

53. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques XXXVII. Contribution à l'étude de la décharge sous forme d'effluve; effet produit par le régime des harmoniques du courant alternatif et par le type d'effluveur utilisé

par B. Kovaliv et E. Briner.

(23 I 53)

Dans un mémoire antérieur¹⁾, nous avons étudié comment se présentent sur les courbes $i = f(t)$ les harmoniques du courant alternatif alimentant l'effluveur, en opérant au-dessous du seuil²⁾ de l'effluve et le gaz circulant à la pression ordinaire. Dans le mémoire précédent³⁾, nous avons montré que la réduction de la pression du gaz effluvé abaisse fortement le seuil; grâce à cette propriété, nous avons pu opérer dans un domaine plus étendu de tension au-dessus du seuil, ce qui a permis de faire jaillir l'effluve au régime des harmoniques que nous désirions étudier.

Ces harmoniques, d'ordre 3, 5 et 7 principalement, qui se manifestent déjà en dessous du seuil, sont dues au circuit électrique formé par le transformateur élévateur de tension et la capacité de l'effluveur. Dans notre montage, elles sont plus marquées aux fréquences de 460 et de 800 per/sec (∞). Or, comme nous avons pu nous en rendre compte, on peut modifier le régime des harmoniques en variant la tension, c'est-à-dire le degré de saturation du transformateur, en changeant d'effluveur ou de transformateur, en ajoutant un transformateur auxiliaire dans le circuit à basse tension ou encore en variant l'excitation de l'alternateur fournissant le courant à une fréquence supérieure à celle du réseau.

Par un choix approprié, nous avons pu obtenir deux modalités de jaillissement de l'effluve, l'une comportant des franges (pointes d'intensité) courtes et l'autre des franges longues; cette dernière donne un seuil inférieur de 600 V par rapport à la première modalité. Aux deux fréquences de 460 et 800 ∞ , nous constatons qu'à intensité égale, le rendement calorimétrique de la production d'ozone à partir d'oxygène n'est pas sensiblement modifié, au débit étudié, lorsqu'on passe d'une modalité à l'autre. Ainsi, comme nous l'avons déjà souligné précédemment, ce qui compte comme facteur favorable à la production de l'ozone par l'effluve, c'est surtout la succession rapide des périodes de jaillissement et d'extinction de l'effluve.

¹⁾ B. Kovaliv & E. Briner, *Helv.* **35**, 2283 (1952).

²⁾ Le seuil est la tension à partir de laquelle l'effluve jaillit.

³⁾ B. Kovaliv & E. Briner, *Helv.* **36**, 275 (1953).

Nous avons aussi effectué une série d'essais en opérant sur des effluveurs différents, aux fréquences de 50, 460, 800 et 1380 ∞ , le gaz circulant sous la pression ordinaire. Nous nous sommes servis de trois effluveurs, l'un du type annulaire (tel que nous l'utilisons pour les mesures calorimétriques) et deux autres du type classique de *Siemens*, de dimensions différentes et dont l'un est en verre d'Iéna. Cette étude a porté sur le seuil, sur la courbe caractéristique $I = f(E)$ et sur les oscillogrammes (voir partie expérimentale).

La connaissance des dimensions des effluveurs nous a permis de calculer la capacité de chacun d'eux par les formules usuelles¹⁾. Nous avons constaté que l'intensité en dessous du seuil, telle qu'elle est calculée pour les différentes fréquences, correspond bien aux valeurs mesurées par la méthode de la chute de tension. Au-dessus du seuil, c'est-à-dire lorsque l'effluve jaillit, la complexité des courants ne permet pas d'obtenir des valeurs suffisamment exactes de l'intensité par la méthode qui vient d'être signalée ou par d'autres utilisées généralement²⁾.

Partie expérimentale³⁾.

§ 1. Influence exercée par le type d'effluveur utilisé.

Sur la caractéristique $I = f(E)$ et sur le seuil. Nous avons étudié trois effluveurs: le premier, A, en verre ordinaire, est l'effluveur annulaire utilisé pour les mesures calorimétriques⁴⁾; l'effluveur B, également en verre ordinaire, appartient au type *Siemens*, et l'effluveur C, plus court, est du même type, mais en verre d'Iéna. On trouvera dans le tableau I quelques données relatives à ces effluveurs.

Pour ces trois effluveurs et pour les fréquences auxquelles nous avons opéré (50, 460, 800 et 1380 ∞), nous avons tracé (fig. 1), d'après les mesures, la courbe caractéristique $I = f(E)$, l'oxygène circulant au débit de 50 l/h, à la pression et à la température ordinaires (730 mm Hg et 17°).

En dessous du seuil, la courbe $I = f(E)$ a, comme cela doit être lorsque l'effluve ne jaillit pas, l'allure d'une droite répondant à l'équation: $I = E \omega C$; sa pente dépend donc, pour une même fréquence, de la capacité. Aux quatre fréquences, la pente de chacune des trois droites croît dans l'ordre des capacités totales de C à A et B. En outre, les valeurs de I calculées pour la tension de 5 kV correspondent bien à celles lues sur le graphique (fig. 1) et que l'on voit également sur le tableau I.

Si la pression du gaz est constante, la valeur du seuil est en rapport avec l'épaisseur de la couche gazeuse. Par exemple à la fréquence de 50 ∞ , nous enregistrons les seuils suivants, marqués sur les courbes par un changement de pente: pour A, 8,7 kV; pour B, 5,5 kV et pour C 4,8 kV; les épaisseurs moyennes du gaz étant respectivement: 5, 3,5 et 2,8 mm⁵⁾.

¹⁾ Voir *V. Spreter & E. Briner*, Helv. **32**, 2524 (1949).

²⁾ Voir à ce sujet l'étude spéciale qui en a été faite: *B. Kovaliv & E. Briner*, l. c., p. 2287.

³⁾ Pour les méthodes de travail, les désignations et les définitions des différentes grandeurs utilisées, se reporter au mémoire antérieur: *B. Kovaliv & E. Briner*, l. c., p. 2283.

⁴⁾ Pour sa description, voir *V. Spreter & E. Briner*, Helv. **32**, 2044 (1949), et *B. Kovaliv & E. Briner*, l. c., p. 2286.

⁵⁾ Mais la décharge s'amorçant, dans un effluveur donné, au point où le trajet dans le gaz est le plus court, les valeurs du seuil et de l'épaisseur moyenne ne peuvent pas être exactement proportionnelles.

Tableau I.

Effluveur		A	B	C
Constante diélectrique		7	7	8,3
Hauteur en mm		380	410	180
Diamètre extérieur en mm		45	40	38
Diamètre intérieur en mm		30	28	28
Épaisseur du gaz en mm		5	3,5	2,8
Capacité totale calculée en $\mu\mu\text{F}$. . .		74	101	57
Intensité calculée en mA pour 5 kV	50 ∞	0,116	0,16	0,09
	460 ∞	1,07	1,47	0,825
	800 ∞	1,86	2,56	1,43
	1380 ∞	3,20	4,42	2,47
Intensité mesurée en mA pour 5 kV	50 ∞	0,1	0,16	0,07 *)
	460 ∞	1,0	1,7 *)	0,7 *)
	800 ∞	1,9	2,6	1,2
	1380 ∞	2,9	4,4	1,9

*) Valeur extrapolée sur la fig. 1.

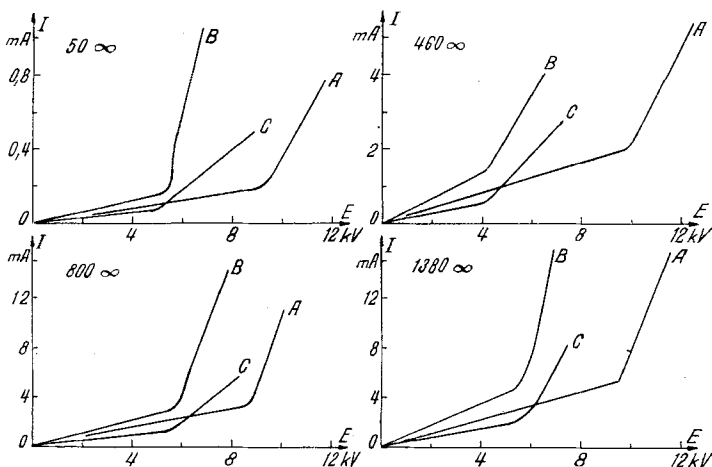


Fig. 1.

Au-dessus du seuil, la pente de la courbe $I = f(E)$ dépend principalement, à une même fréquence, de la capacité relative au verre; ceci du fait que le gaz devient de plus en plus conducteur. Nous constatons sur le graphique (fig. 1), dans le voisinage du seuil déjà, que les pentes des courbes relatives aux effluveurs A et B sont du même ordre de grandeur, tandis que la pente se rapportant à C est plus faible; la capacité, relative au verre, de C (615 $\mu\mu\text{F}$) est, en effet, bien inférieure à celle de A et de B, qui diffèrent peu l'une de l'autre (1080 et 1065 $\mu\mu\text{F}$).

Sur les oscillogrammes. Les conditions expérimentales ont été les mêmes que dans les essais dont il vient d'être question. Nous avons à comparer entre elles et à une fréquence donnée les courbes oscillographiques $i = f(t)$ relatives aux trois effluveurs A, B et C, d'abord en dessous du seuil à la même tension, puis au-dessus à la même intensité. A titre

d'exemple, nous donnons les oscillogrammes obtenus à la fréquence de 460∞ au-dessous du seuil (fig. 2) et au-dessus (fig. 3), les conditions de tension et d'intensité sont indiquées dans le tableau II.

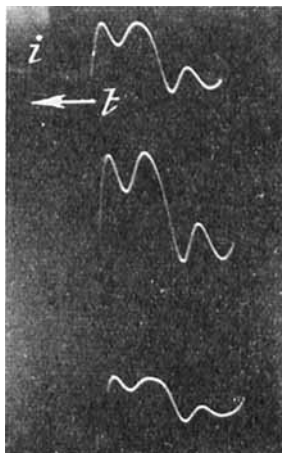


Fig. 2.

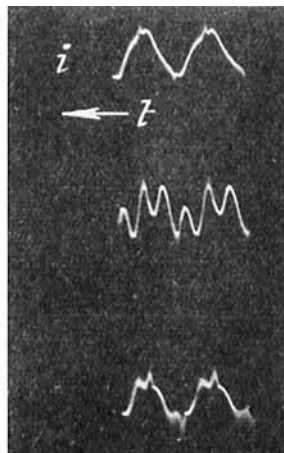


Fig. 3.

Tableau II.

Effluveur	Fig. 2		Fig. 3	
	I_{mA}	E_{kV}	I_{mA}	E_{kV}
A	0,88	4,0	2,6	10,2
B	1,32	4,0	2,6	4,8
C	0,56	4,0	2,6	7,2

En dessous du seuil (fig. 2), nous remarquons seulement que l'amplitude varie avec l'intensité et que pour l'effluveur C, le premier maximum de l'alternance est plus large et plus aplati que pour les autres effluveurs. Le changement d'appareil n'a donc pas une influence très marquée sur les harmoniques, mais il se fait sentir sur l'amplitude de la courbe $i = f(t)$.

En dessus du seuil (fig. 3), les harmoniques se manifestent très différemment selon le type d'effluveur. Ce résultat est dû à l'influence de la tension, c'est-à-dire du degré de saturation du transformateur élévateur de tension, recevant lui-même le courant provenant d'un auto-transformateur (Variac). L'oscillogramme relatif à A ne présente qu'un maximum et l'on distingue sur l'écran des franges courtes étalées sur une large bande; la courbe relative à B accuse deux maxima par alternance, elle porte des franges plus longues et groupées sur le second maximum; dans le troisième oscillogramme, se rapportant à C, les franges recouvrant les deux maxima sont largement étalées.

A la fréquence de 800∞ , les oscillogrammes présentent des caractéristiques du même genre que celles que nous venons de décrire. En revanche, dans notre montage, les deux fréquences de 50 et 1380∞ se distinguent des deux autres en ce qu'elles ne donnent pas lieu à des harmoniques aussi marquées; de plus, les oscillogrammes y relatifs ne répondent au changement d'effluveur que par une variation d'amplitude, ceci tant au-dessous du seuil qu'au-dessus.

§ 2. Influence exercée par le régime des harmoniques.

En agissant, aux deux fréquences de 460 et de 800∞ , sur les divers facteurs dont dépendent les harmoniques, nous avons pu réaliser, dans l'effluveur calorimétrique A, les

deux types de courbes extrêmes, dont on peut voir un exemple dans la fig. 3, courbes A et B: le premier, avec un seul maximum et une décroissance presque rectiligne dans la seconde demi-alternance (région où apparaissent les franges); le second, avec un deuxième maximum très marqué dans cette même région.

En abaissant la pression, nous faisons jaillir l'effluve à la faible tension nécessaire à la réalisation de la combinaison désirée des harmoniques. Nous obtenons ainsi pour chaque fréquence (460 et 800 ∞) deux courbes semblables aux deux premiers oscillogrammes (A et B) de la fig. 3. Dans le premier cas (1 max.), une bande étalée de franges courtes remplace la courbe de base sur presque la moitié de sa longueur; dans le second cas (2 max.), le deuxième maximum se surmonte de franges longues et se soulève fortement si nous faisons encore croître la tension au-dessus du seuil; ce sont là les deux régimes de franges dont l'influence est étudiée ci-après.

Influence du régime des franges sur les caractéristiques $I = f(E)$.

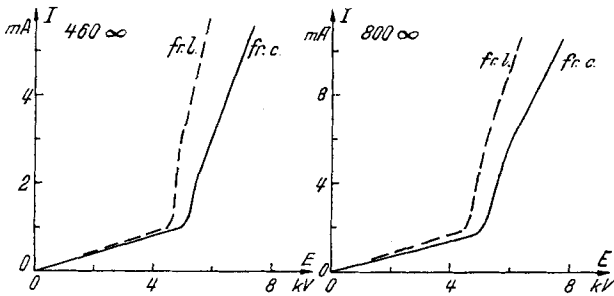


Fig. 4.

Ces caractéristiques, relatives aux deux fréquences de 460 et 800 ∞ , ont été établies pour l'oxygène, circulant au débit de 50 l/h sous une pression de 330 mm Hg. Les franges longues (fr.l.) favorisent le jaillissement de l'effluve; car, pour ce régime, le seuil, toujours marqué par le changement de pente, est à 600 V plus bas qu'avec les franges courtes (fr.c.). Les courbes caractéristiques, légèrement divergentes en dessous du seuil, restent presque parallèles peu au-dessus et s'écartent si l'on s'éloigne du seuil. Pour une tension donnée, l'intensité avec les fr.l. est plus du double de celle relative aux fr.c. Pour une même intensité, la tension est plus basse avec les fr.l.

Influence du régime des franges sur le rendement de la production d'ozone. Cette influence n'est pas très marquée dans les conditions de nos expériences comparatives. Nous avons effluvé de l'oxygène circulant à la pression de 330 mm Hg à un débit de 50 l/h pour la fréquence de 800 ∞ et de 100 l/h pour la fréquence de 460 ∞ ; l'intensité étant la même à chaque fréquence avec les deux régimes extrêmes étudiés. Le tableau III résume les résultats obtenus.

Tableau III.

Fréquence.	800 ∞		460 ∞	
	fr. c.	fr. l.	fr. c.	fr. l.
Régime de franges				
Tension en kV	5,7	4,6	6,5	5,2
Intensité en mA	4,7	4,7	4,0	4,0
Puissance _{cal} en W	11	12	14,5	13
Pourcentage d'O ₃	2,13	1,78	1,25	1,1
Facteur de puissance	0,56	0,56	0,56	0,62
Rendement _{el} en g O ₃ /kVAh	77	79	92,5	102
Rendement _{cal} en g O ₃ /kWh	136	141	166	165

Au débit choisi, relativement élevé, les rendements calorimétriques ne diffèrent pas sensiblement d'un régime à l'autre. Cependant le régime à fr.l. donne lieu à une plus forte concentration en ozone: de 12% supérieure env., et nécessite une tension moindre; c'est ce que montre d'ailleurs la courbe $I = f(E)$.

RÉSUMÉ.

En se fondant sur les oscillogrammes, sur les résultats des mesures calorimétriques et sur le tracé des courbes caractéristiques $I = f(E)$, on a pu apprécier l'influence exercée par le changement de dimensions ou de type d'effluveur utilisé. On a comparé les effets produits par deux régimes de marche de l'effluveur, caractérisés, sur les oscillogrammes de la courbe $i = f(t)$, l'un par des franges longues, l'autre par des franges courtes.

A tension égale, le changement d'effluveur se manifeste par une variation d'amplitude de la courbe $i = f(t)$; à intensité égale, il se produit diverses combinaisons d'harmoniques qui changent d'un effluveur à l'autre. La caractéristique $I = f(E)$ dépend à la fois de la capacité totale de l'effluveur, de l'épaisseur de la couche gazeuse et de la capacité du verre.

Le régime des franges longues est plus favorable que celui des franges courtes au jaillissement de l'effluve; il s'en distingue par un seuil inférieur (de 600 V dans nos essais) et par une intensité plus grande pour une même tension. Cependant, dans nos essais, le rendement, mesuré calorimétriquement, de production de l'ozone a été sensiblement le même dans les deux régimes.

Nous sommes reconnaissants à l'«*Aluminium Fonds*», Neuhausen, dont les subventions ont grandement facilité l'exécution de ce travail.

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

54. Coenzym A.

Modellversuche zur biologischen Acylierungsreaktion.

Über die Reaktionsfähigkeit von Thiolcarbonsäuren und ihren Estern

von R. Schwyzer.

(24. I. 53.)

A. Die wichtige Erkenntnis, dass die Zelle für verschiedene Acylierungsreaktionen sich der S-Acylderivate des Coenzym A bedient¹⁾, hat das Interesse an der altbekanntesten acylübertragenden Wirkung der Thiolcarbonsäuren und ihrer Ester erneut wachgerufen. In der Tab.I findet sich eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiete.

¹⁾ F. Lynen & E. Reichert, *Angew. Ch.* **63**, 47 (1951); F. Lynen, E. Reichert & L. Rueff, *A.* **574**, 1 (1951).