

(mesurée par l'oxyde d'azote récupéré) qu'on aurait attendue, si une action de surface avait été à l'origine de la peroxydation.

$A = 10^6$, la vitesse de peroxydation, toujours mesurée par la proportion de NO récupéré, a été absolument la même dans les chambres de réaction à grande ou à faible surface. Or, l'adsorption augmentant fortement avec l'abaissement de température, on aurait dû constater, conformément à la théorie de *Stoddard*, une peroxydation encore beaucoup plus élevée qu'à 0° après le passage des gaz dans les chambres à réaction à grande surface.

La peroxydation de l'oxyde d'azote déterminée uniquement par les actions de surfaces est en désaccord avec les observations courantes, selon lesquelles la coloration jaune-brun, caractéristique de la réaction, se produit dans le sein de la masse gazeuse et non pas d'une façon privilégiée sur les surfaces de verre en contact avec cette masse.

La prédominance des actions de surfaces impliquerait aussi l'intervention de coefficients spécifiques propres à l'adsorption des deux gaz réagissants, ce qui ne saurait se concilier avec les nombreuses mesures selon lesquelles la réaction de peroxydation s'accomplice d'après un processus du troisième ordre réduit au deuxième ordre en présence d'un excès d'oxygène.

Nous concluons donc que la peroxydation de l'oxyde d'azote, du moins en présence de surfaces de verre, a lieu dans la masse gazeuse et relève bien, comme on l'a admis jusqu'à présent, des relations de la cinétique chimique des systèmes homogènes gazeux.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Décembre 1940.

11. Note sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde dans un effluve à haute température

par E. Briner et Ch. G. Boissonnas.

(30. XII. 40.)

Le problème de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'effluve a été abordé par différents auteurs, en particulier par *Warburg* et *Leithäuser*¹⁾, *Ehrlich* et *Russ*²⁾ et *Fischer* et *Henne*³⁾. Ces derniers auteurs ont opéré jusqu'à des températures de 700° . Dans une récente publication, *J. F. Schulz* et *O. R. Wulf*⁴⁾ étudient l'oxydation de l'azote dans un effluve porté à des températures

¹⁾ Ann. Physik **20**, 743 (1906).

³⁾ B. **45**, 3652 (1912).

²⁾ M. **36**, 317 (1915).

⁴⁾ Am. Soc. **62**, 2980 (1940).

allant jusqu'à 1000°. Les résultats qu'ils ont obtenus concernent plus spécialement les vitesses relatives de formation et de décomposition des oxydes d'azote dans l'effluveur aux différentes températures. Ils ont examiné notamment l'influence de la composition du mélange gazeux azote-oxygène¹⁾), mais ils ont complètement laissé de côté la détermination des rendements énergétiques.

La fixation de l'azote par l'effluve présentant de l'intérêt pour la connaissance en général de l'action chimique des décharges électriques, nous croyons devoir communiquer ici très sommairement²⁾ quelques-uns des résultats que nous avons enregistrés dans des recherches déjà anciennes et relatives à la formation de l'oxyde d'azote dans l'effluveur opérant à des températures élevées (jusqu'à 1000°). Il nous avait paru utile, en effet, de nous rendre compte si, par l'élévation de la température, il était possible d'atteindre, au moyen de l'effluveur, des rendements meilleurs qu'avec l'arc. C'est pourquoi, dans nos mesures, nous nous sommes plus spécialement occupés de rattacher les quantités d'azote fixé à l'énergie consommée.

Comme *Fischer* et *Henne* et *Schulz* et *Wulf*, nous avons utilisé un effluveur de quartz, que nous décrivons ci-après, en même temps que le mode opératoire. L'effluveur est composé de deux tubes de quartz concentriques, distants de quelques millimètres, entre lesquels on fait circuler l'air. La conductibilité du quartz augmentant très rapidement avec l'élévation de la température, au-dessus de 500°, on obtient facilement un courant de 10 milliampères sous 2000 ou 3000 volts, dans un effluveur de dimensions très restreintes. Ce dispositif a l'avantage de permettre l'étude de l'influence de corps tels que le platine, dont on peut recouvrir les parois intérieures de l'effluveur, sans avoir recours aux effluveurs à un diélectrique et une armature métallique, qui donnent lieu à des décharges locales nuisant à un régime régulier de l'effluve.

L'effluveur est placé dans un four électrique à résistance de nichrome. Le courant est distribué, à l'extérieur du tube, par une plaque de nickel, et à l'intérieur du tube par de la poudre de charbon. Le tube extérieur se termine du côté de la sortie des gaz par un tube de quartz étroit, afin d'éviter un trop long séjour des gaz dans l'effluveur après leur passage dans l'effluve. L'extrémité opposée de l'effluveur, par laquelle les gaz sont introduits, est refroidie par une circulation d'eau, qui protège le bouchon de liège noyé dans de la cire à cacheter, assurant une fermeture étanche. La circulation du gaz est réglée par l'aspiration d'une pompe à huile. Le débit est contrôlé par un anémomètre. Des tubes contenant de la potasse, du chlorure de calcium et du pentoxyde de phosphore débarrassent l'air de l'anhydride carbonique et de l'humidité.

Lorsque la circulation du gaz est établie depuis un certain temps, et que la décharge est régulière, on suspend l'action de la pompe et l'on relie l'appareil à un ballon de 4 litres, vide d'air, qui, en se remplissant, crée une aspiration suffisante pour entretenir un courant gazeux de 10 litres/heure, sous une pression de 350 mm. pendant 10 minutes. Introduisant de la potasse purifiée dans le ballon, on absorbe les oxydes d'azote qui sont soumis à l'analyse. Dans ces conditions, la récupération des oxydes d'azote est totale, ce qui n'est pas toujours facile à réaliser lorsque les oxydes d'azote sont très dilués dans un courant gazeux.

¹⁾ Au sujet de l'optimum qu'ils ont enregistré pour les mélanges très riches en azote, il y a lieu de signaler que des constatations semblables ont été faites par d'autres auteurs. Voir *Laporte* (C.r. 192, 1555 (1931)) et *Denys Monnier* (thèse Genève 1932).

²⁾ Pour plus de détails, voir *Ch. G. Boissonnas*, thèse Genève (1926).

Dans le tableau ci-dessous, la première colonne contient les températures en degrés centigrades, mesurées au moyen d'un couple thermoélectrique étalonné, placé entre le tube extérieur de l'effluveur et la paroi du four; la seconde, les débits gazeux en litres par heure; la troisième, les pressions en millimètres de mercure; la quatrième, la tension aux bornes de l'effluveur, mesurée au moyen d'un voltmètre statique; la cinquième, l'intensité de la décharge lue sur un ampèremètre de précision. Les rendements ont été évalués, comme dans la plupart des travaux concernant la fixation de l'azote sous forme d'oxyde, en grammes d'acide nitrique au kilovoltampèreheure (kvah), ou au kilowattheure (kwh). Pour passer du rendement rapporté au kvah (6ème colonne) au rendement rapporté au kwh (7ème colonne), il faut multiplier les premiers par le facteur de puissance $\cos \varphi$. Ce facteur de puissance a été déterminé, dans le laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève, par différents expérimentateurs¹⁾. Etant donné que l'effluveur constitue une capacité, le facteur de puissance est toujours bien inférieur à l'unité. Nous avons adopté, pour le calcul du rendement rapporté au kwh, le facteur de puissance 0,250²⁾, que nous considérons comme plutôt élevé, de sorte que les rendements indiqués doivent être un peu inférieurs aux rendements réels.

Voici, quelques résultats extraits de nos mesures:

Tempér.	l/h.	Press.	Volts	Mill.amp.	gr. kvah.	gr. kwh.
<i>Quartz nu</i>						
760	10	345	3500	10,0	2,0	8,0
815	10	345	2700	10,0	1,8	7,2
820	10	345	2400	10,0	1,9	7,6
<i>Quartz platiné</i>						
745	10	530	2800	10,0	3,7	14,8
840	10	530	2400	10,0	4,3	17,2
1030	10	530	2300	10,0	2,0	8,0
<i>Quartz recouvert d'oxydes</i>						
745	10	345	2950	10,0	1,6	6,4
835	10	345	2450	10,0	2,8	11,2
930	10	345	1800	10,0	2,7	10,8
1030	10	345	1450	10,0	1,9	7,6

Nous avons utilisé les effluveurs dans trois conditions: 1^o les parois de quartz n'ont reçu aucun recouvrement (ce qui est indiqué dans le tableau par la mention « quartz nu »); 2^o le tube de quartz intérieur a été recouvert, sur la surface en contact avec l'air en circula-

¹⁾ Ch.-G. Boissonnas et E. Briner, C. r. Soc. Phys. Hist. nat. Genève; Supplément aux Arch. Gen. [4], **44**, 80 (1927); E. Briner et B. Susz, Helv. **13**, 678 (1930) et B. Susz, thèse Genève, 1930; Denys Monnier, thèse Genève, 1932.

²⁾ Des valeurs de cet ordre ont aussi été trouvées pour les effluveurs à un diélectrique (B. Susz, loc. cit.).

tion, d'une mince couche de platine (indication « quartz platiné »). Ce dépôt était obtenu en badigeonnant, avec une solution de chlorure de platine que l'on réduisait par chauffage dans la flamme d'un chalumeau; en répétant plusieurs fois cette opération, on obtenait un dépôt suffisamment régulier. 3^o le recouvrement du quartz sur la surface en contact avec l'air en circulation était constitué par une couche mince de 50% d'oxyde de calcium et 50% d'oxyde de strontium (indication « quartz recouvert d'oxyde »); les deux oxydes étant mélangés avec de l'eau, on recouvrait le tube de cette pâte, que l'on calcinait ensuite au chalumeau. Nous avons procédé à ces recouvrements, afin d'examiner si la présence de platine, dont l'activité catalytique est connue, exerçait une influence; de même pour le mélange d'oxyde alcalino-terreux, qui comme on le sait, possède un pouvoir émissif électronique élevé.

Comme on le voit par ces chiffres, les rendements enregistrés sont loin d'atteindre ceux qui ont été obtenus avec l'arc, surtout en haute fréquence; ces derniers sont en effet de l'ordre de 120 gr. d'acide nitrique au kwh à la pression ordinaire¹⁾, et de 200 gr. au kwh²⁾ en associant la dépression à la haute fréquence. Mais si l'effluveur ne paraît pas approprié à l'obtention de rendements élevés, on n'en saurait conclure que le régime de décharge en effluve est défavorable. En effet, le régime d'effluve se distingue par une caractéristique ascendante, a souvent été reconnu³⁾ dans l'arc à haute fréquence en même temps que des rendements énergétiques relativement élevés.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Décembre 1940.

12. Chemische Nachweismethoden des Vitamin F (I)

von G. Woker und P. Bernhard.

(30. XII. 40.)

Das zu den physiologisch „ungenügend definierten“ Vitaminen gezählte Vitamin F, dessen bisher am besten bekannte und in der Kosmetik nutzbar gemachte Eigenschaft durch die „belebende“ Wirkung auf die Haut repräsentiert wird, lässt sich chemisch als Linolsäure und andere mehrfach ungesättigte Fettsäuren bzw. deren Glyceride erfassen. Dementsprechend können die Mangelerscheinungen⁴⁾, nach der Prüfung durch die Untersuchungsabteilung des

¹⁾ B. Siegrist, Ch. H. Wakker et E. Briner, Helv. **19**, 287 (1936).

²⁾ E. Briner, J. Desbailllets, F. Richard et H. Paillard, Helv. **22**, 1096 (1939).

³⁾ B. Siegrist, C. H. Wakker et E. Briner, loc. cit.; E. Briner et J. Desbailllets, Helv. **21**, 478 (1938). Rappelons que la caractéristique ascendante est réalisée lorsque l'intensité du courant croît en même temps que la tension; dans le régime d'arc, au contraire, l'accroissement de l'intensité correspond à une diminution de la tension.

⁴⁾ Laut Feststellung der Untersuchungsabt. des physiol.-chem. Instituts in Basel an Ratten sind die Vitamin-F-Mangelerscheinungen wie folgt definiert: „Hyperämie der Konjunktiven, fettige, feuchte Schuppung an den Ohren, an der Schnauze und Pfoten, ringförmig eingeschnürter Schwanz und Haarausfall an den mit Schuppen befallenen Hautstellen. „Die Mangelkrankheit trat vom 70. bis 100. Tag nach der Verfütterung des Vitamin-F-freien Futters auf.“