

zurückbleibende Rückstand wird mit 3—5 cm³ Essigester versetzt. Das aus diesem Anteil gewonnene krystalline Produkt wiegt 0,52 g.

c) Das letzte Drittel wird ohne weitere Behandlung in 3—5 cm³ Essigester gelöst. Das auf diese Weise gewonnene Produkt wiegt nur 0,18 g. Die Mutterlaugen werden eingedampft und mit Eisessig aufgeköcht. Bei weiterer Aufarbeitung lassen sich dann noch 0,35 g des Keto-trioxy-produktes isolieren.

Die Analysen sind in unserem mikrochemischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

63. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXII.

Note sur quelques particularités des spectres d'arc, en haute et en basse fréquence, jaillissant dans les mélanges gazeux renfermant des hydrocarbures

par *B.-P. Susz*, *H. Hoefer* et *E. Briner*.

(2. IV. 41.)

Les mémoires précédents ont fait ressortir les améliorations des rendements énergétiques atteints dans les synthèses au moyen de l'arc électrique lorsqu'on accroît la fréquence du courant. C'est ainsi que des rendements particulièrement élevés ont été enregistrés¹⁾ pour la formation de l'acide cyanhydrique dans les mélanges azote-hydrocarbure passant sous pression réduite dans l'arc à haute fréquence. A la suite de ces résultats, il nous a paru intéressant de déterminer les spectres d'émission des systèmes soumis à l'action de l'arc, en vue surtout d'examiner dans quelle mesure les particularités observées dans les spectres peuvent se rattacher au mécanisme de ces synthèses.

L'arc jaillit entre deux électrodes de cuivre dans un four portant une fenêtre en quartz transparente à la lumière ultraviolette. Le mélange gazeux, circulant à un débit le 10 litres par heure, sous des pressions de 20 à 45 mm. de mercure, comprenait deux ou plusieurs gaz, choisis parmi les suivants²⁾: azote, hydrogène, oxygène³⁾, oxyde de carbone, méthane, butane⁴⁾, hexane normal, octane normal et iso-octane (2,2,4-triméthylpentane).

¹⁾ *E. Briner* et *H. Hoefer*, *Helv.* **23**, 1054 (1940) et **24**, 188 (1941).

²⁾ Ce sont les mélanges qui ont été étudiés précédemment au point de vue des rendements énergétiques obtenus dans les synthèses (*E. Briner* et *H. Hoefer*, loc. cit. et *ibid.* **13**, 826 (1940)).

³⁾ Cet élément se trouve en des proportions de 1 à 2% dans l'azote industriel qui a été utilisé.

⁴⁾ Mélange industriel contenant principalement le butane normal.

En vue des comparaisons de spectres de haute et de basse fréquence, nous avons utilisé le courant du réseau urbain (50 cycles/seconde) et le courant fourni par l'oscillateur installé au laboratoire¹⁾ (10^7 cycles/seconde).

La lumière émise par l'arc est projetée par une lentille sur la fente d'un spectrographe *Steinheil* GH. Les spectres examinés se rapportent à la région comprise entre 2000 et 6000 Å. Le montage du spectrographe comprenait, pour le visible, un prisme de verre avec une distance focale de la chambre photographique de 72,5 cm. (dispersion: 8 cm. entre 3700 et 5700 Å); pour l'ultra-violet, un prisme de quartz avec une distance focale de 64 cm. (dispersion: 14 cm. entre 2200 et 3600 Å).

Il ne nous paraît pas nécessaire de donner ici une énumération des très nombreuses raies et bandes spectrales qui ont été identifiées dans les divers mélanges étudiés. Il suffira d'indiquer les particules responsables de l'émission qui sont des atomes, des molécules et des radicaux biatomiques.

- H: raies
- C: raies
- C₂: bandes de *Swan*
- N₂: bandes du deuxième groupe positif
- N₂⁺: bandes négatives
- O: raies
- Cu: raies (des électrodes)
- CH: bandes
- CO: bandes des troisième et quatrième groupes positifs et bandes d'*Ångström*
- CO⁺: bandes du premier groupe positif
- OH: bandes ultra-violettes de l'eau
- CN: bandes violettes
- NO: bandes β et γ .

Nous n'avons pu déceler le carbone atomique qu'en l'absence d'azote. Les bandes de l'azote N₂ et N₂⁺ apparaissent dans tous les spectres des mélanges contenant de l'azote; celles du cyanogène CN dans les spectres de tous les mélanges contenant simultanément de l'azote et du carbone sous forme d'élément ou de combinaison. Les bandes de *Swan* sont présentes dans tous les mélanges où se trouvent des hydrocarbures. Quant aux bandes de l'oxyde d'azote NO, elles feront l'objet d'une remarque spéciale à la fin de cette note.

De la comparaison des spectres des divers mélanges gazeux étudiés se dégagent les quelques remarques suivantes:

1^o On retrouve les mêmes particules émettrices dans les arcs de haute et de basse fréquence, ce qui laisse prévoir un mécanisme semblable pour les synthèses réalisées.

2^o L'intensité des spectres d'émission étudiés est aussi forte en haute qu'en basse fréquence, bien que la puissance utilisée soit beaucoup plus faible dans le premier cas (où elle est inférieure à 10 watts) que dans le second (où elle est supérieure à 40 watts). Ainsi, des concentrations équivalentes des particules émettrices s'obtiennent avec des puissances bien moindres en haute qu'en basse fréquence. Dans des recherches précédentes, des constatations sem-

¹⁾ Pour sa description et ses caractéristiques, voir *B. Siegrist, Ch.-H. Wakker e E. Briner, Helv. 19, 287 (1936)*; thèse *B. Siegrist, Genève (1936)*; *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, Helv. 21, 115 (1938)*.

blables ont été faites en ce qui concerne la synthèse de l'oxyde d'azote¹⁾.

3^o Nous avons observé, dans tous les mélanges azote-hydrocarbure, une forte intensité des bandes de *Swan*, qui sont attribuées au radical C₂, ce qui conduit à penser que ces particules jouent un rôle important comme intermédiaires dans la synthèse de l'acide cyanhydrique²⁾.

Nous n'avons pas reconnu de différence entre les spectres des mélanges d'azote avec divers homologues supérieurs du méthane: butane, hexane, octane et iso-octane. Mais l'intensité des bandes de *Swan* augmente nettement lorsqu'on passe du méthane à ses homologues supérieurs, bien que la concentration de ces derniers, 3 à 6 %, ait été notablement inférieure à celle du méthane (17 %). Ainsi, la production des radicaux C₂, par dégradation dans l'arc de ces homologues, est particulièrement abondante. Ce fait est à rapprocher des rendements énergétiques de formation de l'acide cyanhydrique qui sont plus élevés lorsqu'on part du butane, de l'hexane et des octanes (80 à 120 gr. HCN au kwh) que du méthane (au maximum 65 gr. au kwh).

4^o Les bandes violettes du cyanogène, attribuées au radical CN, sont très intenses et présentes dans tous les spectres contenant des hydrocarbures et de l'azote.

5^o En l'absence d'hydrocarbures, les systèmes de bandes NO- β et NO- γ de l'oxyde d'azote sont extrêmement intenses, même lorsque l'oxygène est en faible concentration, ce qui est le cas dans les systèmes étudiés. Dans des recherches précédentes³⁾, il avait déjà été observé que ces bandes subsistent d'une manière très marquée dans un mélange azote industriel-hydrogène, où la concentration de ce dernier gaz était de l'ordre de 25 %.

En revanche, ces bandes, qui s'affaiblissent lorsqu'on utilise des électrodes recouvertes de carbone, disparaissent complètement dans les spectres des mélanges contenant les hydrocarbures étudiés. Cet effet exercé par les hydrocarbures même lorsqu'ils sont à de faibles concentrations, nous paraît mériter une étude spéciale, que nous nous proposons d'entreprendre ultérieurement.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université de Genève.
Mars 1941.

1) E. Briner, B. Siegrist et B. Susz, *Helv.* **21**, 134 (1938). Dans le cas du mélange azote-oxygène (air), l'intensité des bandes dans la région des faibles longueurs d'onde s'est même montrée plus forte en haute fréquence.

2) Mecke (*Naturwiss.* **16**, 521 (1928)) avait déjà émis une opinion semblable en ce qui concerne la synthèse de l'acétylène.

3) E. Briner, J. Desbaillets et B. Susz, *Helv.* **21**, 137 (1938).