

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 23 (1941)

Artikel: Les synthèses chimiques au moyen des décharges électrique, et l'amélioration de leur rendement
Autor: Briner, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-741141>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

LES SYNTHÈSES CHIMIQUES

au moyen des décharges électriques, et l'amélioration de leur rendement.

PAR

E. BRINER

(Avec 6 fig.)

GÉNÉRALITÉS

Les synthèses chimiques réalisées au moyen des décharges électriques jaillissant dans les gaz sont connues depuis longtemps. Rappelons notamment les célèbres essais de Priestley, en 1785, et de Cavendish, en 1788, qui remarquèrent que l'étincelle électrique, éclatant dans l'air, provoque la combinaison de l'azote et de l'oxygène. Ces essais sont à l'origine de la synthèse électrochimique de l'acide nitrique au moyen de l'arc, telle qu'elle a été réalisée industriellement ¹ à la suite des travaux de nombreux expérimentateurs, dont les premiers furent Ph.-A. Guye, Ch.-Eug. Guye et Aloys Naville, à Genève, et Birkeland et Eyde, en Norvège.

Ces synthèses chimiques n'ont pas toujours rencontré un accueil favorable. Les raisons en étaient d'ailleurs assez justifiées du point de vue industriel, car les rendements énergé-

¹ Sur ce sujet voir Ph.-A. GUYE, L'acide nitrique synthétique par combustion électrique de l'azote, 3^{me} partie des *Principes et Applications de l'Electrochimie*, par O. DONY-HÉNAULT, H. GALL et Ph.-A. GUYE, Paris, 1914. Cet important ouvrage, écrit par un savant particulièrement compétent, donne l'état où se trouvait le problème en 1914.

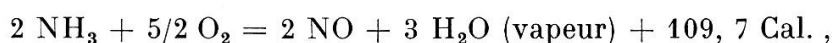


tiques obtenus — c'est-à-dire les proportions d'énergie électrique portées sur la synthèse à réaliser — se sont montrés en général très faibles. Ainsi, dans les fours à arc fonctionnant pour la fixation de l'azote en oxyde d'azote, on ne retrouve, sous forme d'énergie chimique dans le produit synthétisé, que le 3% à peine de l'énergie électrique appliquée aux électrodes. Les rendements industriels de ces fours ne dépassent guère en effet 70 à 80 gr d'acide nitrique au kwh¹. Or, si toute l'énergie apportée par l'arc était convertie en énergie chimique pour la production de l'oxyde d'azote, selon l'équation thermochimique :



1 kwh devrait fournir 2500 gr d'acide nitrique.

Il n'est donc pas étonnant que le procédé à l'arc ait été supplanté, dans bien des régions, par l'oxydation de l'ammoniac, ce dernier corps étant préparé par synthèse chimique à partir des éléments. Dans ce cas, en se reportant à l'équation thermochimique représentant le processus d'oxydation :



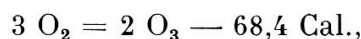
l'énergie absorbée dans la formation du corps endothermique NO étant de 43.20 Cal., on atteint le rendement énergétique 21%. Cependant, du point de vue chimique, les opérations correspondant à ce dernier procédé sont peu rationnelles puisque, lors de l'oxydation, on brûle finalement en eau l'hydrogène que l'on a préparé à grands frais pour la synthèse de l'ammoniac. Il faut remarquer en outre que, s'il est logique de partir de l'air et de l'eau pour aboutir à l'ammoniac, il l'est beaucoup moins, pour parvenir à l'oxyde d'azote, de décomposer cette eau, ainsi qu'on le fait dans plusieurs procédés, pour la reconstituer ensuite. On s'explique néanmoins le succès industriel de cette opération, dont le rendement énergétique est loin d'être bon, par le rendement énergétique

¹ L'oxyde d'azote obtenu par fixation de l'azote est, en général, compté en quantité correspondante d'acide nitrique 100%, étant admis qu'il est récupéré et transformé intégralement en HNO₃.

² Le symbole Cal. désigne la calorie-kilo.

encore plus faible du procédé à l'arc. On verra plus loin dans quelles conditions des améliorations considérables de ce rendement peuvent être réalisées.

Prenons comme autre exemple la synthèse de l'ozone par l'effluve électrique; le rendement de 100 gr d'ozone environ au kwh, qui est réalisé dans les effluveurs de type industriel, correspond à une proportion de 10% de l'énergie électrique transformée en énergie chimique, car, d'après l'équation thermochimique:



1 kwh fournirait 1224 gr d'ozone si toute l'énergie électrique était transformée en énergie chimique. Il n'existe pas, jusqu'à présent, de procédé fournissant des rendements plus élevés que celui de l'effluve pour la production industrielle de l'ozone, mais il est possible, comme on s'en rendra compte plus loin, d'augmenter sensiblement ce rendement en opérant dans des conditions appropriées.

Ainsi, les synthèses chimiques, telles qu'elles sont opérées généralement, comportent, en raison de leur très faible rendement énergétique, un véritable gaspillage de l'énergie, celle-ci se dégageant, pour la plus grande part sous forme de chaleur. Sans doute, est-il possible, dans certains cas, de récupérer une partie de cette chaleur en l'affectant, comme on l'a proposé, à la production de vapeur dans des chaudières. Mais, si l'on veut chauffer de l'eau, il y a certainement des moyens plus économiques que l'emploi d'un arc à haute tension ou de l'effluve électrique.

On a donc tout naturellement été conduit à examiner si les décharges électriques ne pourraient pas être utilisées plus rationnellement en apportant des modifications aux conditions de travail. C'est à la recherche de ces conditions que le laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève a consacré de nombreux travaux d'investigation, dont les principaux résultats seront exposés plus loin. Auparavant, il convient de mettre en évidence certaines des causes qui sont à l'origine de ces faibles rendements.

Rappelons d'abord que les actions chimiques produites par

les décharges sont de trois ordres ¹: thermique, électrique et photochimique, et que ces actions superposent leurs effets. Examinons successivement leurs caractéristiques principales.

Comme, d'une façon générale, les corps engendrés par les décharges électriques peuvent être obtenus par l'élévation de température, on a pensé que la chaleur émise par les décharges intervenait pour une part plus ou moins grande dans les synthèses. Dans le cas de l'arc électrique, qui dégage de très fortes quantités de chaleur, certains ont même admis que cette chaleur était la cause unique de la formation, par la décharge, de corps tels que l'oxyde d'azote. Ce dernier, en effet, a pu être obtenu à des concentrations très appréciables par chauffage de mélanges d'azote et d'oxygène, de l'air par exemple; il se produit alors, aux températures suffisamment élevées, un équilibre entre l'azote, l'oxygène et l'oxyde d'azote, sur lequel nous reviendrons plus loin. De même, par chauffage, les mélanges d'hydrocarbures et d'azote, ou d'hydrogène et d'azote, en présence de carbone, fournissent de l'acide cyanhydrique ².

Sous le nom d'action chimique électronique, il faut entendre des synthèses ou des dissociations, dues à des rencontres de molécules ou d'atomes avec les particules électrisées, électrons ou ions, qui véhiculent le courant dans les décharges électriques. On se doutait depuis longtemps de l'intervention de telles actions, que plusieurs auteurs, notamment Haber ³ et ses élèves, et nous-mêmes ⁴, avaient envisagées. Des précisions définitives sur ce point n'ont été apportées que plus tard par différents expérimentateurs, qui ont eu recours à des flux d'électrons émis à des potentiels déterminés. C'est ainsi que L. Henry ⁵ a constaté que, dans un mélange d'azote et d'oxygène, soumis à l'action d'électrons accélérés, une formation d'oxyde d'azote intervient au potentiel accélérateur 16,8 volts

¹ Voir notamment, sur cette question: E. BRINER, *Journ. Chim. Phys.*, 12, 526 (1914).

² VON WARTENBERG, *Z. anorgan. Chem.*, 52, 308 (1907).

³ HABER und KÖNIG, *Z. Elektrochem.*, 13, 724 (1907).

⁴ E. BRINER, *Journ. Chim. Phys.*, 13, 18 (1915).

⁵ *B. Soc. Chim. Belgique*, 40, 371 (1930).

et s'accroît considérablement lorsque ce potentiel atteint 23,8 volts; ces valeurs des potentiels correspondent d'ailleurs respectivement à la production de molécules et d'atomes ionisés d'azote (N_2^+ et N^+). Des observations analogues, dont nous aurons à reparler, ont été faites pour d'autres corps, l'ozone par exemple.

Les synthèses dans la décharge peuvent aussi résulter d'une action photochimique, car les décharges émettent des radiations ultraviolettes capables de produire, à elles seules, certains des corps engendrés par les décharges. C'est le cas de l'ozone, dont on a reconnu depuis longtemps la production dans l'oxygène soumis aux radiations ultraviolettes.

Mais le propre de ces diverses réactions est de s'exercer dans les deux sens. En effet, si l'on porte à des températures suffisamment élevées des corps tels que l'oxyde d'azote, l'acide cyanhydrique, l'ozone, l'ammoniac, etc., ou si on les soumet à l'action de flux d'électrons ou encore à des radiations ultraviolettes, on enregistre des destructions plus ou moins rapides. De ce fait, il s'établira dans chaque système traversé par les décharges un équilibre de régime, atteint lorsque les influences destructives et synthétiques se compenseront; dès lors, pour réaliser des améliorations de rendement, il conviendra de chercher à diminuer les premières et à renforcer les secondes. Naturellement, les moyens à mettre en œuvre pour parvenir à ce but pourront différer beaucoup, dans leur degré d'efficacité, selon la nature des corps à former et selon le mode de décharge électrique choisi.

Pour la suite de l'exposé, il n'est peut-être pas inutile de rappeler certains des caractères présentés par les décharges électriques, telles qu'elles se produisent lorsqu'on applique des différences de potentiels croissantes à deux électrodes séparées par une couche de gaz. A partir de tensions suffisamment élevées, on enregistre le passage de courants très faibles, qui s'accompagne d'émissions de lumière. Ce sont d'abord de petites étincelles à peine visibles, réparties dans le gaz et formant ce que l'on appelle l'effluve électrique. Puis, les étincelles, de plus en plus lumineuses et de plus en plus nourries, se concentrent sur un certain trajet; dans cette

zone se manifestent plus spécialement des accroissements — d'ailleurs dépendant les uns des autres — de l'ionisation, de la conductibilité et de la température. Finalement, il s'établit, entre les deux électrodes, la décharge ayant l'aspect d'une flamme continue, qu'il est convenu d'appeler arc.

Considérons, pour simplifier, les deux régimes extrêmes, celui de l'effluve et celui de l'arc; on constate qu'ils se différencient complètement par l'allure des courbes, dites caractéristiques, tracées en portant en abscisses l'intensité du courant et en ordonnées la tension appliquée aux électrodes. Au régime d'effluve, l'intensité augmente en même temps que la tension, et la caractéristique est dite ascendante; tandis que, au régime d'arc, qui comporte des intensités beaucoup plus élevées, correspond une caractéristique descendante. Ainsi, lorsque ce dernier régime est réalisé pour eux, les conducteurs gazeux se distinguent totalement des conducteurs métalliques ou des électrolytes pour lesquels, en vertu de la loi d'Ohm, l'intensité croît avec la tension. En fait, les courbes caractéristiques $e = f(i)$ des conducteurs gazeux présentent un maximum, désigné souvent du nom de tension d'allumage.

Si maintenant, comme c'est généralement le cas dans les synthèses opérées à l'aide des décharges électriques, on a recours à une tension alternative sinusoïdale, l'arc s'éteint et doit, par conséquent, se rallumer, à chaque alternance; la courbe figurant la tension en fonction du temps ne sera donc pas, aux basses fréquences tout au moins, une sinusoïde, car les tensions plus élevées requises par l'allumage se manifesteront sous forme de pointes plus ou moins marquées, dites pointes d'allumage. Nous verrons plus loin l'effet produit sur les courbes de tension par l'accroissement de fréquence.

Il y a lieu encore d'ajouter qu'en appliquant aux électrodes une tension continue ou alternative, et si l'on ne prend pas de dispositions spéciales, le régime d'effluve peut passer spontanément au régime d'étincelles ou au régime d'arc. Pour maintenir le régime d'effluve, on emploie le plus souvent la disposition réalisée dans les effluveurs destinés à la production de l'ozone. Dans ces effluveurs, alimentés par du courant alternatif, les armatures servant d'électrodes — ce sont, soit

des lames métalliques, soit des liquides suffisamment conducteurs — recouvrent des surfaces d'un diélectrique (verre ou mica); les décharges partant du diélectrique sont alors réparties sur une large surface. Dans ces conditions, l'ensemble forme un système capacitif laissant traverser le courant alternatif; des tensions relativement élevées (de l'ordre de 8 à 10000 volts) doivent alors être utilisées si l'on veut travailler avec des courants d'intensité pas trop faible.

Nous allons maintenant examiner différentes applications, qui nous donneront l'occasion d'exposer les moyens auxquels nous nous sommes adressés en vue d'améliorer les rendements énergétiques des synthèses réalisées à l'aide des décharges. Nous nous étendrons plus longuement sur l'action chimique des décharges sous forme d'arc, dont les utilisations sont importantes et variées.

APPLICATIONS DE L'ARC

I. Synthèse de l'oxyde d'azote.

Nous étudierons spécialement cette synthèse, à laquelle nous avons consacré de multiples recherches en raison de l'intérêt qu'elle présente, qui est non seulement scientifique, mais aussi industriel, comme on l'a relevé au début. D'ailleurs, les méthodes que nous avons été conduits à appliquer dans cette synthèse se sont pareillement montrées efficaces pour les autres synthèses, qui feront ultérieurement l'objet d'un exposé plus bref.

La synthèse de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc est l'une de celles qui ont été considérées pendant assez longtemps comme étant de caractère purement thermique. L'oxyde d'azote se forme en effet thermiquement, selon le processus réversible: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$. En lui appliquant la loi d'action des masses, on a la relation:

$$K = \frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}$$

dans laquelle K est une constante à une température donnée et CNO , CN_2 , CO_2 désignent les concentrations des constituants du système. Or, en se basant sur la loi de la mécanique chimique réglant le déplacement de l'équilibre avec la température, la concentration de l'oxyde d'azote, composé endothermique, doit croître avec l'élévation de la température, selon l'équation de van t'Hoff:

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

dont l'intégrale est:

$$\log K = \frac{-Q}{RT} + \text{constante};$$

Q est la chaleur de décomposition de deux molécules d'oxyde d'azote (43.2 Cal.), déjà indiquée plus haut; la température T est exprimée en degrés absolus; la constante d'intégration est obtenue par une observation de K à une température déterminée; elle a aussi été déduite du théorème de Nernst ¹. C'est en appliquant sans réserve ces relations que des auteurs, comme Nernst et Haber, ont calculé, pour les concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote, des valeurs croissant de manière continue avec la température; ces valeurs atteignent environ 5% à 3000°, 10% à 4000° et 25% à 9000°.

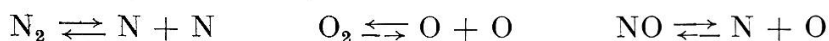
De tels résultats, en raison de l'autorité de Nernst et Haber, renforcèrent encore, à l'époque, l'opinion selon laquelle il fallait, pour produire de l'oxyde d'azote par voie thermique, demander à l'arc électrique des températures aussi élevées que possible.

Mais, même en admettant, ce qui n'est pas le cas, que l'oxyde d'azote se forme dans l'arc uniquement par voie thermique, il n'y a pas intérêt à élever la température au-dessus d'une certaine valeur. Car, comme nous l'avons montré il y a longtemps déjà ², la théorie, rappelée plus haut, est

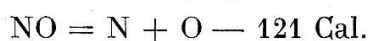
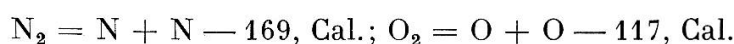
¹ Sur la concordance des valeurs obtenues à 1.600° C par ces deux méthodes, voir BRINER, BONER et ROTHEN, *Journ. Chim.-Phys.*, 23, 788 (1926).

² E. BRINER, *C.R.*, 155, 1149 (1912); 157, 281 (1913); *Archives, (IV)* 33, 82 (1913) et 36, 288 (1916); *Journ. Chim. Phys.*, 12, 109 (1914) et 13, 465 (1915).

incomplète dans ce sens qu'elle néglige d'autres réactions qui interviennent pour une part de plus en plus importante au fur et à mesure que la température s'élève. Ces réactions sont les dissociations des molécules d'azote, d'oxygène et d'oxyde d'azote en atomes, représentées par les processus réversibles:



Or, toutes ces dissociations exigent des énergies considérables, comme l'attestent leurs valeurs données ci-après:



Ainsi, ce dernier corps, qui est, comme nous l'avons vu, de formation endothermique à partir des molécules, c'est-à-dire de dissociation exothermique en molécules N_2 et O_2 , se produit par une réaction très exothermique à partir des atomes. D'une manière générale d'ailleurs, les composés dits endothermiques ne sont endothermiques que parce qu'on envisage leur formation à partir des molécules; à partir des atomes, ils sont tous fortement exothermiques¹.

Il résulte de ces considérations que, si les températures atteintes sont suffisamment élevées — et cet état de choses est réalisé dans l'arc — il doit exister dans le mélange azote-oxygène des proportions non négligeables d'atomes N et O. Ces atomes participent alors à la formation équilibrée d'oxyde d'azote par des réactions exothermiques; lorsque celles-ci deviennent prédominantes, les températures continuant à augmenter, on doit s'attendre, selon la loi du déplacement de l'équilibre, à une diminution de la concentration de l'oxyde d'azote. Ce raisonnement portait donc à conclure presque intuitivement à l'existence d'un maximum de concentration pour l'oxyde d'azote et, en général, pour tous les composés dits endothermiques.

Dans l'un de nos premiers mémoires sur le sujet², nous

¹ E. BRINER, *loc. cit.*

² E. BRINER, *Journ. Chim. Phys.*, 12, 109 (1914).

avons proposé une marche à suivre pour le calcul de ce maximum. Mais les éléments numériques nécessaires, notamment les chaleurs de formation des molécules d'azote et d'oxygène à partir des atomes, faisaient alors défaut. Depuis, ces données, qui sont indiquées plus haut, ont été déduites avec exactitude de l'étude des spectres, de telle sorte que, en collaboration avec B. Susz, nous avons pu reprendre cette étude et obtenir les résultats cherchés.

Le principe du calcul consiste à combiner l'équilibre entre molécules O_2 , N_2 et NO , seul pris en considération auparavant, avec les équilibres mentionnés plus haut entre ces molécules et les atomes N et O . En se servant alors des relations, déduites de la mécanique chimique, qui unissent les constantes d'équilibre et les températures, on parvient à un système d'équations que l'on résout pour diverses températures. On a obtenu ainsi ¹ les valeurs suivantes pour les concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote dans l'air ou dans un mélange équimoléculaire (50% d'azote et 50% d'oxygène):

Température absolue	Mélange équimol. à la pression 1 atm.	Mélange air à 1 atm.
3000°	4,63%	3,7 %
3500°	5,90%	4,7 %
3750°	5,42%	—
4000°	4,90%	3,67%

Comme on le voit, un maximum de concentration marqué est atteint à la température 3500°. Sa valeur est de 5,9% pour le mélange équimoléculaire et 4,7% pour l'air. Or, des températures de cet ordre, et même de beaucoup supérieures, sont réalisées dans les arcs suffisamment intenses.

Ainsi, de très hautes températures sont inutiles et même néfastes pour l'obtention de l'oxyde d'azote, et leur produc-

¹ Pour des exposés plus détaillés concernant ces calculs, voir E. BRINER et B. SUSZ, *Journ. Chim. Phys.*, 28, 206 (1931); *Helv.*, 18, 1468 (1935) [L'abréviation *Helv.* désigne les *Helvetica Chimica Acta*]; E. BRINER, *B. Soc. Chim. France* (5^{me} série), 4, 1325 (1937). Ces calculs, assez laborieux, ont été effectués avec la collaboration de E. Rod, de l'Observatoire de Genève.

tion, réalisée en concentrant de fortes puissances dans l'arc, ne peut aboutir qu'à un véritable gaspillage d'énergie.

A ce défaut s'ajoute encore l'action défavorable des températures élevées dans le phénomène dit de rétrogradation. On désigne sous ce nom la perte en oxyde d'azote que subit le système lorsqu'on le fait passer des zones chaudes, où l'oxyde d'azote a été engendré, aux zones de température inférieure à 1000°, où la vitesse de destruction de l'oxyde d'azote est pour ainsi dire négligeable. Pour sauver l'oxyde d'azote formé, il faut un refroidissement énergique — une trempe aussi rapide que possible — car, avec un abaissement de température lent, tout l'oxyde d'azote est décomposé. Si les régions très chaudes de l'arc renfermaient de l'oxyde d'azote à concentration plus élevée, les pertes d'énergie qu'occasionne toujours la trempe des gaz se justifieraient par le sauvetage de la majeure partie de l'oxyde d'azote formé; mais, comme nous venons de le montrer, ce n'est pas le cas et l'on ne peut, par conséquent, pas demander à la trempe de sauver ce qui n'existe pas.

D'autre part (et nous reviendrons sur ce point important dans les conclusions), les effets destructeurs, dus aux températures élevées, affecteront aussi, cela va sans dire, les molécules d'oxyde d'azote engendrées autrement, notamment par les actions électroniques. De toute façon, il conviendra donc d'éviter des régimes d'arc comportant des températures très élevées et s'efforcer au contraire d'abaisser, dans une certaine mesure, la densité d'énergie dans l'arc ¹. Mais, dans cette voie, on rencontre encore une limitation, qui est la stabilité de l'arc; car ce dernier exige, pour son entretien, un minimum d'énergie qu'il importe de lui fournir sous peine de le voir s'éteindre; et, bien naturellement, pour obtenir de l'oxyde d'azote avec l'arc, la première condition est qu'il y ait un arc.

Le problème se trouve donc ramené à rechercher les conditions qui permettent d'abaisser l'énergie consommée dans l'arc sans nuire à sa stabilité. A cet effet, plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre. Sans prétendre épuiser la question,

¹ On trouvera des développements plus détaillés de cette manière de voir dans E. BRINER, *B. Soc. Chim. de France*, loc. cit., p. 1334.

qui restera sans doute encore longtemps ouverte, nous voudrions ici en examiner trois, qui ont fait l'objet, ces dernières années, d'études au laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève. Ce sont:

1^o L'addition, aux électrodes, de métaux à bas potentiel d'ionisation; 2^o la circulation en dépression de mélanges gazeux sur l'arc; 3^o l'accroissement de fréquence du courant. Nous verrons que ces deux derniers moyens se sont montrés aussi très efficaces dans d'autres synthèses.

1. *Addition, aux électrodes, de métaux à bas potentiel d'ionisation.*

Cette addition trouve sa justification théorique par l'amélioration de l'ionisation, qui est ainsi réalisée. Or, comme l'avait déjà indiqué Ph.-A. Guye, dans l'ouvrage déjà cité, tout facteur améliorant l'ionisation est favorable au maintien de l'arc.

Le point de départ de nos essais se trouve dans la formule que l'on doit à Richardson et selon laquelle l'émission thermionique est rattachée au travail d'arrachement des électrons. Or, selon les recherches de Spanner ¹, ce travail d'arrachement est en rapport avec la structure électronique des éléments constituant la substance incorporée aux électrodes, c'est-à-dire avec le potentiel d'ionisation de ces éléments. Partant de là, nous avons été tout naturellement amenés à étudier les électrodes renfermant des éléments à bas potentiel d'ionisation, tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux. Effectivement, les essais qui ont été faits sur des arcs de très faible puissance ont conduit à des améliorations bien nettes du rendement, lorsqu'on ajoute, au cuivre des électrodes, des proportions plus ou moins fortes de métaux à bas potentiel d'ionisation. Voici par exemple les rendements enregistrés dans une série d'essais effectués en collaboration avec M. Wakker ².

¹ *An. der Physik*, 75, 614 (1924).

² E. BRINER et Ch.-H. WAKKER, *Helv.*, 15, 959 (1932) et Ch.-H. WAKKER, thèse, Genève, 1932.

Nature des électrodes	Potentiel d'ioni- sation en volts	Ten- sion en volts	Puis- sance ¹ en watts	Conc. NO en % en vol.	Rdt en gr. HNO ₃ par kwh	Accrois- sement du Rdt en %
Cu	Cu 7,69	957	127	2,25	10,45	—
Cu-Li à 0,8% Li	Li 5,37	805	107	2,83	16,53	58
Cu-Li à 1,7% Li	»	590	79	2,75	20,60	97
Cu-Li à 3% Li .	»	495	66	2,8	26,4	152
CuCa-Li à 1% Li et 1% Ca . .	Ca 6,8	480	64	2,44	22,8	116,1
Cu-Ba à 3,2% Ba	Ba 5,19	800	107	3,40	18,8	80

Comme on le voit, la tension a été abaissée par la présence du métal additionnel; de ce fait, l'arc jaillit plus facilement et plus régulièrement. Mais l'amélioration de rendement résulte aussi, pour une autre part, de l'accroissement de la concentration en NO, lequel est particulièrement marqué pour le lithium et le baryum. Le lithium a donné les meilleurs rendements, mais il faut remarquer que, du fait de son poids atomique peu élevé, il figure dans les électrodes en proportions atomiques beaucoup plus fortes; dans l'alliage à 1,7%, il y a 15 atomes de lithium pour 100 atomes de cuivre; à égalité de proportions atomiques, le baryum serait donc plus actif, puisque l'alliage à 3,2% ne renferme que 3 atomes de baryum pour 100 de cuivre.

Nous nous bornons à mentionner ces résultats qui ont été obtenus pour des arcs à très faibles puissances, car, aux puissances beaucoup plus élevées — et notamment aux puissances industrielles — les améliorations ont été moins marquées et même nulles ². Il est vrai que les fours industriels sur lesquels les essais ont été accomplis ne paraissent pas être agencés de manière à tirer un grand parti de l'action exercée par les additions aux électrodes.

¹ Celle-ci est donnée par le produit $ei \cos \varphi$ où e désigne la tension et i l'intensité; le facteur de puissance $\cos \varphi$ a été établi par des mesures oscillographiques et calorimétriques; la valeur trouvée est 0,95.

² Voir sur ce sujet E. BRINER, Ch.-H. WAKKER, H. PAILLARD et G. CARRISSON, *Helv.*, 19, 308 (1936) et E. BRINER, *B. Soc. Chim. France*, loc. cit.

2. Influence de la mise en dépression du gaz.

On sait qu'une diminution de pression facilite le jaillissement des décharges électriques. Les raisons en sont bien connues: en abaissant la pression, jusqu'à un degré de vide tout au moins, la conductibilité électrique du gaz augmente du fait que les particules électrisées (ions, électrons), rencontrant moins de molécules, acquièrent des vitesses moyennes plus élevées, et sont par conséquent plus aptes à provoquer des ionisations. Les courbes caractéristiques de la tension en fonction de l'intensité seront modifiées dans ce sens que les tensions nécessaires à l'allumage seront abaissées, ce qui sera spécialement avantageux dans le cas de l'arc alternatif.

Dans une étude méthodique de l'influence exercée par le facteur pression, il fallait donc s'attendre à trouver, pour les effets chimiques, des pressions optima dépendant de divers facteurs tels que: nature de la décharge, nature des électrodes, nature du gaz, fréquence du courant, puissance de l'arc etc. Il va sans dire que ces pressions optima seront, en général, différentes de la pression atmosphérique, car cette dernière n'a aucune raison d'être spécialement privilégiée. Effectivement, au cours de recherches déjà anciennes, faites avec plusieurs collaborateurs, nous avons observé que, dans diverses synthèses chimiques opérées par les décharges: celles de l'ammoniac ¹, de l'oxyde d'azote ² et de l'acide cyanhydrique ³, on obtient en abaissant la pression, des rendements maxima qui, dans plusieurs de nos séries d'essais, ont été atteints à des pressions de 100 mm environ. C'est aussi à des pressions de cet ordre que Haber et König ⁴ et plus tard Collins et Tartar ⁵ ont obtenu les concentrations les plus élevées en oxyde d'azote: 10% dans l'air et 14% dans le mélange équimoléculaire azote-oxygène.

¹ E. BRINER et E. METTLER, *Journ. Chim. Phys.*, 6, 137 (1908); E. BRINER et BÄRFUSS, *Journ. Chim. Phys.*, 27, 71 (1919).

² E. BRINER et E. DURAND, *C.R.*, 145, 248 (1907); *Journ. Chim. Phys.*, 7, 1, 1909).

³ E. BRINER et BÄRFUSS, *Helv.*, 2, 663 (1919).

⁴ *Z. Elektrochem.*, 13, 724 (1907).

⁵ *Journ. Phys. Chem.*, 39, 595 (1926).

Dans plusieurs de nos publications, nous avons eu l'occasion de retenir ces constatations comme une preuve de plus démontrant que la production de l'oxyde d'azote par l'arc ne dépend pas uniquement des actions thermiques réglées par des équilibres chimiques; si tel était le cas, en effet, l'abaissement de la pression eût exercé une action nulle (formation de NO à partir de N_2 et O_2 , sans changement de volume), ou défavorable (formation de NO à partir de N et O, avec contraction de volume).

Si la mise en dépression du gaz est souvent favorable en elle-même aux synthèses chimiques opérées avec l'arc, ces avantages peuvent être encore plus grands lorsqu'on l'associe à l'accroissement de fréquence. En effet, on diminue encore ainsi la puissance minimum nécessaire à l'entretien d'un arc stable, ce qui entraîne, comme on l'a déjà dit et comme on le verra plus loin, de notables améliorations du rendement énergétique.

3. *Accroissement de la fréquence du courant.*

Il est bien connu que cet accroissement est accompagné de la diminution, voire même de la suppression, des pointes d'allumage dont il a été question plus haut. Cet effet résulte de ce que l'ionisation du milieu gazeux a moins de temps pour se dissiper d'où résulte une conductibilité mieux entretenue. Il en découlera donc une diminution de l'énergie nécessaire au maintien de l'arc avec toutes les conséquences favorables sur le rendement qui ont été relevées plus haut. Cependant, s'il n'y avait que l'effet de diminution ou de suppression des pointes d'allumage, la tension continue, abstraction faite de l'incommodité de la transformation et du transport du courant continu, serait toujours préférable à une tension alternative. Or, les essais dont les résultats seront indiqués plus loin nous ont montré qu'à des fréquences suffisamment élevées il était possible d'entretenir un arc stable à des tensions bien inférieures à celles qu'exige cet entretien en courant continu. D'autres phénomènes doivent donc intervenir, qui seront signalés à propos des particularités présentées par les oscillogrammes du courant.

Il convient auparavant d'exposer l'essentiel des méthodes de travail et de mesures auxquelles nous avons eu recours pour les opérations en fréquence accrue. Elles nous paraissent justifier tout spécialement une mention, car c'est par l'accroissement des fréquences que nous sommes parvenus aux améliorations les plus marquées du rendement énergétique. Pour ces essais, nous avons pu bénéficier du concours de deux collaborateurs, B. Siegrist et Ch.-H. Wakker, particulièrement bien entraînés dans la pratique des courants à haute fréquence. C'est avec eux qu'ont été obtenus les premiers résultats de nos recherches dans la synthèse de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc à haute fréquence.

La première condition expérimentale à remplir était l'obtention de courants à fréquences déterminées et « pures ». Car, dans la plupart des dispositifs utilisés avant nous, des courants de fréquences variées interviennent en même temps; or il est bien évident que les expériences exécutées dans ces conditions ne peuvent pas conduire à des données bien significatives.

Nous avons utilisé, pour les basses fréquences, le courant du réseau (50 cycles/seconde); pour les fréquences modérées (1400 et 1800 cycles/seconde), le courant nous a été fourni par des alternateurs; pour les fréquences élevées (10^6 , 10^7 , 10^8 cycles/seconde), M. Siegrist a construit des oscillateurs à lampe; quant au courant continu, nous l'avons tiré des redresseurs alimentant les lampes.

Nous passons sur une description plus détaillée des installations, que l'on trouvera dans les publications antérieures¹; on s'en fera une idée d'après le schéma général² représenté figure 1. Il y a lieu cependant de dire quelques mots de l'oscillographe cathodique, dont l'emploi a rendu possible l'exécution de notre programme d'essais. Cet instrument, dont le principe repose

¹ B. SIEGRIST, Ch.-H. WAKKER et E. BRINER, *Helv.*, 19, 287 (1936) et B. SIEGRIST, *thèse*, Genève, 1936; E. BRINER, *B. Soc. Chim. France*, *loc. cit.*

² La première de nos installations a été montée au Laboratoire de Physique de l'Université de Genève; nous exprimons nos sincères remerciements à M. le professeur Weiglé, directeur de ce laboratoire, ainsi qu'à ses collaborateurs, pour le concours bienveillant qu'ils nous ont prêté.

sur l'absence d'inertie d'un flux d'électrons, convient en effet tout spécialement à l'étude des courants à haute fréquence.

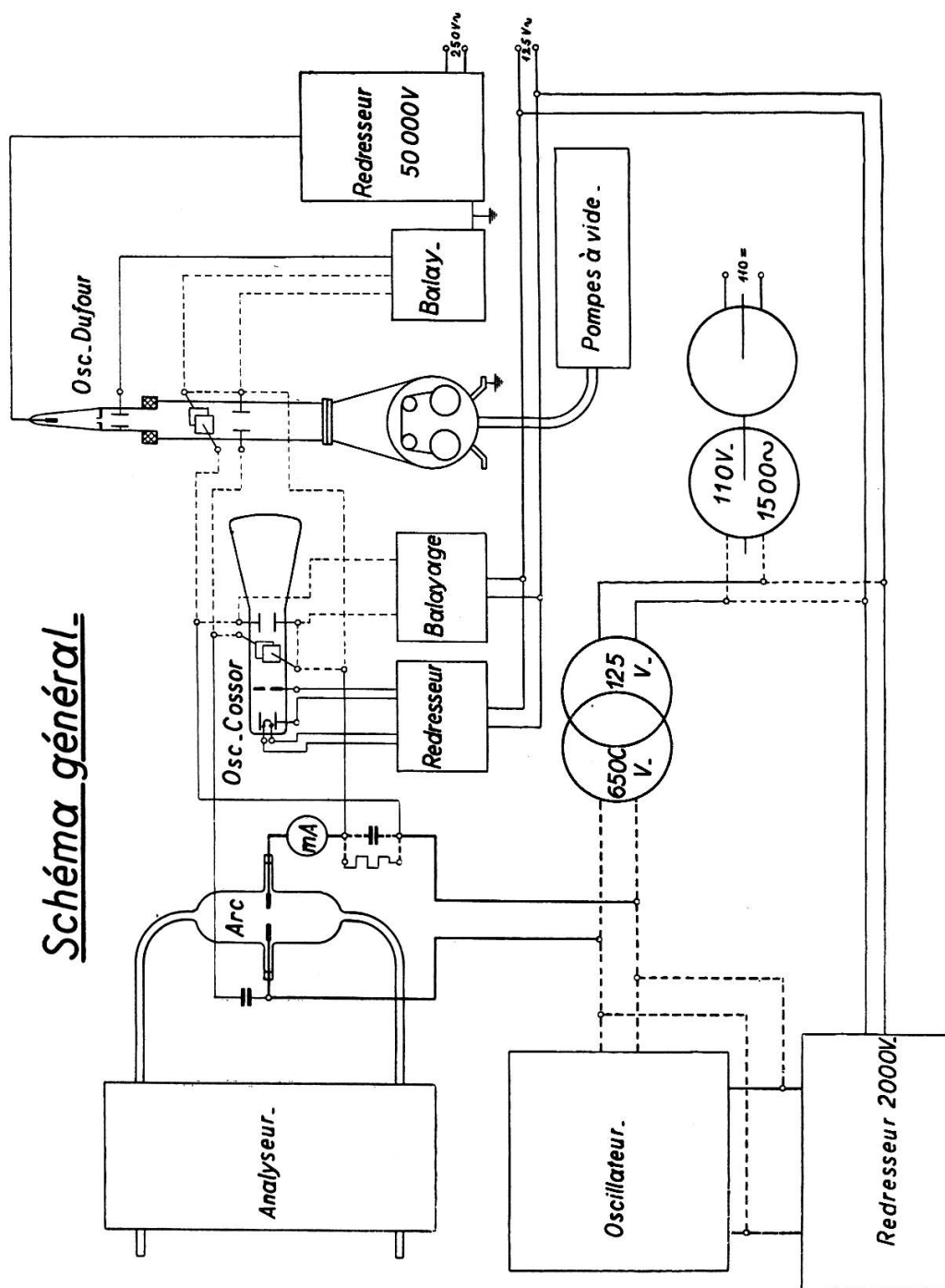


Fig. 1.

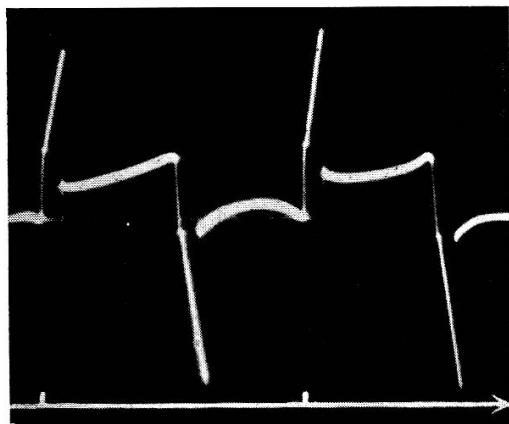
Pour ces mesures, nous avons utilisé deux modèles d'oscillographes cathodiques, un modèle à cathode froide, type Dufour, et un modèle à cathode chaude, type Cossor. Le modèle Dufour

a l'inconvénient d'exiger des tensions élevées (50000 volts et plus), mais il nous a permis d'opérer, tout au moins pour le tracé de la courbe des tensions, jusqu'à des fréquences de 10^8 cycles/seconde. L'oscillateur Cossor n'est pas approprié aux fréquences supérieures à 10^7 cycles/seconde; en revanche, il n'exige que des tensions de 2 à 3000 volts et se branche directement sur le réseau.

Dans l'oscillographe cathodique, le flux d'électrons émis par la cathode passe entre deux paires de plaques perpendiculaires l'une à l'autre et vient frapper ensuite un écran fluorescent ou un film photographique. Pour obtenir les courbes représentant les variations des tensions avec le temps, une des paires de plaques est en relation avec la tension aux bornes de l'arc et la seconde avec un champ de balayage synchronisé. Pour les courbes: intensité en fonction du temps, la première paire de plaques est connectée aux bornes d'une résistance ou d'une capacité parcourue par le courant alimentant l'arc. Mais le service particulièrement important que nous a rendu l'oscillographe est la mesure relativement commode et exacte de cette grandeur, dont la connaissance nous était indispensable: la puissance consommée dans l'arc. Celle-ci est donnée par le produit $ei \cos \varphi$ de la tension e , par l'intensité i et par le facteur de puissance $\cos \varphi$ (φ angle de décalage de l'intensité sur la tension). Si, pour les courants à basse fréquence, les déterminations des puissances ne présentent pas de difficulté, il n'en est pas de même aux fréquences élevées. Pour celles-ci, des instruments bien appropriés à nos conditions expérimentales font défaut. En vue des déterminations de puissance avec l'oscillographe, une des paires de plaques dévie le flux d'électrons proportionnellement à la tension et l'autre proportionnellement à l'intensité. Les oscillogrammes sont alors constitués par des courbes fermées, qui comportent comme coordonnées la tension e et l'intensité i ; l'aire de ces courbes, mesurée par planimétrie, sera donc proportionnelle à la puissance $ei \cos \varphi$. Sans entrer dans le détail de ces déterminations et des corrections à faire intervenir (on les trouvera exposées dans les publications citées plus haut), il est peut-être utile de noter qu'en réalité on détermine par le procédé le

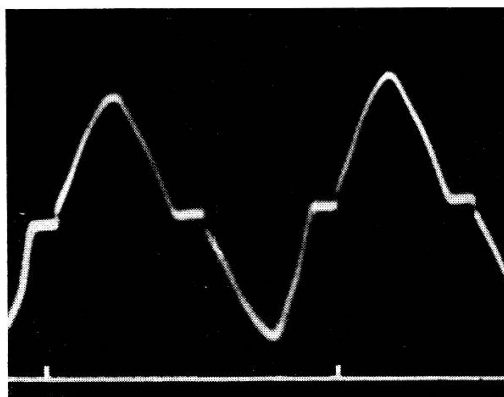
tension

50 cycles



$2 \cdot 10^{-2}$ sec

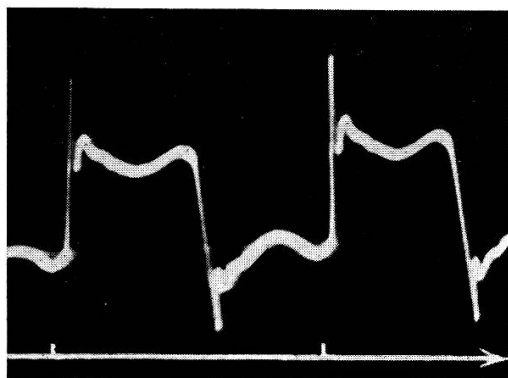
intensité



$2 \cdot 10^{-2}$ sec

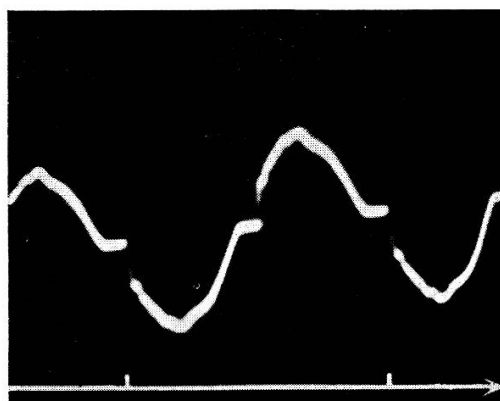
tension

1500 cycles



$7 \cdot 10^{-4}$ sec

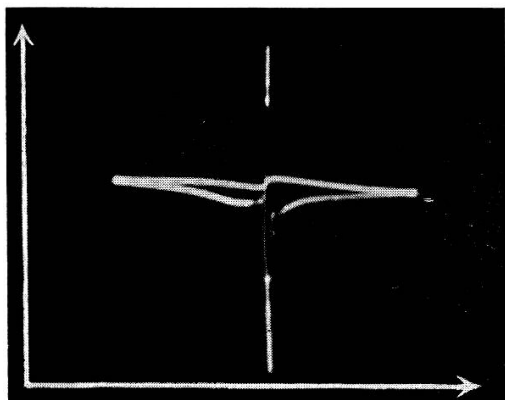
intensité



$7 \cdot 10^{-4}$ sec

50 cycles

puissance

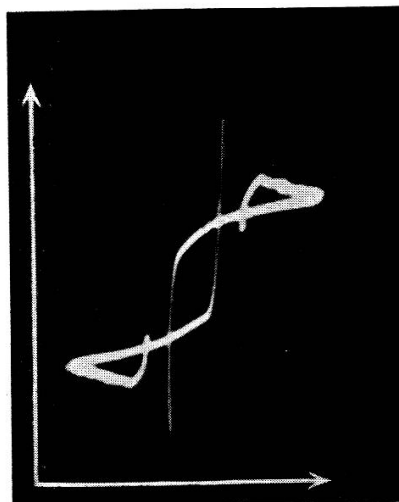


i

1500 cycles

puissance

e



i

Fig. 2. — Oscillogrammes.

facteur de puissance $\cos \varphi$, la tension étant donnée par une mesure oscillographique (contrôlée par un voltmètre à tube) et l'intensité par un ampèremètre.

Pour déterminer le rendement énergétique en oxyde d'azote produit, il faut connaître, outre la puissance, la quantité de NO formée; cette quantité se déduit du débit du gaz qui circule, indiqué par l'anémomètre, et de la concentration de l'oxyde d'azote. Celle-ci a été mesurée par analyse directe ou par un dispositif photométrique, en mettant à profit, pour les doser, la coloration des gaz nitreux.

Au sujet des oscillogrammes, les figures 2 et 3 permettront de se faire une idée de la forme des courbes de tension, des intensités et des puissances aux différentes fréquences¹. Aux basses fréquences, les courbes de tension sont caractérisées par de fortes pointes d'allumage; les courbes d'intensité sont beaucoup plus régulières. Mais, en augmentant les fréquences, les pointes d'allumage s'atténuent pour disparaître à la fréquence 10^7 et au-dessus; les courbes deviennent alors des sinusoïdes parfaites.

Naturellement, les oscillogrammes de puissance se ressentiront des fluctuations subies par les tensions. Aux basses fréquences, les courbes de puissance sont très irrégulières; mais avec l'accroissement de fréquence, elles prennent de plus en plus la forme d'une ellipse.

A la fréquence 10^8 cycles/seconde, en raison du fort courant capacitif passant dans l'oscillographe, il n'a pas été possible d'utiliser cet instrument pour les mesures de puissance. Nous nous sommes donc bornés, pour cette fréquence, à renregistrer la forme rigoureusement sinusoïdale de la courbe de tension.

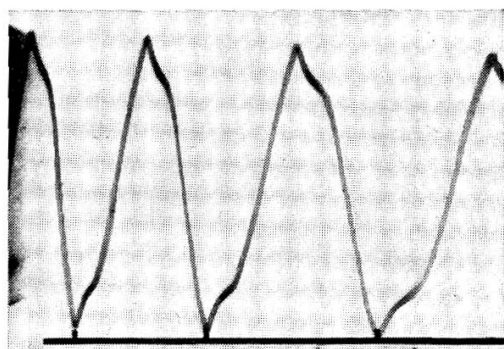
Nous reviendrons encore plus tard sur certaines des particularités de ces oscillogrammes.

Des séries d'essais faites en collaboration avec MM. Siegrist et Wakker, nous extrayons quelques résultats parmi les plus

¹ D'autres oscillogrammes, présentant les mêmes caractéristiques se trouvent dans le mémoire E. BRINER, J. DESBAILLETS, H. PAILLARD (*Helv.*, 21, 115 (1937)), portant sur la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc.

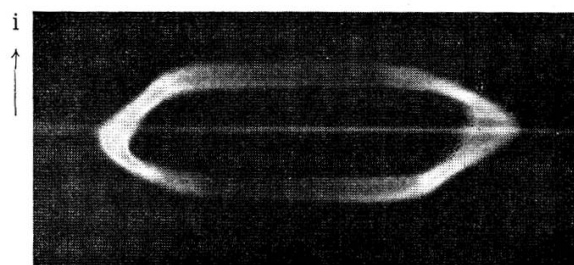
tension

10^6 cycles



$2 \cdot 10^{-6}$ sec

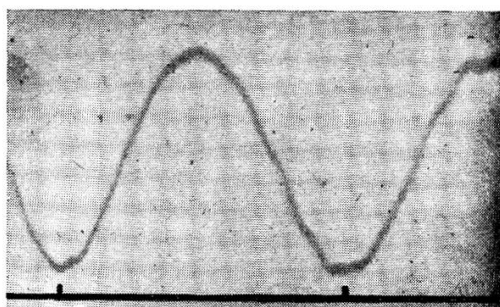
puissance



→ e

tension

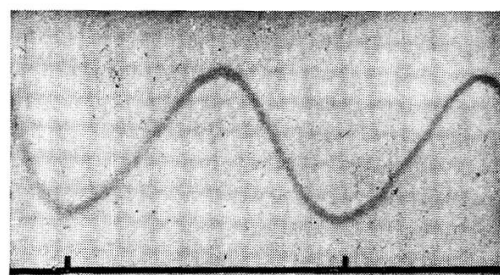
10^7 cycles



10^{-7} sec

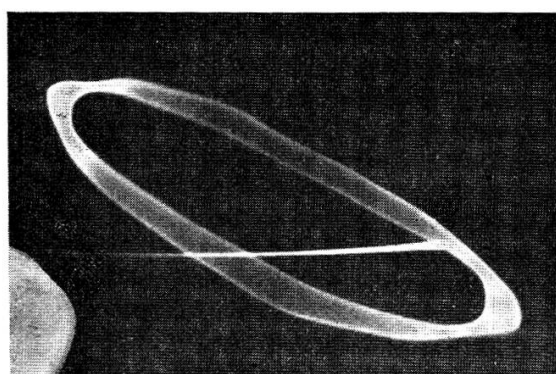
puissance = 40 W

intensité



10^{-7} sec

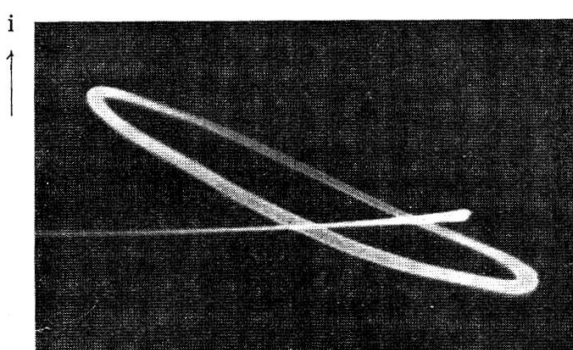
puissance = 11 W



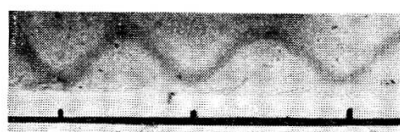
→ e

10^8 cycles

tension



→ e



10^{-8} sec

Fig. 3. - Oscillogrammes.

caractéristiques; ils ont été obtenus en utilisant un petit four de laboratoire et en opérant à la pression ordinaire, au débit de 32 litres/heure, qui est à peu près le débit optimum pour les conditions expérimentales adoptées. Nous réunissons ces valeurs dans le tableau suivant, en les groupant pour chaque fréquence par ordre de puissance décroissante, la puissance la plus faible correspondant à peu près (sauf pour la fréquence 10^7) à la limite de stabilité de l'arc dans les conditions de l'opération.

Fréquence	Inten- sité en mil- liam- pères	Ten- sion en volts	Puis- sance en watts	Conc. NO en % en vol.	Rdt énerg. en gr. NO ₃ H au kwh
Courant continu. . . .	175	530	93	2,0	19,7
» »	127	595	75	1,8	23,4
» »	78	715	56	1,5	22,8
50 cycles/seconde . . .	201	505	97	1,8	16,6
»	160	550	83	1,6	17,5
1400 cycles/seconde . .	162	500	77	1,5	17,8
»	110	500	52	1,4	24,4
»	45	790	40	1,2	32,4
10^6 cycles/seconde . . .	180	408	73	2,0	24,1
»	112	453	51	1,8	31,9
10^7 cycles/seconde . . .	156	485	61	1,8	27,0
»	126	492	40	1,6	37,5
»	90	660	25	1,6	61,1
»	55	797	12	1,6	128,5

Dans des essais récents, effectués en collaboration avec MM. Siegrist et Paillard, il a été possible, à la fréquence 10^7 , de pousser encore la réduction de la puissance un peu plus loin: jusqu'à 4,5 watts; la mesure a donné alors un rendement un peu supérieur à 150 gr au kwh. Mais, à des puissances aussi faibles, auxquelles correspond la production de minimes quantités d'oxyde d'azote, les mesures perdent beaucoup en précision et les valeurs obtenues ne représentent qu'un ordre de grandeur.

Deux constatations principales ressortent de ces essais :

- 1^o La puissance compatible avec un arc stable est de beaucoup la plus faible aux fréquences élevées; à ces fréquences, elle est bien inférieure à celle que requiert le passage de l'arc continu.
- 2^o Pour chaque fréquence, et cela conformément au principe énoncé plus haut, le rendement augmente avec l'abaissement de puissance. Les valeurs de 127 et plus au kwh, obtenues à la fréquence 10^7 cycles/seconde dépassent beaucoup les rendements réalisés dans les fours industriels, qui sont au maximum de 70-80 gr au kwh.

Comparant les concentrations en oxyde d'azote aux différentes puissances, faisons remarquer encore qu'à la fréquence élevée de 10^7 cycles/seconde les valeurs de ces concentrations restent pratiquement constantes. Dans ces conditions expérimentales, un peu spéciales il est vrai, on n'aura donc pas intérêt à augmenter la puissance puisqu'on parvient à la même concentration en dépensant moins d'énergie.

Sans vouloir nous livrer à une étude approfondie du mécanisme de production des décharges électriques, sujet qui s'écarte du problème traité ici, il est cependant une question que nous devons nous poser et examiner, car, comme on vient de s'en rendre compte, elle peut avoir des répercussions sur le phénomène chimique, en l'espèce, ici, la synthèse de l'oxyde d'azote: Pourquoi les hautes fréquences permettent-elles de maintenir un arc stable à faible puissance ? La raison n'en est pas, comme on l'a fait déjà remarquer, l'atténuation et la suppression des pointes d'allumage, car, s'il n'y avait que cette raison, ce serait le courant continu qui l'emporterait. Or, le tableau ci-dessus l'a montré, l'arc alimenté par des courants de fréquences suffisamment élevées peut jaillir régulièrement à des puissances beaucoup plus faibles qu'en continu.

Tenant compte des travaux récents de divers physiciens, les observations faites nous conduisent à penser que l'amélioration de la stabilité de l'arc se rattache à un changement important du régime de la décharge, qui passe, à de certains moments,

et en de certaines régions, du régime d'arc au régime d'effluve et vice-versa, avec peut-être une transition par le régime d'étincelle. Ce qui nous paraît militer en faveur de cette manière de voir, ce sont les particularités présentées par les oscillogrammes de puissance aux fréquences élevées. En étudiant de plus près ces oscillogrammes, on constate qu'ils sont constitués par deux ellipses superposées (voir les fig. 2 et 3), une ellipse allongée et étroite, correspondant au régime d'effluve, et une seconde ellipse, raccourcie mais plus large, se rapportant au régime d'arc; la surface floue, — visible sur les oscillogrammes —

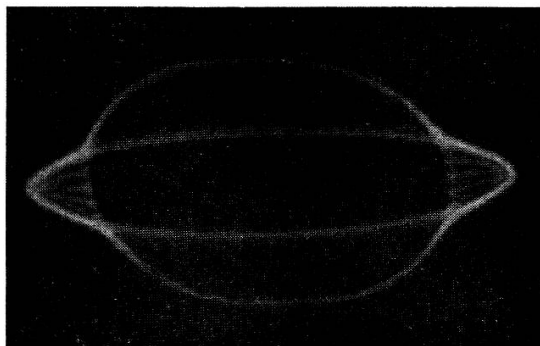


Fig. 4.

délimitée par ces deux courbes, serait alors due à des passages irréguliers d'un régime à l'autre. Aux puissances les plus faibles, les oscillogrammes se réduisent à une seule ellipse, la décharge jaillissant uniquement sous forme d'effluve. Dans un des essais, B. Siegrist a réussi à obtenir une séparation particulièrement nette des deux ellipses, comme on peut le voir sur l'oscillogramme de la figure 4. La superposition des deux ellipses correspondrait, sur la courbe caractéristique, à des chevauchements partiels des tronçons de courbe relatifs au régime effluve et au régime arc.

Cette interprétation trouve une confirmation dans les caractéristiques ascendantes (intensité croissante en même temps que la tension), que nous avons constatées aux fréquences élevées dans un autre travail ¹, dont il sera question plus loin

¹ E. BRINER, J. DESBAILLETS et J.-P. JACOB, *Helv.*, 21, 1570 (1938).

et qui concerne la production de l'acétylène au moyen de l'arc électrique.

Au sujet de l'effet produit par ces changements de régime, il faut remarquer que les régimes d'étincelle ou d'effluve sont très favorables aux activations et aux ionisations par choc. Quant à l'entretien amélioré de l'ionisation, auquel il convient de faire remonter la stabilité de l'arc aux fréquences élevées, on est conduit à l'attribuer à des oscillations d'électrons ou d'ions, dont plusieurs physiciens ont envisagé l'entrée en jeu ¹. C'est ainsi que, selon un calcul approximatif fait par M. Siegrist, à la fréquence 10^8 cycles/seconde et pour une tension d'arc de 500 volts entre deux électrodes distantes de 6 mm, les ions N^+ peuvent se maintenir en oscillation.

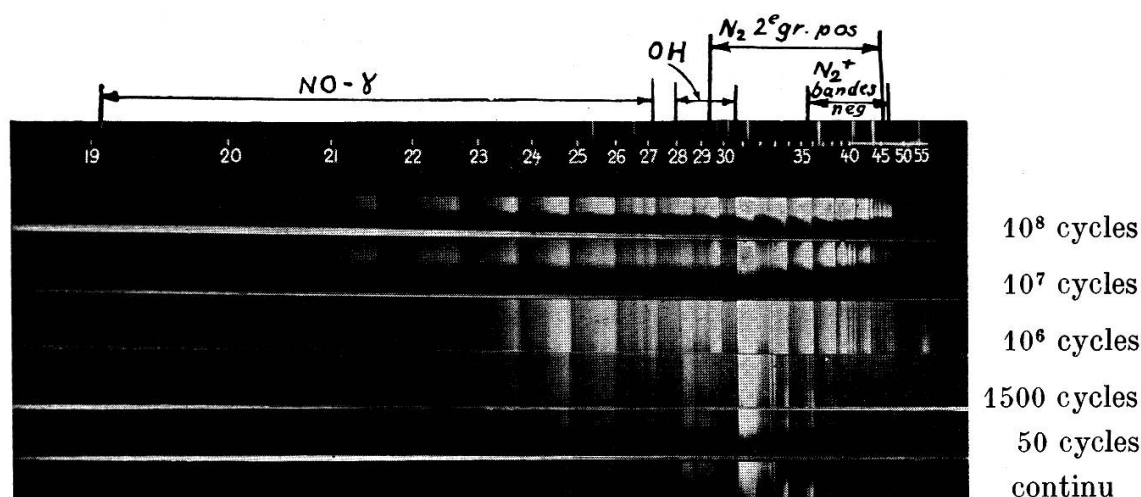


Fig. 5.

Dans un ordre d'idées connexe, nous nous sommes demandé quelle répercussion pouvait exercer l'accroissement de la fréquence sur la constitution — très complexe, du fait de la diversité des particules — d'un gaz parcouru par les décharges. C'est là un point qui présente aussi de l'importance pour la synthèse de l'oxyde d'azote, car il peut contribuer à éclaircir les conditions favorables à la production des espèces de par-

¹ KIRCHNER, *An. der Phys.*, 77, 285 (1925). DOHDE, *ibid.*, 12, 569 (1932). LAPORTE, *C.R.*, 192, 1555 (1931).

ticules à partir desquelles se forme l'oxyde d'azote. Des données sur ce sujet sont fournies par l'examen des spectrogrammes pris aux différentes fréquences. Une première recherche dans cette direction a été faite en collaboration avec B. Siegrist et B. Susz¹; la comparaison des spectrogrammes — représentés sur la figure 5 — se rapportant aux différentes fréquences fait apparaître, aux fréquences élevées, une intensification de certaines bandes, notamment celles de l'oxyde d'azote et de l'azote ionisé, avec un prolongement du spectre dans l'ultra-violet; cela malgré que la puissance consommée par l'arc ait été considérablement réduite. Autrement dit, l'excitation et l'ionisation sont favorisées par les fréquences élevées, ce qui tendrait à confirmer les vues qui viennent d'être exposées.

Les résultats favorables obtenus en faisant intervenir individuellement l'une ou l'autre des conditions de travail dont il a été question incitaient à les associer d'une manière rationnelle en vue d'additionner, dans la plus large mesure possible, leurs effets. Nous donnons ci-après quelques exemples de ces combinaisons, qui ont abouti à des améliorations de rendement particulièrement marquées.

Combinaison de l'accroissement de la fréquence, de l'addition aux électrodes de métaux légers et de l'enrichissement en oxygène du mélange gazeux.

Pour ces essais, qui ont été effectués en collaboration avec Ch.-H. Wakker, nous avons utilisé une installation semi-industrielle, montée au laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève et destinée à servir soit aux recherches, soit à l'enseignement pratique². Dans

¹ *Helv.*, 21, 134 (1938); d'autres résultats seront donnés plus loin à propos de la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc.

² Pour cette installation, nous avons bénéficié de généreuses subventions de l'Aluminium-Fonds, Neuhausen, et de la Société Académique de Genève; elle a été construite par notre habile mécanicien, M. Parchet, d'après un plan établi avec la collaboration de MM. Pailard et Wakker.

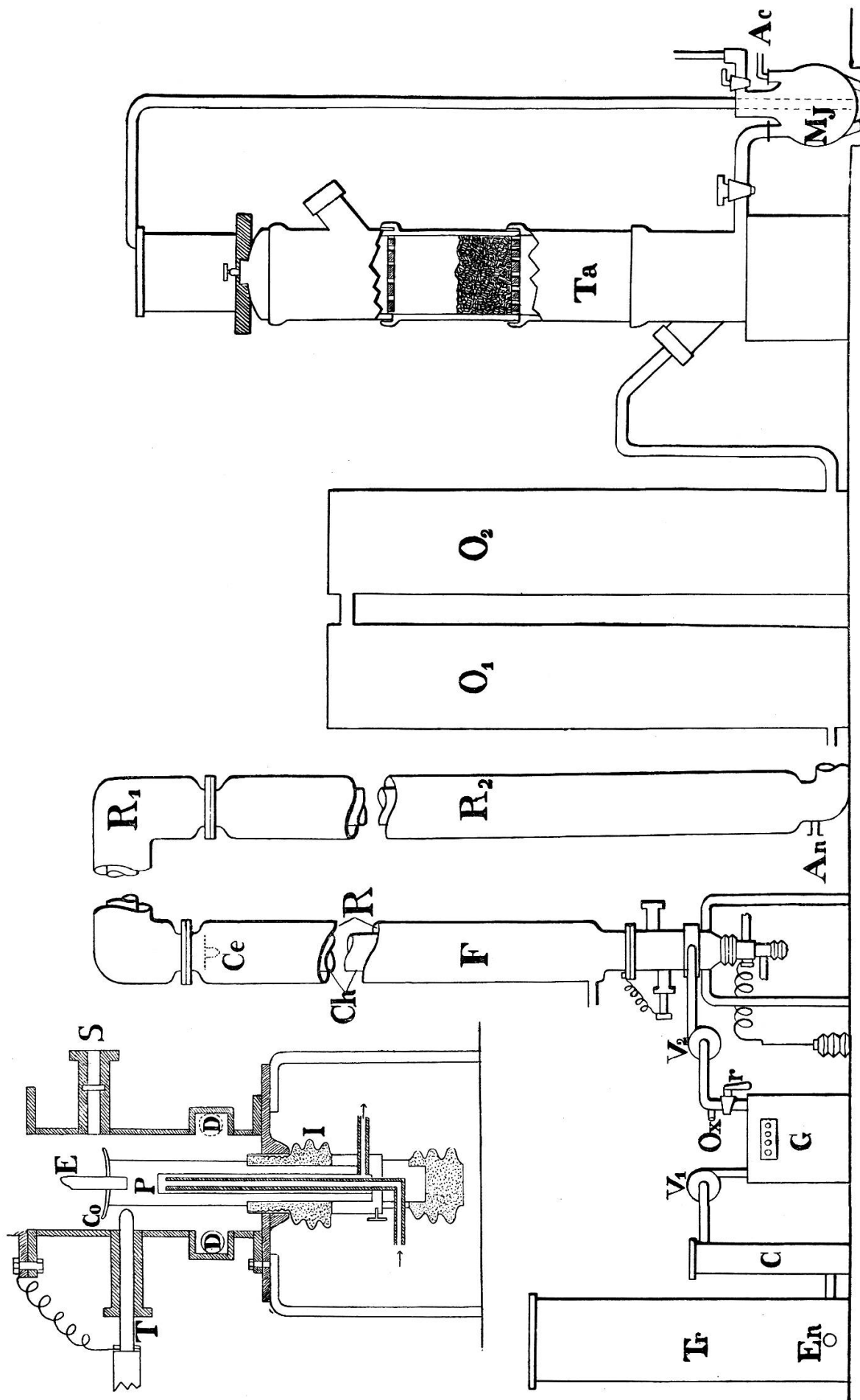


Fig. 6.

cette installation, représentée schématiquement dans la figure 6, l'air aspiré par deux ventilateurs (V_1 et V_2), à vitesse réglable, passe dans une tour de dessiccation à chaux vive (Tr), puis dans un compteur sec (G). Il est injecté latéralement ensuite dans le bas du four (F), qui est un four type Schönherr petit modèle ¹. Il est constitué essentiellement par un tube de fer entouré d'un manchon également en fer (R); un courant d'eau circule dans le manchon.

L'air monte hélicoïdalement dans le four en soufflant l'arc, qui jaillit entre l'électrode centrale (E), fixée sur le porte-électrode (D) dans la partie inférieure du four, et les parois du four ou une contre-électrode (Ce), disposée dans la partie supérieure. Les gaz sortant sont refroidis d'abord dans un réfrigérant horizontal en fer (R_1), puis dans un autre, vertical (R_2), en aluminium. De là, ils se rendent dans deux chambres d'oxydation (O_1 et O_2) d'un volume ² total de 350 litres et dans une tour d'absorption (Ta) en grès où les oxydes d'azote sont retenus comme acide nitrique; un monte-jus (Mj) à air comprimé arrivant par (Ac) sert à la mise en mouvement de l'acide.

L'appareillage électrique comprend deux transformateurs montés en parallèle avec un disjoncteur sur le primaire. Le circuit de l'arc est branché sur le secondaire des transformateurs; une bobine de self sans fer, montée en série, assure la stabilité et permet de régler l'intensité du courant, et, par là, la puissance mise en jeu dans le four. Un ampèremètre, deux voltmètres, un wattmètre et un compteur d'énergie donnent toutes les indications nécessaires à la bonne marche des essais et au calcul des rendements. La concentration des oxydes d'azote est donnée par l'analyse; cette concentration peut être contrôlée à chaque instant par un dispositif photométrique.

¹ Cet appareil a été obligeamment mis à notre disposition par la Société pour l'Industrie chimique à Bâle. Pour les caractéristiques industrielles du four Schönherr, voir Ph.-A. GUYE, *L'acide nitrique synthétique par combustion électrique de l'azote*, loc. cit.

² Pour le calcul des volumes des chambres, dans lesquelles doit s'accomplir l'oxydation de l'oxyde d'azote, on s'est servi des tableaux établis par BRINER, PFEIFFER et MALLET (*Journ. Chim. Phys.*, 21, 25 (1924)), d'après les formules de la cinétique chimique.

L'installation permet d'opérer jusqu'à des puissances de 18 kilowatts et de préparer de l'acide nitrique à 30-40 %, en quantité équivalant à environ 1 kg d'acide nitrique 100% à l'heure.

Nos essais ont été effectués à la fréquence du réseau (50 cycles/seconde) et à la fréquence de 1800 cycles/seconde obtenue au moyen d'un alternateur. Les électrodes étaient constituées par du cuivre pur ou additionné de 3% de lithium. Enfin, nous avons eu recours à l'addition, à l'air, d'oxygène, de façon à réaliser un mélange 50% O₂ 50% N₂. La théorie fait prévoir en effet, et la pratique l'a confirmé, que de tels mélanges donnaient lieu, par rapport à l'air, à des accroissements de rendement ¹.

Le tableau ci-dessous ² résume les résultats des mesures comparatives faites aux fréquences 50 et 1800 cycles/seconde, et à des puissances dépassant de peu la limite compatible avec un arc stable. Dans ce tableau, les tensions sont données en kilovolts (kv), les puissances en kilowatts (kw), les concentrations de NO en % en volume, et les rendements (Rdt) en grammes NO₃H par kwh; A désigne les accroissements de

Fré- quence	Elec- trodes	Gaz	Ten- sion en kv	Puis- sance en kw	Conc. NO en %	Rdt	A
50	Cu	air	2,50	12,2	1,37	41,0	—
1800	Cu	air	2,85	8,6	1,37	57,5	40
50	Cu-Li	air	2,23	11,5	1,62	51,7	—
1800	Cu-Li	air	2,45	7,8	1,50	71,4	37
50	Cu	air + O ₂	2,60	12,6	1,84	53,3	—
1800	Cu	air + O ₂	2,70	8,2	1,57	70,5	33
50	Cu-Li	air + O ₂	2,32	11,9	2,16	66,2	—
1800	Cu-Li	air + O ₂	2,63	8,0	1,94	88,4	34
50	Cu	air	2,50	12,2	1,36	41	—
1800	Cu-Li	air + O ₂	2,63	8	1,94	88,4	115

¹ Cette adjonction d'oxygène est d'ailleurs pratiquée dans plusieurs usines utilisant le procédé à l'arc.

² Il est extrait du mémoire Ch.-H. WAKKER et E. BRINER, *Helv.*, 19, 320 (1936).

rendement en % lorsque on change les conditions, comme il est indiqué, notamment en passant des fréquences 50 à 1800 cycles/seconde.

On voit que l'accroissement de la fréquence permet d'abaisser la puissance, ce qui a pour résultat d'accroître le rendement, dans tous les cas étudiés, de 33 à 40 %. De plus, cet accroissement, remarquons-le, est réalisé pour la fréquence relativement modérée de 1800 cycles/seconde.

Les essais consignés dans ce tableau comportent encore un autre enseignement; ils montrent, et c'est ce dont nous voulions nous rendre compte aussi, quel profit on peut tirer, pour les synthèses opérées par les décharges électriques, de l'association de divers facteurs favorables: ici, l'addition du lithium aux électrodes, l'accroissement de la fréquence et l'enrichissement de l'air en oxygène. Ce faisant, on totalise une amélioration de 115 %. Le rendement atteint alors — près de 90 gr d'acide nitrique au kwh — dépasse celui qui est réalisé dans les grands fours. Il n'est pas inutile de relever à ce propos qu'il a été obtenu pour des puissances de quelques dizaines de kilowatts, dans une installation en tous points semblable, sauf les dimensions, aux installations industrielles.

Combinaison de l'accroissement de fréquence et de la mise en dépression des gaz.

Comme exemple de l'efficacité de ces conditions de travail, nous citerons des résultats ¹ obtenus récemment avec l'installation de haute fréquence et de faible puissance dont il a été question plus haut.

Dans cette série, les dosages ont été faits en utilisant une méthode analytique appropriée aux très petites quantités d'oxyde d'azote, telles qu'on les obtient en opérant, ce qui a été le cas, à des puissances de l'ordre de quelques watts seulement. Nous reproduisons, dans le tableau ci-dessous, un certain

¹ E. BRINER, J. DESBAILLETS, F. RICHARD et H. PAILLARD, *Helv.*, 22, 1096, 1939.

nombre de ces résultats. Les valeurs inscrites dans les colonnes se rapportent à :

- d au débit (en litres/heure), mesuré à l'anémomètre;
 h à la pression (en mm de mercure), mesurée au manomètre;
 I à l'intensité du courant (en milli-ampères), mesurée à l'aide d'instruments à fil chaud ou à thermo-couple;
 E à la tension en volts aux électrodes, mesurée par la méthode oscillographique;
 $\cos \varphi$ au facteur de puissance, mesuré par la méthode oscillographique;
 P à la puissance, en watts, donnée par le produit $E \times I \times \cos \varphi$;
 cou- à l'angle de couplage des selfs de l'oscillateur, l'angle de 90°
 plage correspondant au couplage le plus serré;
 C à la concentration de l'oxyde d'azote dans les gaz (exprimée en % volumétrique); ces concentrations sont déduites du débit gazeux et des quantités de NO déterminées par l'analyse;
 Rdt au rendement énergétique, compté en gr de HNO_3 au kilowatt-heure.

d	h	I	E	$\cos \varphi$	P	Cou- plage	C	Rdt
22	50	48	98	0,22	1,0	70°	0,31	193
22	50	61	90	0,28	1,5	60°	0,46	187
22	45	70	99	0,41	2,1	50°	0,46	133
22	50	72	94	0,50	3,4	40°	0,57	103
22	96	50	121	0,22	1,3	70°	0,31	155
22	100	60	105	0,30	1,9	60°	0,46	150
22	98	78	104	0,45	3,6	50°	0,64	110
22	102	75	92	0,48	3,3	40°	0,47	88
46	105	78	123	0,31	3,0	70°	0,18	84
46	99	53	125	0,28	1,8	70°	0,14	113
46	86	60	114	0,31	2,1	60°	0,32	200
44	100	75	98	0,53	3,9	40°	0,24	80

La variation des rendements observés lorsqu'on modifie les conditions, montre quelle est l'influence des différents facteurs. Comme on le voit, dans des conditions bien précisées, on peut atteindre des rendements de l'ordre de 200 gr d'acide nitrique au kwh, donc près de trois fois plus élevés que les rendements atteints dans les fours industriels. Il s'agit, il est vrai, ici, d'essais

portant sur des puissances très faibles, mais nous pouvons signaler qu'un groupe industriel français ¹, s'inspirant de nos études, est parvenu également à des rendements de l'ordre de 200 gr d'acide nitrique au kwh à des concentrations de 2 à 3,5% en NO. Dans ces opérations, pour lesquelles un four d'une puissance de quelques kilowatts a été établi, on a combiné la haute fréquence avec une circulation extrêmement rapide des gaz en dépression; une telle vitesse de passage du gaz est rendue possible par la grande stabilité de l'arc aux fréquences élevées. Les rendements énergétiques ont été déduits de mesures calorimétriques, donc par une méthode totalement différente de celle que nous avons utilisée.

La conclusion de cet ensemble d'essais relatifs au problème de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc est bien nette. En mettant en œuvre les moyens suggérés par une meilleure connaissance du mécanisme de l'action chimique de l'arc électrique, on a pu réaliser de très fortes améliorations des rendements énergétiques. Au rendement de 200 gr d'acide nitrique au kwh, qui a pu être atteint, ce n'est plus alors du 3% de l'énergie électrique fournie à l'arc que l'on retrouve sous forme d'oxyde d'azote, mais bien du 8%.

(à suivre)

¹ Il s'agit de la Société hydro-électrique Aiguebelette-Bourget, dont le procédé a fait l'objet des brevets français n° 828.113 et 840.913.