

Diese zeigten im Gemisch mit IIb keine Schmelzpunktserniedrigung. $[\alpha]_D^{20} = -22,5^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,99$). Die eingengten Mutterlaugen lieferten eine Substanz, deren UV.-Absorptionsspektrum sich als wenig charakteristisch erwies. Die Mutterlaugen wurden dann eingedampft, verseift und acetyliert. Das Acetat Va krystallisierten wir dann mehrmals aus Aceton-Methanol um. Kleine Prismen vom Smp. 106—108°.

$C_{28}H_{44}O_2$ Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,55 H 11,01%

$[\alpha]_D^{20} = -50,7^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,75$)

$\epsilon_{239} = 6.950$ (vgl. Fig. 2)

Herrn Prof. *M. Reggiani*, wissenschaftlichem Konsulenten der *Soc. An., Farmaceutici Italia*“, danken wir für seine wertvolle Hilfe beim spektrographischen Teil dieser Arbeit bestens.

Die Analysen und die Aufnahmen der UV.-Absorptionsspektren wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter Leitung von Dr. *F. Canal* ausgeführt.

Riassunto.

Viene descritta la sintesi di una nuova provitamina D, il $\Delta^{5,7}$ -Norcolestadien-3 β -ol, a partire da una sterina con catena laterale rettilinea e satura. È stato pure isolato e caratterizzato un isomero della nuova provitamina, il $\Delta^{4,6}$ -Norcolestadien-3 β -olo presente nelle acque madri.

Laboratori Scientifici della *Soc. An., Farmaceutici Italia*“,
Milano, Sezione Chimica.

271. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques XXXIII. Contribution à l'étude de la décharge sous forme d'effluve. Détermination calorimétrique de la puissance consommée dans un effluveur

par V. Spreter et E. Briner.

(3 IX 49)

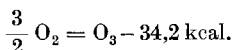
Plusieurs articles publiés sous le titre général indiqué ci-dessus — nous en signalerons quelques-uns au cours de cette étude — ont trait à l'action chimique de l'effluve électrique; ces derniers se rapportent à la synthèse de l'ozone.

Dans ce mémoire et les suivants, nous nous proposons de reprendre l'étude de l'effluve électrique, en approfondissant un peu plus qu'on ne l'a fait jusqu'ici, un certain nombre de questions encore insuffisamment éclaircies.

Le point qui retiendra plus spécialement notre attention dans ce premier article est la mesure de la puissance réellement consommée dans l'effluve; il revêt une importance à la fois théorique et pratique

pour le cas général des transformations chimiques engendrées par les décharges électriques. Du point de vue pratique, sa connaissance permet d'établir notamment le rendement énergétique industriel de production d'un corps au moyen de l'effluve, soit, par exemple, la quantité du corps que l'on peut obtenir par kilowatt-heure (kWh).

D'autre part, cette donnée expérimentale pourra être rapportée à un rendement théorique, calculé d'après l'énergie théoriquement nécessaire à la transformation chimique envisagée. Un premier mode de calcul consiste à prendre comme base la chaleur de la réaction résultante correspondant à cette transformation; ainsi, selon l'équation thermochimique



la transformation de l'oxygène en ozone exigera théoriquement:

$$\frac{34,2 \cdot 1000}{860 \cdot 48} = 0,83 \text{ kWh par kg d'O}_3 \text{ et 1 kWh fournira } \frac{860 \cdot 48}{34,2 \cdot 1000} = 1,2 \text{ kg d'O}_3$$

Un tel calcul n'a évidemment de sens que si la réaction résultante est endothermique. Pour le cas, par exemple, de la fixation de l'azote sous forme d'ammoniac, réalisée au moyen de l'arc ou de l'effluve, la réaction résultante $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$ est exothermique, et théoriquement la réaction, d'après ce mode de calcul, ne nécessiterait pas de consommation d'énergie.

Mais, comme on l'a remarqué à maintes reprises dans des publications antérieures¹⁾, un rendement énergétique théorique relatif aux transformations chimiques opérées par les décharges électriques doit être établi, non pas d'après les réactions chimiques résultantes, mais en prenant en considération les processus initiaux qui sont endothermiques, déclenchés par les décharges. Nous aurons d'ailleurs à revenir sur ce point dans un prochain mémoire.

Rappelons aussi qu'en soumettant un gaz ou un mélange de gaz aux décharges électriques (arc, étincelle ou effluve) les actions chimiques produites — elles sont d'ordre thermique, électronique et photochimique — s'exercent simultanément dans les deux sens opposés, soit, d'une part, de la formation et, d'autre part, de la destruction des corps que l'on veut obtenir. Ainsi, en faisant repasser suffisamment longtemps les gaz dans la chambre à réactions, on tendra vers un état de régime, réalisé lorsque les vitesses de formation

¹⁾ Voir en particulier sur ce sujet les vues exposées dans les conclusions d'un travail d'ensemble (*E. Briner*, Arch. Sc. Phys. et Nat. **23**, 25 et 79 (1941)) consacré aux synthèses chimiques réalisées au moyen des décharges électriques. Cette manière de voir a permis d'interpréter la production par les décharges — dans des conditions semblables et avec des rendements énergétiques, rapportés à l'azote fixé, assez voisins — de corps de formation endothermique tels que NO, ou exothermique, tels que NH₃, à partir des molécules d'éléments (respectivement N₂ et O₂ ou N₂ et H₂); les «actes initiaux»: activations ou dissociations des molécules en atomes, à l'état normal ou activé, et phénomènes d'ionisation sont tous fortement endothermiques.

s'égalèrent aux vitesses de destruction. A ce moment, le rendement énergétique s'annulera. Cet état de régime dépend naturellement de toute une série de conditions, débit de circulation du gaz, pression du gaz, réfrigération plus ou moins intense de la chambre à réactions, agencement de celle-ci, etc.

Il y a lieu de rappeler tout d'abord quelques-uns des caractères particuliers à l'effluve et aux appareils — les efflueurs — auxquels on a recours pour opérer diverses transformations chimiques.

Alors que les décharges sous forme d'arc ou d'étincelle jaillissent dans le gaz entre des électrodes en matière bonne conductrice, la décharge sous forme d'effluve jaillit entre deux surfaces isolantes solides (effluveur à deux diélectriques) ou entre une surface conductrice et une surface isolante (effluveur à un diélectrique). De ce fait, la décharge se trouve beaucoup plus étalée. Le courant est amené par des armatures conductrices appliquées extérieurement sur le diélectrique. On réalise ainsi, avec le gaz interposé, un système de capacités en série (2 pour l'effluveur à un diélectrique et 3 pour l'effluveur à deux diélectriques) qui peut être traversé par un courant alternatif¹⁾.

Dans ces conditions, si la tension appliquée est suffisante, le gaz sera traversé par l'effluve qui se présente sous l'aspect d'une foule de petites étincelles disséminées dans le gaz et y produisant une faible luminosité — surtout visible dans l'obscurité — en même temps qu'un bruissement caractéristique.

Le fonctionnement d'un effluveur comporte deux régimes suivant que la tension appliquée est inférieure ou supérieure à une valeur dite *tension critique*²⁾, *potentiel minimum*³⁾ ou simplement *seuil*. Dans le premier cas le gaz se comporte comme un diélectrique à peu près parfait. Ainsi, l'effluveur à un diélectrique solide réalise un système de deux capacités en série et l'effluveur à deux diélectriques solides, un système de trois capacités en série. Si, par exemple, dans un effluveur à deux diélectriques solides, ceux-ci sont constitués par des lames de verre, la capacité du condensateur représentant l'ensemble sera donné par la formule:

$$\frac{1}{C_{\text{tot.}}} = \frac{1}{C_{\text{verre}}} + \frac{1}{C_{\text{gaz}}} + \frac{1}{C_{\text{verre}}}$$

Les capacités C_{verre} et C_{gaz} peuvent être calculées par les relations bien connues les reliant à la surface, à l'épaisseur et à la constante diélectrique; la constante diélectrique du gaz est, dans les conditions normales, voisine de l'unité.

L'intensité du courant traversant l'effluveur est donnée par la formule

$$I = E \cdot \omega \cdot C_{\text{tot.}}$$

dans laquelle I désigne l'intensité, E la tension aux bornes, ω la pulsation et $C_{\text{tot.}}$ la capacité (pour un courant à 50 périodes, $\omega = 2 \pi \cdot 50 = 314$).

Ainsi I croît linéairement avec la tension E , de sorte que la capacité reste à peu près constante quelles que soient la tension et la nature du gaz. Quant à l'énergie consommée dans l'effluveur, elle est à peu près nulle, car dans un condensateur parfait la tension est en retard de $\frac{1}{4}$ de période sur l'intensité du courant, lequel est de ce fait entièrement dévatté. La puissance consommée est donnée par l'expression:

$$W = E \cdot I \cdot k$$

où k est le coefficient de puissance. Si le courant est rigoureusement sinusoïdal, k a la signification d'un cos de l'angle de déphasage. Nous avons pu vérifier en effet que dans le cas d'un effluveur avec diélectrique de verre, l'angle de déphasage n'excède pas quelques

¹⁾ Dans la partie expérimentale, on trouvera des figures représentant les types d'effluveur tubulaire utilisés (à 1 et 2 diélectriques). Le mémoire suivant se rapportera plus spécialement aux efflueurs du type plan.

²⁾ *A. Chassy*, C. r. **149**, 30 (1909).

³⁾ *Riesenfeld*, Z. El. Ch. **17**, 725 (1911).

degrés. Cette faible consommation est due aux pertes diélectriques dans les diélectriques solides et dans le gaz. Ces pertes sont pour ainsi dire négligeables tout au moins aux basses fréquences.

Si maintenant la tension appliquée dépasse le seuil, la décharge sous forme d'effluve se produit avec les manifestations lumineuses et sonores rappelées plus haut.

A partir de ce moment, *I* augmente brusquement, car le gaz est rendu conducteur par l'ionisation; celle-ci résultant de la formation d'ions par chocs, contre les molécules du gaz, des électrons produits et accélérés par le champ suffisamment intense créé dans le gaz.

Dès lors, du fait de ces actions électroniques, interviennent des effets thermiques, chimiques et lumineux, lesquels consomment de l'énergie. Dans un autre mémoire, nous reviendrons plus en détail sur le mécanisme des effets chimiques dus à l'effluve.

Dans ces conditions, il est clair que la couche gazeuse ne constitue plus une capacité pure; c'est une «capacité complexe»; il faut la considérer comme une capacité simple associée à un éclateur disposé en parallèle. Il en résulte que le courant circulant comporte une composante wattée et que le facteur de puissance n'est plus voisin de 0, mais possède une certaine valeur, dépendant d'ailleurs de la nature du gaz, de la tension et des caractéristiques de l'appareil¹).

On peut même envisager un cas extrême, celui dans lequel le gaz, par suite d'une ionisation très élevée, se comporte comme un conducteur parfait comme cela est réalisé lorsqu'on remplace le gaz par du mercure. Tous ces phénomènes se manifestent d'une manière particulièrement nette dans les courbes représentant *I* et *E* en fonction du temps, telles qu'on les obtient à l'aide de l'oscillographe cathodique. Dans un prochain mémoire, nous indiquerons d'ailleurs les résultats de nos recherches dans cette direction.

Dans le présent mémoire, nous étudions plus spécialement ce qui a trait à l'énergie consommée dans un effluveur lorsque le gaz qu'il renferme est le siège d'une réaction chimique. La question qui s'est posée est la suivante: jusqu'à quel point l'énergie consommée dans l'effluveur — énergie qui est en rapport avec le facteur de puissance — est-elle liée au travail chimique accompli, tel qu'il résulte des analyses faites sur le gaz à sa sortie de l'effluveur, mettant en évidence les transformations chimiques qu'il a subies.

Pour mesurer l'énergie consommée dans un effluveur, deux méthodes ont été utilisées.

1^o Une méthode purement électrique, celle dite des trois ampères-mètres, préconisée par *von Wartenberg* et *Treppenhauer*²) employée aussi dans ce laboratoire³). Elle consiste à déterminer le facteur de puissance assimilé au cos de l'angle de déphasage. De ce fait, elle n'est applicable en toute rigueur que si le courant circulant dans l'effluveur est strictement sinusoïdal. Or ce n'est pas le cas pour le courant dans l'effluveur lorsque l'effluve jaillit; de plus, au courant répondant à la fréquence du réseau d'alimentation se superposent des courants

¹) Comme on l'a fait remarquer dans un article précédent (*E. Briner, H. Höfer et J. J. Kundig, Helv. 30, 1005 (1947)*), le travail accompli lors du passage d'une décharge ne correspond pas à un facteur de puissance représenté par le cos d'un angle de déphasage.

²) *von Wartenberg et Treppenhauer, Z. El. Ch. 31, 633 (1925)*.

³) *E. Briner et B. Susz, Helv. 13, 678 (1930)* et thèse *B. Susz, Genève (1929)*; *E. Briner et D. Monnier, Helv. 24, 844 (1941)* et *D. Monnier, thèse, Genève (1932)*; *E. Briner et B. Bever, Helv. 25, 900 (1942)* et *B. Bever, thèse, Genève (1934)*.

de fréquences plus élevées, qui ne peuvent être mesurés avec tous les types d'ampèremètre.

2^o Une méthode calorimétrique employée par divers auteurs et dans ce laboratoire¹⁾. Elle consiste à immerger l'effluveur en fonctionnement dans un vase calorimétrique (Dewar) rempli d'un liquide isolant. Si l'on tient compte de la chaleur correspondant aux transformations chimiques subies par le gaz, après son passage dans l'effluveur, l'échauffement du liquide calorimétrique est une mesure directe de l'énergie consommée dans l'effluveur. En effet, tous les travaux de nature électrique, chimique ou lumineuse se retrouvent finalement sous forme thermique.

Cette méthode ne comporte pas les causes d'erreurs de la méthode électrique, cependant au point de vue de l'utilisation de celle-ci des contrôles effectués dans le cas de l'effluveur à deux diélectriques ont montré que les deux méthodes conduisent à des valeurs assez rapprochées²⁾.

Mais, comme on le verra à la description qui en est faite dans la partie expérimentale, la méthode calorimétrique, pour être suffisamment exacte, exige de nombreuses précautions. Nous avons utilisé le plus souvent un effluveur à deux diélectriques, mais avons eu recours également à un effluveur à un seul diélectrique.

L'énergie consommée dans l'effluveur étant fournie par les déterminations calorimétriques, la valeur du facteur de puissance k se déduit, par la relation rappelée plus haut, des mesures de la tension et de l'intensité faites au moyen des dispositifs indiqués dans la partie expérimentale.

Les gaz étudiés par cette méthode ont été les suivants: A, H₂, O₂, CO₂, N₂, NH₃ et Cl₂. Pour ces gaz, nous avons déterminé le seuil dont la valeur pour chacun d'eux croît dans l'ordre où ces gaz viennent d'être énumérés. Quelques essais ont porté sur le chlore, pour lequel le seuil est particulièrement élevé, au point que sa valeur est supérieure à la tension que pouvait fournir le transformateur H.T. dont nous disposions. Cette classification est en accord avec celle donnée par *Riesenfeld*³⁾ exception faite pour NH₃; cette divergence est peut-être imputable à la difficulté qu'il y a d'obtenir ce gaz rigoureusement anhydre.

La lumière émise est également caractéristique du gaz; lorsque l'effluve jaillit, A s'illumine en blanc-bleuté (très lumineux), H₂ en blanc-laiteux (très pâle), O₂ et CO₂ en bleu, N₂ en violet (intense) et NH₃ en jaune-verdâtre.

¹⁾ *B. Susz* et *E. Briner* et *B. Susz*, loc. cit.; *D. Monnier* et *E. Briner* et *D. Monnier*, loc. cit.; *B. Bever* et *E. Briner* et *B. Bever*, loc. cit. Nous verrons d'ailleurs dans un prochain mémoire, par les résultats des mesures oscillographiques, que les courants entrant en ligne de compte dans l'effluve ne sont pas d'une fréquence élevée.

²⁾ Voir note 3, p. 2047.

³⁾ *Riesenfeld*, loc. cit.

Au cours d'une série d'essais, nous avons mesuré pour chaque gaz la valeur de I pour des tensions croissantes. On obtient ainsi des courbes E/I tout à fait caractéristiques du gaz. Dans le mémoire suivant, on trouvera un graphique représentant ces courbes telles qu'elles ont été obtenues avec un effluveur plan.

On sait que des traces d'impureté dans un gaz modifient souvent profondément son comportement dans l'effluveur au point de vue de la tension et de l'intensité. Cet effet est particulièrement sensible aux faibles pressions. L'action du chlore est très marquée à cet égard par le fort accroissement du seuil que sa présence provoque dans un gaz.

Au sujet de l'effet dû à l'ozone, nous avons constaté, comme l'avaient déjà fait *Ehrlich* et *Russ*¹⁾, que quelques % d'ozone dans l'oxygène élèvent passablement le seuil et que l'intensité du courant, pour une tension donnée, diminue avec l'augmentation de la concentration en ozone. Pour tracer la courbe E/I correspondant à l'oxygène pur, il est donc nécessaire de faire circuler ce gaz très rapidement dans l'effluveur de manière que la concentration en ozone demeure la plus faible possible²⁾.

Dans le cas de la décomposition de l'ammoniac, nous avons observé le phénomène inverse: l'intensité du courant augmente au fur et à mesure que la décomposition de ce corps en azote et hydrogène progresse.

Notons encore que dans l'effluveur à un diélectrique où le gaz se trouve en contact avec une paroi métallique, celle-ci donne lieu à des actions catalytiques; ces actions se sont montrées favorables à la décomposition de CO_2 et de NH_3 et défavorables à la formation de O_3 comme on le verra par les quelques résultats donnés ci-dessous.

Nous voulons surtout relever, dans cette première partie, quelques-uns des principaux résultats obtenus dans les déterminations énergétiques effectuées à l'aide de la méthode décrite dans la partie expérimentale. Au sujet du facteur de puissance k , ainsi qu'il l'a été dit plus haut, sa valeur est déduite des mesures calorimétriques et électriques (intensité et tension). Ces mesures ont été faites pour six gaz différents et pour des tensions comprises entre celle du seuil et la tension maximum donnée par le transformateur. Il a été trouvé que chaque gaz présente un facteur de puissance caractéristique. C'est ainsi que, pour la même tension de 12 000 V (12 kV) aux armatures de l'effluveur à deux diélectriques de verre, nous avons trouvé des valeurs de k comprises entre 0,12 pour l'argon et 0,37 pour l'ammoniac.

Appliquant cette méthode à l'effluveur rempli de mercure, nous avons trouvé pour une tension de 12 kV un facteur de puissance

¹⁾ *Ehrlich* et *Russ*, Z. El. Ch. **19**, 336 (1913).

²⁾ Sur ce point, quelques valeurs enregistrées en utilisant un effluveur plan seront données dans le prochain mémoire. Au sujet de l'influence d'autres gaz, notamment de gaz rares, sur la production de l'ozone par l'effluve voir: *E. Briner* et *B. Bever*, B. Bever, loc. cit.

$k = 0,04$; ce qui prouve bien, comme on l'a rappelé plus haut, que lorsque l'effluve jaillit, la part de l'énergie consommée dans le diélectrique solide est très faible par rapport à celle qui l'est dans le gaz. Pour tous les gaz ayant fait l'objet de cette recherche, nous avons observé une augmentation sensiblement linéaire du facteur de puissance lorsque la tension aux bornes de l'effluveur diminue. On trouvera dans la partie expérimentale un tableau donnant à titre d'exemple les résultats obtenus pour l'argon.

Sans émettre ici d'hypothèse au sujet de la relation qu'il peut y avoir entre le facteur de puissance et la nature du gaz considéré, nous constatons cependant que pour une tension donnée le facteur de puissance est d'autant plus faible que le gaz présente une tension critique (seuil) plus basse. Ainsi, l'argon qui a le seuil le plus bas parmi les gaz que nous avons étudiés est aussi celui qui présente le plus petit facteur de puissance.

Remarquons enfin que dans les conditions de pression (730 mm) et de température (20°) auxquelles nous avons travaillé, la valeur du facteur de puissance a toujours été inférieure à 0,4.

Un des buts de ce travail était de déterminer le rendement énergétique relatif à trois réactions chimiques provoquées par l'effluve, à savoir: la formation de l'ozone, la décomposition de CO_2 en CO et O_2 et la décomposition de NH_3 en N_2 et H_2 . L'énergie dépensée est évaluée par l'élévation de la température du liquide calorimétrique¹⁾ et le travail chimique par l'analyse des gaz à leur sortie de l'effluveur.

Enfin, en prenant pour base l'énergie théoriquement nécessaire à la transformation chimique envisagée, telle qu'elle est donnée par l'équation thermochimique, et en y rapportant l'énergie effectivement dépensée, on trouve la proportion exprimée en % de l'énergie utilisée. Nous savons la signification toute relative qu'il faut accorder à ces résultats puisqu'ils ne tiennent pas compte des dépenses d'énergie effectuées lors des processus initiaux de la réaction; processus dont l'équation thermochimique ne rend pas compte. Néanmoins, ce mode de calcul d'intérêt surtout pratique ayant été appliqué par divers auteurs, nous en donnerons les résultats à titre comparatif.

Décomposition de CO_2 . Avec un effluveur à deux diélectriques, en verre pyrex, les rendements de la décomposition furent compris entre 10 et 15 g de CO_2 décomposé par kWh.

Avec un effluveur à un diélectrique, avec armature interne en nickel, les rendements furent nettement plus élevés et compris entre 20 et 25 g/kWh.

La proportion de l'énergie utilisée est comprise, dans le premier cas, entre 1,5 et 2,3 %, dans le second cas entre 3,2 et 3,8 %.

¹⁾ En toute rigueur, il faudrait y ajouter la chaleur de réaction; elle est généralement négligeable vis-à-vis de l'énergie totale mise en jeu.

Décomposition de NH_3 . Avec le même effluveur en verre pyrex, les rendements ont varié de 6,5—7,5 g/kWh. Le rendement énergétique augmente légèrement lorsque la tension diminue. Les deux valeurs citées plus haut correspondent à des tensions de 12 kV et 9 kV aux bornes. La proportion de l'énergie utilisée est voisine de 0,5%.

Formation de O_3 . Bien des travaux ayant pour but de déterminer le rendement énergétique de l'effluve dans la synthèse de l'ozone ont été effectués dans ce laboratoire¹). L'intérêt des résultats que nous avons obtenus réside dans le fait que les essais ont eu lieu dans l'appareil même ayant servi à la décomposition de CO_2 et de NH_3 , ce qui permet une comparaison. Avec un débit gazeux suffisamment rapide, nous avons obtenu un rendement voisin de 100 g/kWh correspondant à une utilisation du 8,2% de l'énergie fournie.

Industriellement, le rendement de la synthèse de l'ozone peut être porté à près de 15% (180 g/kWh). Il a été montré¹) que dans des conditions particulièrement favorables (réfrigération, pression réduite, courant gazeux très rapide) ce rendement peut dépasser 20%.

Avec l'effluveur à armature interne en nickel, le rendement n'atteint pas 2,5 g/kWh.

En comparant les résultats relatifs à la décomposition de CO_2 et NH_3 et à la formation de O_3 , il semble que l'énergie électrique soit beaucoup mieux utilisée dans cette dernière réaction que dans les deux premières; mais si l'on rapporte l'énergie consommée au nombre de mol-g d' O_3 formées ainsi qu'au nombre de mol-g de CO_2 ou d' NH_3 décomposées, la différence entre ces trois réactions est beaucoup moins marquée. D'après nos résultats, 1 kWh permet de former environ 2 mol-g d' O_3 ou de décomposer 0,4 mol-g d' NH_3 ou 0,35 mol-g de CO_2 .

Partie expérimentale.

Mesure du facteur de puissance.

Nous nous sommes servis, pour effectuer cette mesure, d'un effluveur tubulaire du type représenté dans les figures 1 et 2 en verre pyrex ouvert aux deux extrémités (type annulaire). Les électrodes intérieure et extérieure sont constituées d'un fin treillis métallique en contact intime avec la paroi de verre. Ainsi équipé, l'effluveur est placé dans le calorimètre, qu'on étalonne alors en y dégageant une quantité d'énergie connue et en notant l'augmentation de température qui en résulte. L'étalonnage se fait en envoyant pendant un temps donné un courant continu dans une résistance placée dans le calorimètre. Connaissant l'intensité et la tension aux bornes de cette résistance, on détermine par exemple le nombre de Wh correspondant à une augmentation de 1° de la température du liquide calorimétrique.

Le calorimètre, voir figure 3 (vase Dewar), d'une contenance de deux litres environ, est rempli d'huile de paraffine; il comporte divers accessoires: un agitateur hélicoïdal tournant dans l'axe de l'effluveur afin d'assurer l'homogénéité de la température — un réfrigérant à ailettes où circule de l'eau froide, servant après chaque essai à ramener l'huile

¹) Dans les publications déjà citées: *E. Briner* et *B. Susz*, loc. cit., on trouvera la bibliographie concernant ces travaux.

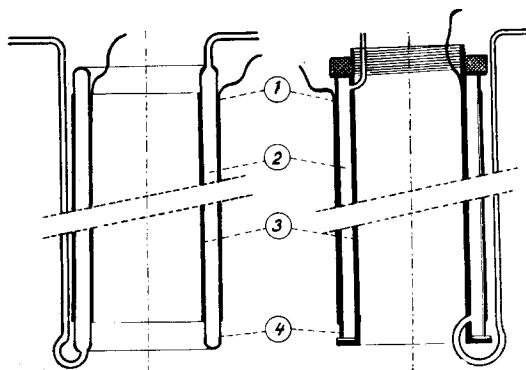


Fig. 1.
Effluver à deux
diélectriques.

Fig. 2.
Effluver à un diélectrique.
1. Armature externe. 2. Es-
pace annulaire. 3. Armature
interne. 4. Paroi de verre
(diélectrique).

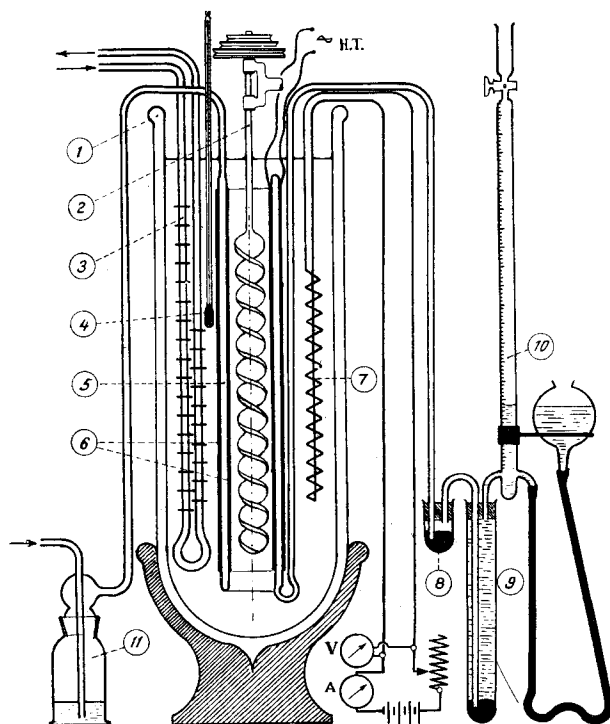


Fig. 3.

1: Vase calorimétrique (Dewar). 2: Agitateur. 3: Réfrigérant à ailettes. 4: Thermomètre.
5: Effluver. 6: Armatures. 7: Résistance d'étalonnage. 8: Trappe à mercure. 9: Absorbent
(H_2SO_4 ou KOH). 10: Azotomètre. 11: Flacon laveur.

à la température ambiante — un thermomètre gradué au $\frac{1}{50}$ de degré et permettant d'évaluer le $\frac{1}{100}$ — la résistance d'étalonnage (20—30 Ω).

L'énergie mise en œuvre dans un tel type d'effluveur est toujours très faible; au maximum 4 W; si l'on veut la mesurer avec précision, il faut prendre de nombreuses précautions. En particulier, il importe de tenir compte: 1° des pertes par rayonnement qu'on diminuera en plaçant un bouchon calorifuge sur l'ouverture du Dewar; 2° de l'échauffement produit par l'agitation; il est spécialement marqué en raison de la grande viscosité de l'huile de paraffine.

On fait passer à travers l'effluveur un courant du gaz à étudier; lorsque la température du liquide ne varie plus, on met l'appareil sous tension durant un certain temps (15 min.), puis, après deux ou trois minutes, on note l'augmentation de température. Connaissant l'énergie nécessaire pour augmenter la température de 1° (dans le cas de nos essais: 0,77 Wh), on en déduira la puissance mise en œuvre. Cette puissance, divisée par le produit des volt-ampères, mesuré selon la méthode décrite ci-dessous, permet de calculer le facteur de puissance.

Circuit électrique. L'effluveur est alimenté par un transformateur élévateur de tension. En faisant varier la tension aux bornes du circuit primaire, grâce à un montage potentiométrique, on peut obtenir au secondaire une tension comprise entre 0 et 12—13 kV. Tous nos essais ont été faits à la fréquence du réseau, soit 50 p/sec.

La tension est mesurée par un voltmètre statique placé aux bornes du secondaire. Nous nous sommes aussi servis des indications d'un voltmètre pour courant alternatif, branché sur le primaire. Les valeurs trouvées sont alors multipliées par le rapport de transformation du transformateur. Quant à l'intensité, elle a été mesurée selon une méthode déjà décrite par *von Wartenberg*¹⁾: le courant d'alimentation de l'effluveur traverse une résistance de valeur élevée et connue (50 000—200 000 Ω), aux bornes de laquelle on mesure la différence de potentiel au moyen d'un voltmètre statique. L'application de la loi d'*Ohm* donne alors l'intensité.

Faisons d'emblée toutes réserves quant à l'exactitude et la signification de la valeur de l'intensité trouvée par cette méthode. En effet, en présence d'un courant aussi complexe que celui qui traverse un effluveur en fonctionnement, la notion d'intensité est difficile à préciser. Il est certain que par cette méthode une partie des courants de haute fréquence échappe à la mesure. Néanmoins, l'erreur commise ne doit pas être très grande, car les valeurs de l'intensité ainsi mesurées concordent assez bien avec les valeurs calculées à partir des caractéristiques de l'effluveur (sa capacité) et de la tension aux bornes.

Résultats. A titre d'exemple, extrayons de nos résultats ceux se rapportant à l'argon.

kV	mA	VA	t	ΔT°	P_{cal}	k
8	0,80	6,40	15'	0,44	1,34	0,210
9	0,91	8,19	15'	0,50	1,54	0,188
10	1,03	10,30	15'	0,56	1,71	0,166
11	1,14	12,54	15'	0,60	1,81	0,144
12	1,25	15,00	15'	0,58	1,80	0,120

kV = tension en kilo-volts. mA = intensité en milli-ampères. VA = volt-ampère. t = temps en minutes. ΔT° = augmentation de la température du liquide calorimétrique. P_{cal} = puissance mesurée calorimétriquement. k = facteur de puissance. Avec le calorimètre utilisé, P_{cal} se déduit de la formule:

$$P_{cal} = \frac{\Delta T^{\circ} \cdot 0,77 \cdot 60}{t} \text{ et } k = \frac{P_{cal}}{VA}$$

¹⁾ *von Wartenberg et Treppenhauer, Z. El. Ch. 31, 633 (1925).*

Pour une même tension de 12 kV aux bornes, nous avons trouvé pour les différents gaz les valeurs suivantes:

	A	H ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	NH ₃
k =	0,12	0,20	0,30	0,32	0,34	0,37

Réactions chimiques dans l'effluve.

Parmi les six gaz dont nous avons étudié le comportement dans l'effluve, seuls O₂, CO₂ et NH₃ donnent lieu à une réaction aboutissant à une transformation chimique, soit, respectivement, la formation d'O₃, d'un mélange correspondant à la composition (CO + 1/2 O₂) et (1/2 N₂ + 3/2 H₂). Ces réactions sont bien réversibles, mais l'état d'équilibre de ces systèmes ne présente pas d'analogie avec l'équilibre dû à la température et la loi d'action de masse est par conséquent inapplicable. Ainsi que nous l'avons dit au début de cet exposé, en soumettant à l'action de l'effluve durant un temps suffisamment long, un gaz sujet à une transformation chimique, on tend vers un état de régime. A ce moment le rendement énergétique est évidemment nul. En conséquence, l'appareil utilisé devait être agencé de telle sorte que l'on pût faire circuler le gaz durant un temps suffisant à produire un échauffement appréciable du liquide calorimétrique, et de plus, que l'on pût recueillir ou doser les produits de la réaction.

Le débit est de première importance dans le cas de la formation de l'ozone; en effet, l'équilibre de régime, qui correspond à quelques % d'O₃ à la température ambiante, est atteint très rapidement si le gaz ne circule pas. Pour le CO₂, le débit a moins d'importance, et encore beaucoup moins pour l'ammoniac. Pour ce dernier gaz, le rendement énergétique est, dans de larges limites, indépendant du débit, car on se trouve toujours suffisamment éloigné de l'état d'équilibre de régime.

En ce qui concerne le dosage des produits de réaction, pour l'ozone, aucune difficulté. On fait barboter le gaz sortant de l'effluveur dans une solution de KI. L'iode libéré est dosé au thiosulfate par la méthode habituelle.

Pour le CO₂ et l'ammoniac, nous avons fait suivre l'effluveur calorimétrique dans lequel s'effectue la décomposition, d'un système permettant d'absorber le gaz non transformé. Ces deux gaz sont retenus, respectivement par une solution de KOH à 50% et par de l'acide sulfurique dilué. Les produits de la réaction (CO + 1/2 O₂) ou (N₂ + 3 H₂) sont envoyés dans un tube gradué (azotomètre) où l'on peut mesurer leur volume (voir fig. 3). Sur le parcours du gaz, deux trappes à mercure empêchent le retour en arrière du liquide absorbant.

Mode opératoire. L'appareil est rincé avec le gaz que l'on veut étudier. Pour CO₂ ou NH₃, on est assuré que le rinçage est complet lorsque l'absorption dans la potasse ou l'acide sulfurique est totale et qu'il ne s'accumule plus aucune bulle au sommet de l'azotomètre. On fait alors passer l'effluve durant un temps donné. Comme pour la détermination du facteur de puissance, l'élévation de la température du liquide calorimétrique permet de calculer l'énergie réellement dépensée. En toute rigueur, il faudra y ajouter soit la chaleur de formation de l'ozone produit, soit celle de l'ammoniac ou de l'anhydride carbonique détruit.

Décomposition du CO₂. La décomposition par l'effluve de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone et oxygène a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels on peut citer ceux de *Thénard*¹⁾, ceux de *Brodie*²⁾, ceux de *Holt*³⁾. Ce dernier auteur travaille «statiqument», c'est-à-dire sans débit et observe l'établissement de l'état de régime par des mesures de pression (1 vol. de CO₂ se décompose en donnant 1,5 vol. du mélange CO + 1/2 O₂). *Moser et Isgarischew*⁴⁾ montrent que l'équilibre de régime peut être atteint soit en partant du CO₂, soit du mélange CO + 1/2 O₂. L'influence de la tension, de l'intensité du courant, de la distance entre électrodes ainsi que celle de la température sur l'état

¹⁾ *Thénard*, C. r. **74**, 1280 (1872).

²⁾ *Brodie*, Phil. Trans. **164**, 83 (1874).

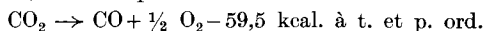
³⁾ *Holt*, Soc. **95**, 30 (1909).

⁴⁾ *Moser et Isgarischew*, Z. El. Ch. **16**, 613 (1910).

d'équilibre est également étudiée par ces auteurs. Ils indiquent que dans la réaction de décomposition du CO_2 , l'énergie portée sur la réaction n'est que le 1,2—6,3% de l'énergie consommée par l'effluveur. *Collie*¹⁾ soumet du CO_2 sous faible pression à l'action de l'étincelle. C'est dans ces conditions également que *P. Jolibois*, *Lefebvre* et *Montagne*²⁾ étudient la décomposition du CO_2 au point de vue du rendement énergétique et du taux de dissociation, en fonction d'un certain nombre de facteurs tels que le temps, la forme et les dimensions du tube laboratoire, la pression et certaines caractéristiques électriques du circuit d'alimentation.

Résultats. Le CO_2 utilisé provenait d'un petit cylindre d'acier dans lequel on avait introduit de la neige carbonique. Préparé de cette façon, le gaz est tout à fait pur. Avant d'être introduit dans l'effluveur, il est néanmoins desséché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré et passage à travers une tour contenant du P_2O_5 .

Le CO_2 (p. m. 44) se décompose suivant la réaction:



Nous avons vérifié que le gaz non absorbé par KOH était bien un mélange contenant 2 p. de CO pour 1 p. de O_2 , en dosant d'abord l'oxygène au pyrogallol, puis le CO au chlorure cuivreux ammoniacal. Nous avons aussi dosé la teneur en ozone des gaz sortant de l'effluveur; nous avons trouvé que le 0,5% de l'oxygène produit est transformé en ozone.

En se décomposant, 1 mol-g de CO_2 donne à 0° et 760 mm de pression, 33 618 cm^3 du mélange oxygène + oxyde de carbone; ce qui fait, ramené aux conditions de travail (730 mm et 20°) 37 316 cm^3 .

Le rendement de la décomposition, exprimé en g/kWh sera donné par l'expression:

$$R = \frac{n \cdot 44}{37316 \cdot Q} \cdot 1000$$

où n = nombre de cm^3 du mélange ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) à 20° et 730 mm, et Q = énergie, exprimée en Wh, mise en œuvre et mesurée calorimétriquement.

Rappelons les résultats tels que nous les avons donnés dans la partie introductive: avec un effluveur à deux diélectriques, en verre pyrex, les rendements trouvés furent compris entre 10 et 15 g/kWh; avec un effluveur à un diélectrique, à armature interne en nickel, ils sont plus élevés: 20—25 g/kWh.

Connaissant la chaleur de décomposition du CO_2 en CO et O_2 , on peut calculer la proportion x de l'énergie fournie qui est utilisée à la décomposition (1 kWh = 860 cal.).

$$x\% = \frac{n \cdot 59,5 \cdot 10^3 \cdot 10^2}{Q \cdot 37316 \cdot 860}$$

Avec l'effluveur à deux diélectriques $x = 1,5$ —2,3%; avec l'effluveur à un diélectrique, $x = 3,2$ —3,8%.

La proportion de l'énergie utilisée pour la décomposition est du même ordre de grandeur que celle trouvée par *Moser* et *Isgarischew* (loc. cit.). Ces auteurs ont employé pour mesurer l'énergie dépensée une méthode purement électrique (mesure du facteur de puissance), et pour la mesure de la quantité de gaz décomposé, une méthode manométrique (augmentation du volume initial).

Décomposition de NH_3 . *Davies*³⁾ dans son travail sur la décomposition de NH_3 trouve, ainsi que *Berthelot* l'avait déjà observé⁴⁾, que celle-ci atteint toujours 97%. *M. Le Blanc*⁵⁾ s'est surtout attaché aux mesures de vitesse de décomposition. *R. Pohl*⁶⁾ a vérifié que la réaction est du premier ordre, tant qu'elle n'est pas trop poussée (jusqu'à 80%). Il trouve que 1 kWh suffit à décomposer 0,1—0,2 mol-g d'ammoniac.

1) *Collie*, Soc. **79**, 1063 (1901).

2) *P. Jolibois*, *Lefebvre* et *Montagne*, C. r. **186**, 948 (1928) et Thèse *H. Lefebvre*, Paris 1931.

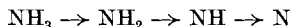
3) *Davies*, Z. physikal. Ch. **64**, 657 (1908).

4) *Berthelot*, Cr. **82**, 1361 (1876).

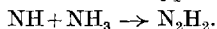
5) *M. le Blanc*, Z. El. Ch. **14**, 361 (1908).

6) *R. Pohl*, Z. El. Ch. **14**, 439 (1908).

*A. Besson*¹⁾ avait déjà observé la présence d'un corps à propriétés réductrices dans les produits de décomposition de l'ammoniac par l'effluve. Reprenant cette question, *Bredig, Koenig et Wagner*²⁾ arrivent à produire par cette méthode de l'hydrazine. En effet, la molécule d'ammoniac ne se décompose vraisemblablement pas d'un seul coup mais en plusieurs stades:



ce qui laisse la possibilité de recombinaisons du type:

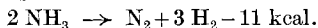


Ici encore le problème est le même: soustraire le produit formé à l'action de l'effluve. L'étude du procédé avait dû, semble-t-il, être poussée assez loin, puisqu'il a fait l'objet d'un brevet³⁾.

Au cours de nos essais, nous avons fait la même observation que *A. Besson*, sans toutefois déterminer la nature du produit obtenu.

Résultats. L'ammoniac fourni par l'industrie et livré en tube d'acier contient de l'humidité dont il est à la fois indispensable et très difficile de se débarrasser. Nous y sommes parvenus en faisant passer ce gaz à travers trois tours contenant respectivement de la potasse caustique en granules, de la baryte calcinée et du sodium filé. A la sortie de la troisième tour, l'ammoniac est condensé dans un petit cylindre d'acier plongé dans un mélange réfrigérant (neige carbonique + acétone). Ainsi préparé, l'ammoniac peut être utilisé directement.

NH_3 (p. m. 17) se décompose suivant la réaction:



Le produit de la décomposition de 1 mol./g d' NH_3 occupe à 20° et 730 mm, un volume de 49 754 cm³.

Le rendement de la décomposition, exprimé en g/kWh sera donné par l'expression:

$$R = \frac{n \cdot 17}{49754 \cdot Q} \cdot 1000$$

où n = nombre de cm³ du mélange ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) à 20° et 730 mm, et Q = énergie mise en œuvre, exprimée en Wh.

Avec un effluveur en verre pyrex, les rendements ont varié de 6,5—7,5 g/kWh. Le rendement énergétique augmente légèrement lorsque la tension diminue. Les deux valeurs citées plus haut correspondent à des tensions de 12 kV et 9 kV aux bornes.

Nous avons vérifié que le débit ne joue pratiquement aucun rôle sur le rendement. Quelques essais d'une durée de 15 minutes, effectués sans faire circuler le gaz, nous ont donné les mêmes résultats que ceux effectués avec débit. A débit nul, il faut faire passer l'effluve, avec le maximum de tension, durant au moins une heure, pour observer une diminution sensible du rendement énergétique. Au bout de ce temps, le 30% environ de l'ammoniac contenu dans l'effluveur (vol. 80 cm³) se trouve décomposé. Si l'on poursuit la décomposition, il faut attendre plus de deux heures pour que la lueur jaune-verdâtre, caractéristique de NH_3 , ait fait place à la lumière violette caractéristique de N_2 .

La valeur du rendement énergétique que nous avons trouvée est supérieure à celle indiquée par *R. Pohl* (2,24 g/CVh, soit 3 g/kWh). Comme cet auteur a pris un facteur de puissance égal à un, il faut diviser par le facteur de puissance caractéristique de NH_3 (0,37) la valeur trouvée; on obtient alors 8 g/kWh; valeur très voisine de la nôtre.

La proportion de l'énergie fournie et utilisée pour la décomposition est donnée par:

$$x\% = \frac{n \cdot 11 \cdot 10^3 \cdot 10^2}{Q \cdot 49754 \cdot 860}$$

Avec l'effluveur à deux diélectriques, le rendement est compris entre 0,45 et 0,55%.

En ce qui concerne les résultats relatifs à l'ozone, nous renvoyons le lecteur à ceux qui ont été indiqués à la fin de la première partie de ce mémoire.

¹⁾ *A. Besson*, C. r. **152**, 1850 (1911).

²⁾ *Bredig, Koenig, Wagner*, Z. physikal. Ch. A. **139**, 211 (1928).

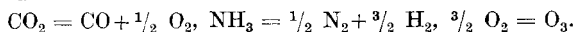
³⁾ D.R.P. 454 690.

RÉSUMÉ.

Nous avons mesuré l'énergie réellement consommée dans un effluveur en nous servant de la méthode calorimétrique, celle-ci ne comportant pas les causes d'erreurs qui peuvent affecter les procédés purement électriques.

Le facteur de puissance k a été déduit de cette énergie et des valeurs mesurées de la tension et de l'intensité du courant traversant l'effluveur. Pour les gaz étudiés: A, H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , NH_3 , ce facteur a varié de 0,12 pour l'argon à 0,37 pour l'ammoniac.

Par les méthodes décrites dans le mémoire, on a mesuré les rendements énergétiques relatifs à 3 transformations chimiques:



Rapportés aux rendements calculés à partir des chaleurs de ces réactions, ces rendements énergétiques sont très faibles; mais selon les conclusions de publications antérieures, un rendement énergétique théorique doit être établi en prenant en considération, non pas seulement une chaleur de réaction, mais les processus initiaux déclenchés par les décharges électriques.

Nous tenons à remercier très vivement la «*Fondation pour bourses dans le domaine de la Chimie*» dont l'appui a permis à l'un de nous (V. S.) de se consacrer à ces recherches.

Notre reconnaissance va aussi à l'«*Aluminium-Fonds*», Neuhausen, dont les subventions nous ont été utiles pour l'acquisition de divers instruments électriques nécessaires à nos mesures.

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

272. Zur Kenntnis der Triterpene.

144. Mitteilung¹⁾.

Zur Konstitution des Äscigenins

von L. Ruzicka, W. Baumgartner und V. Prelog.

(3. IX. 49.)

Über die Konstitution des Äscigenins, des Sapogenins aus den Samen der Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum* L.) war wenig Sicheres bekannt, obwohl es sich um eine leicht zugängliche und schon lange bekannte²⁾ Verbindung handelt. Die ungünstigen Eigenschaften des Äscigenins selbst und mancher seiner Derivate, welche oft beim Trocknen hartnäckig Lösungsmittel zurückhalten, sind

¹⁾ 143. Mitt. Helv. **32**, 1911 (1949).

²⁾ Schon *F. Rochleder*, J. pr. [2] **101**, 415 (1867), hat ziemlich reines Äscigenin in den Händen gehabt.