten von Nutzarbeit verwertet wird.

In den vorangehenden Mitteilungen [I. Mitt.<sup>2)</sup>, S. 1030—1033; II. Mitt.<sup>3)</sup>, Abschnitt B] wurde gezeigt, dass der fermentative Umsatz zweier Redoxsysteme im allgemeinen unter Bindung oder Freisetzung von H<sup>+</sup>-Ionen erfolgt, indem sich beim Ablauf der Fermentreaktion:



bei festgehaltenem  $p_{\text{H}}$  für je  $dn$  Mol Umsatz der vier Reaktionspartner entweder ein Defizit oder ein Überschuss von  $dn(\bar{A}^{\text{F}} - \bar{A}^{\text{F}}) = -dn \cdot B_{\text{H}}$  Faraday negativer elektrischer Ladung ergeben würde, so dass zur Erhaltung der Elektroneutralität die zwei in die Reaktion eingehenden Partner,  $\text{red}_1$  und  $\text{ox}_2$ ,  $dn \cdot B_{\text{H}}$  Mol Wasserstoffionen abspalten ( $B_{\text{H}} > 0$ ) oder binden ( $B_{\text{H}} < 0$ ).

<sup>1)</sup> Die Mitteilungen dieser Folge werden mit Unterstützung der *Jubiläumsspende für die Universität Zürich* veröffentlicht, wofür ich dem Stiftungsrat verbindlichst danke.

<sup>2)</sup> Helv. **24**, 1025 (1941).

<sup>3)</sup> Helv. **24**, 1480 (1941).