

gangsmaterial wurden die Krystalle und die getrocknete Mutterlauge zusammen in 0,5 cm³ Pyridin gelöst, mit 0,3 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde über 1,7 g Aluminiumoxyd chromatographiert.

Die mit absolutem Benzol erhaltenen Eluate gaben ca. 1 mg krystallisiertes Androsten-(4)-dion-(3,17) (Mischprobe). Die mit Benzol-Äther (50 : 1) bis (9 : 1) erhaltenen Eluate lieferten etwas nadeliger Krystalle, die nach Sublimation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Äther feine Nadelchen vom Smp. 193—196° lieferten; sie wurden nicht weiter untersucht. Die mit Benzol-Äther (1 : 1) sowie mit reinem Äther erhaltenen Eluate gaben durch Umkrystallisieren aus Äther 2 mg farbloser Blättchen vom Smp. 220—222°. Die Mischprobe mit authentischem 17 β -Oxy-progesteron gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Die weiteren mit Chloroform erhaltenen Eluate lieferten noch etwas bei 280—286° schmelzender Krystalle.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. Ing. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

93. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXIII. Répartition de l'énergie électrique portée sur la production de l'ozone et sur l'oxydation de l'azote dans les mélanges oxygène-azote soumis à l'action de l'effluve

par E. Briner et D. Monnier.

(19. VI. 41.)

On sait, par l'expérience, que les décharges électriques jaillissant dans les mélanges oxygène-azote sont capables de produire à la fois de l'ozone et des gaz nitreux. Mais les proportions formées de ces corps dépendent essentiellement de la nature des décharges.

En raison des fortes concentrations d'énergie qu'il comporte et de la chaleur qu'il développe, l'arc électrique a été considéré comme plus spécialement apte à fournir des oxydes d'azote. Cependant, en opérant dans des conditions appropriées — association des hautes fréquences et de la circulation du gaz en dépression sur l'arc — on a pu obtenir récemment, au moyen de l'arc, des quantités notables d'ozone correspondant à des rendements énergétiques de l'ordre de 10 gr. au kwh¹).

¹) E. Briner, J. Desbaillets et H. Hofer, Helv. 23, 323 (1940).

Les décharges sous forme d'effluve jaillissant dans les mélanges azote-oxygène donnent lieu, comme on le sait depuis longtemps, à la production de l'ozone et à l'oxydation de l'azote; mais, dans les conditions habituelles, c'est la première de ces réactions qui est de beaucoup prépondérante. *Ehrlich* et *Russ*¹⁾ ont bien signalé certaines conditions favorisant la fixation de l'azote; cependant leurs essais, faits avec des effluveurs fonctionnant à la température ordinaire, ne permettent pas de se faire une idée de la fraction de l'énergie portée sur cette fixation.

Pour se rendre compte si, par l'élévation, présumée favorable, de la température, il était possible d'améliorer les rendements énergétiques de l'oxydation dans l'azote, des séries d'essais systématiques ont été entreprises dans ce laboratoire²⁾. Les résultats ont montré que, effectivement, une amélioration a été ainsi réalisée, les rendements de l'oxydation de l'azote restant cependant bien inférieurs aux valeurs atteintes dans les divers procédés à l'arc et spécialement dans celui qui fait appel à l'arc à haute fréquence³⁾; mais, en contrepartie, la production de l'ozone est fortement diminuée.

Récemment, *J. F. Schulz* et *O. R. Wulf*⁴⁾ ont étudié aussi l'oxyde d'azote dans un effluveur maintenu à des températures allant jusqu'à 1000°. Ils ont examiné l'influence de divers facteurs, en particulier celle de la composition du mélange azote-oxygène, mais sans donner d'indications sur les rendements énergétiques.

Comme on le voit, par cette rapide revue, on ne possédait pas de données précises sur la répartition de l'énergie entre la formation de l'ozone et celle de l'oxyde d'azote, qui sont provoquées simultanément par l'effluve jaillissant dans les mélanges azote-oxygène. C'est pour compléter nos connaissances sur cette question que nous avons entrepris, il y a quelques années déjà, plusieurs séries d'essais⁵⁾, dont nous croyons utile de communiquer ici les principaux résultats, accompagnés de quelques remarques.

Il y avait notamment à reconnaître si l'énergie réellement portée sur l'oxydation de l'azote pouvait, dans des conditions déterminées, constituer un appoint appréciable à celle consommée pour la formation de l'ozone. Ainsi qu'on le verra, il n'en est pas ainsi, car la fixation de l'azote ne représente qu'une faible fraction (quelques %) de celle qui est affectée à la synthèse de l'ozone. De plus, les conditions optima de composition sont réalisées pour des mélanges

¹⁾ Sitzb. Akad. Wiss. Wien **120**, 1 (1911); M. **36**, 317 (1915).

²⁾ Thèse de doctorat de *Ch. G. Boissonnas*, Genève, 1906, et *E. Briner* et *Ch.-G. Boissonnas*, Helv. **24**, 95 (1941).

³⁾ Voir diverses notes précédentes sur ce sujet.

⁴⁾ Am. Soc. **62**, 2980 (1940).

⁵⁾ Elles ont fait l'objet d'un exposé détaillé dans la thèse de *D. Monnier*, Genève 1932.

riches en azote, ce qui est défavorable à la production d'ozone. En effet, les rendements de cette synthèse s'abaissent fortement avec la teneur en azote; ils sont déjà réduits de près de la moitié en passant de l'oxygène seul aux mélanges équimoléculaires oxygène-azote, ce qui ne correspond plus qu'à 5 % environ de l'énergie consommée par l'effluveur. Or, comme contre-partie de cette diminution, on ne retrouve guère sous forme d'azote fixé que quelques dixièmes de % de l'énergie électrique fournie.

Ainsi, lorsqu'on se sert de l'effluve, il est plus profitable de faire porter les efforts sur l'amélioration du rendement de la production de l'ozone, à laquelle convient spécialement ce mode de décharge. En effet, dans les effluveurs alimentés par un courant d'oxygène et fonctionnant dans les conditions habituelles, on peut atteindre une formation d'ozone correspondant à 10 % environ de l'énergie consommée par l'effluveur; de plus, en associant les basses températures à la circulation du gaz en dépression, ces rendements peuvent être plus que doublés¹⁾. On améliore, il est vrai, quelque peu les proportions de l'énergie portée sur la fixation de l'azote en faisant travailler, comme il a été dit plus haut, l'effluveur à haute température, mais alors on ne recueille pratiquement plus d'ozone.

Partie expérimentale.

Il importait, pour le but à atteindre, de connaître l'énergie réellement consommée dans l'effluveur. Généralement, on s'est borné à rapporter les quantités des corps produits à l'énergie mesurée par le produit e.i.t de la tension e par l'intensité i et par le temps t . Ainsi, on n'a pas tenu compte du facteur de puissance $\cos \varphi$, par lequel il faut multiplier e.i.t pour obtenir la valeur exacte de l'énergie mise en œuvre lorsqu'on utilise le courant alternatif. Or, l'effluveur fonctionne comme une capacité complexe et comporte un facteur de puissance toujours passablement inférieur à l'unité. Il est donc nécessaire de faire intervenir ce facteur pour les calculs exacts; c'est ce que nous avons fait dans notre travail.

Mesures électriques.

L'énergie électrique a été déterminée à l'aide des méthodes décrites dans des publications précédentes²⁾. Les mesures de l'intensité ont été faites au moyen d'un électrodynamomètre de *Hartmann et Braun*; celles de la tension, à l'aide d'un voltmètre électrostatique; le facteur de puissance $\cos \varphi$ a été déterminé par la méthode dite des trois ampères-mètres. L'exactitude des valeurs fournies par cette méthode, telle que nous l'avons appliquée, a été contrôlée par des mesures calorimétriques — c'est-à-dire par un procédé direct — de l'énergie consommée dans l'effluveur.

¹⁾ *E. Briner et B. Susz*, *Helv.* **13**, 678 (1930); *B. Susz*, thèse Genève, 1929.

²⁾ Voir, pour ces méthodes, *E. Briner et B. Susz*, *Helv.* **13**, 678 (1930); *B. Susz*, thèse Genève 1929 et, plus spécialement, *Dénys Monnier*, thèse Genève 1932.

Dans les tableaux qui suivront, les rendements sont rapportés au kilowattheure: pour la synthèse de l'ozone, en gr. d'ozone et pour la fixation de l'azote, en gr. d'acide nitrique correspondant aux quantités d'oxyde d'azote mesurées par la méthode du nitromètre.

Méthodes analytiques.

Il s'agissait de doser l'ozone et les oxydes d'azote produits par l'effluve. Ces substances s'analysent facilement lorsqu'elles sont séparées, mais, quand elles se trouvent ensemble, on rencontre des difficultés à les doser. En effet, les oxydes d'azote, plus ou moins peroxydés, libèrent de l'iode, comme le fait l'ozone dans la solution d'iodure de potassium, qui est le réactif classique de l'ozone.

Après différents essais¹⁾, nous avons adopté la méthode suivante: elle consiste à retenir les oxydes d'azote dans deux barboteurs placés en série, contenant de l'acide sulfurique concentré, et à mettre ensuite l'ozone en contact avec une solution d'iodure de potassium se trouvant dans un troisième barboteur. Par suite de la présence de l'ozone, qui accélère leur oxydation²⁾, les oxydes d'azote se trouvent dans le mélange à un état de peroxydation poussé, une partie étant même sous forme d'anhydride nitrique. De ce fait, ils seront retenus à peu près complètement par l'acide sulfurique des barboteurs, qui contiennent, en plus, des perles de verre afin de favoriser le contact. D'autre part, comme nous l'avons reconnu par des essais préliminaires, et comme cela a été confirmé ultérieurement³⁾, le passage d'un gaz ozoné dans de l'acide sulfurique concentré ne détruit que très peu d'ozone.

Les oxydes d'azote contenus dans l'acide sulfurique ont été dosés par la méthode du nitromètre; ainsi qu'il a été dit plus haut, l'azote fixé a été compté comme acide nitrique. L'ozone a été analysé par la méthode usuelle, basée sur l'emploi de l'iodure de potassium; après la titration, au moyen du thiosulfate, de l'iode libéré, nous avons remarqué un jaunissement de la solution, qui indique qu'une petite fraction des gaz nitreux a traversé l'acide sulfurique; mais, comme nous avons pu nous en rendre compte, la cause d'erreur de ce fait peut être considérée comme très faible.

RÉSULTATS.

Nous extrayons des nombreuses mesures faites les résultats qui nous paraissent les plus caractéristiques; nous les rassemblons en un ordre logique dans les tableaux suivants: les désignations abrégées figurant en tête des colonnes ont les significations suivantes:

N^o, numéro d'ordre de l'essai; D, débit du gaz en litres/heure circulant dans l'effluveur; E, tension (en volts) aux bornes de l'effluveur; I, intensité du courant (en milliampères) circulant dans l'effluveur; cos φ , facteur de puissance; C_{O₃}, concentration en ozone (en % en volume); C_{NO}, concentration des oxydes d'azote comptée en oxyde NO (en % en volume); Rdt_{O₃}, rendement de production de l'ozone en gr. par kwh; Rdt_{NO}, rendement de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde, exprimée en gr. HNO₃ par kwh.

Sauf autre indication, l'effluveur utilisé dans les mesures répond aux caractéristiques suivantes: dispositif à double paroi en verre, du type de l'effluveur classique de *Siemens-Berthelot*; dimensions, diamètre intérieur 21 mm., diamètre extérieur 32 mm., épaisseur du verre 0,8 mm., ce qui représente 4 mm. d'épaisseur de l'espace annulaire, dans lequel jaillissent les effluves. L'armature extérieure, mise à la terre, est formée par une feuille d'étain appliquée contre la paroi extérieure; l'armature intérieure est constituée par de la poudre d'aluminium qui remplit le tube intérieur de l'effluveur. Le courant provient d'un transformateur branché sur le secteur.

¹⁾ Voir les détails à ce sujet dans la thèse de *D. Monnier*, loc. cit.

²⁾ Voir sur ce point *E. Briner*, *E. Rokakis* et *B. Susz*, *Helv.* **18**, 230 (1935) et *E. Rokakis*, thèse Genève, 1935.

Tableaux I et II.

Dans ces essais, il s'agissait plus spécialement d'examiner l'influence exercée par le débit. Le mélange gazeux ayant la composition 50% N₂ et 50% O₂ circule à la pression ordinaire (730 mm. environ) dans l'effluveur qui est à la température ordinaire (17° environ). Naturellement, au cours de l'opération, la température s'élève de quelques degrés par le passage du courant. Nous avons procédé à deux séries d'essais. Dans la première (premier tableau), la tension est maintenue constante et le courant subit des variations; dans l'autre (deuxième tableau), c'est l'intensité qui est maintenue constante.

N°	D	E	I	cos φ	C _{O₃}	C _{NO}	Rdt _{O₃}	Rdt _{NO}
1	0,27	9.500	3,1	0,074	4,3	1,5	11,9	3,54
2	1,25	9.500	4,1	0,1	4,5	0,43	29	3,36
3	2,1	9.500	5,4	0,098	5,5	0,36	41	3,45
4	3,1	9.500	5,3	0,096	4,2	0,23	52	3,44
5	4,2	9.500	5,7	0,097	3,5	0,2	54	3,98

N°	D	E	I	cos φ	C _{O₃}	C _{NO}	Rdt _{O₃}	Rdt _{NO}
1	1,5	8.100	3,1	0,101	2,5	0,12	3,4	2,9
2	2	7.200	3,1	0,140	3,5	0,15	42,8	1,7
3	4	6.800	3,1	0,140	2	0,07	55,7	1,7
4	7,2	7.200	3,1	0,150	1,5	0,05	66,7	2,8
5	10,5	7.100	3,1	0,150	1,2	0,02	69,4	0,55

Avec l'accroissement de débit, les rendements en ozone augmentent toujours, mais la concentration en ozone passe par une valeur optima (essais 2, deuxième tableau) lorsqu'on opère à intensité constante.

Les rendements de fixation d'azote sont toujours très inférieurs aux valeurs observées pour l'ozone. La plus grande partie de l'énergie chimique utilisée est donc portée sur la production d'ozone. Avec l'accroissement de débit, la concentration en oxyde d'azote diminue toujours; quant au rendement en azote fixé, il ne subit pas de variation bien marquée.

Dans certains de leurs essais, *Ehrlich* et *Russ*¹⁾ se sont efforcés d'enrichir leurs mélanges en oxyde d'azote en opérant à de faibles débits et même sans circulation. Si les valeurs ainsi obtenues pour la concentration en oxyde d'azote sont plus élevées, les proportions de l'énergie électrique portées sur les réactions chimiques seront naturellement d'autant plus faibles.

¹⁾ loc. cit.

Tableau III.

Ces essais avaient pour but d'étudier l'effet d'une diminution de la pression du gaz en circulation; mélange 50% N₂, 50% O₂; effluveur à la température ordinaire; les valeurs (en chiffres arrondis) de la pression sont données dans la colonne P en mm. de mercure; le débit est toujours indiqué pour la pression ordinaire; le cos φ a varié entre 0,09 et 0,11; on a utilisé, pour les calculs, la valeur moyenne 0,1.

N ^o	D	P	E	I	Rdt _{O₂}	Rdt _{N₂}
1	0,5	500	6.500	3,1	24	2,7
2	1,1	500	6.800	3,1	46	3,6
3	3	500	6.500	3,1	—	3,2
4	6,5	500	6.000	3,1	107	3,4
5	2,2	200	4.500	3,1	51	3,4
6	7,1	200	4.600	3,1	87	3,2

On voit que les rendements énergétiques de la fixation de l'azote sont sensiblement les mêmes qu'à la pression ordinaire. Les rendements de la production de l'ozone, qui est toujours favorisée par l'accroissement du débit, sont aussi voisins de ceux enregistrés à la pression ordinaire.

Tableau IV.

Ces essais ont été faits plus spécialement en vue de reconnaître l'influence d'un abaissement de température sur le rendement énergétique de la fixation de l'azote. L'effluveur a été maintenu à des températures de -75° environ par immersion dans un bain neige carbonique-alcool. Le mélange, ayant toujours la composition 50% d'azote et 50% d'oxygène, circule dans l'effluveur aux débits et pressions indiqués. Pour le facteur de puissance cos φ , on a trouvé une valeur moyenne 0,15, donc un peu plus faible que celle constatée dans les mêmes conditions pour l'effluveur à la température ordinaire.

N ^o	D	P	E	I	Rdt _{N₂}
1	0,5	730	10.000	1,8	0,9
2	1	730	10.000	2,8	0,8
3	3	730	10.000	3,8	0,85
4	11,5	730	10.000	5,1	1,1
5	1,8	525	9.200	3,1	1,2
6	5	525	6.600	3,1	1,35
7	12	525	6.600	3,1	1,4

Comme on le voit, en comparant avec les tableaux précédents, le rendement de la fixation d'azote a été réduit à près de la moitié par l'abaissement de la température. Ainsi que cela avait été établi antérieurement pour les températures supérieures à 0°¹⁾, l'élévation de la température est un facteur favorable à l'oxydation de l'azote au moyen de l'effluve. Quant à l'influence de la réfrigération sur la production de l'ozone, elle a déjà fait l'objet d'études précédentes²⁾,

¹⁾ E. Briner et Ch. Boissonnas, loc. cit.

²⁾ E. Briner et B. Susz, loc. cit.

qui ont montré qu'en abaissant suffisamment la température, le rendement énergétique de cette production pouvait être fortement amélioré.

Tableau V.

Les déterminations de cette série se rapportent à l'influence exercée par la composition du mélange sur les rendements énergétiques de la production de l'ozone et de la fixation de l'azote par l'effluve. On a donc fait varier la composition des mélanges azote-oxygène circulant dans l'effluveur. Les mélanges à composition extrême sont l'oxygène, l'azote industriels fournis en tubes. L'oxygène industriel renferme 1 à 2% d'azote et l'azote industriel renferme environ 1 à 2% d'oxygène.

Les conditions communes à ces essais sont: D = 2 litres/heure, P = 730 mm., température ordinaire, E = 7.600 volts, I = 3,1 milliampères, $\cos \varphi = 0,14$.

N°	Composition du mélange gazeux	Rdt _{O₃}	Rdt _{NO}
1	O ₂ industriel (2% N ₂)	74	pas décelable ¹⁾
2	97% O ₂ 3% N ₂	56	par la méthode
3	95% O ₂ 5% N ₂	62	utilisée
4	90% O ₂ 10% N ₂	62	1,0
5	80% O ₂ 20% N ₂	54	2,2
6	65% O ₂ 35% N ₂	47	2,4
7	50% O ₂ 50% N ₂	43	2,4
8	35% O ₂ 65% N ₂	34	1,3
9	20% O ₂ 80% N ₂	32	2,0
10	10% O ₂ 90% N ₂	24	2,45
11	5% O ₂ 95% N ₂	8,2	2,2
12	3% O ₂ 97% N ₂	1,1	0,45
13	N ₂ industriel (2% O ₂)	traces	traces

Il résulte de ces valeurs que les rendements en ozone décroissent régulièrement avec la diminution de la teneur en oxygène. Quant aux rendements de fixation de l'azote, ils sont toujours bien inférieurs à ceux de la production de l'ozone. La valeur la plus élevée a été enregistrée (n° 10) pour des mélanges à fort excès d'azote (90% N₂, 10% O₂); même à 95% d'azote et 5% d'oxygène, on obtient des rendements en NO qui ne sont que de peu inférieurs à l'optimum. Des constatations semblables en ce qui concerne l'amélioration de la fixation d'azote en enrichissant le mélange en azote ont été faites par *Laporte*²⁾ et, plus récemment, par *Schulz* et *Wulf*³⁾.

Calcul de la répartition de l'énergie portée sur la production de l'ozone et sur l'oxydation de l'azote.

Pour ce calcul, nous avons pris en considération les résultats des essais 5 du tableau I et 4 du tableau II. Dans le premier de ces

¹⁾ Cependant, dans ces conditions, il se forme des oxydes d'azote, il est vrai en très petites quantités, qui ont pu être analysées par un autre procédé; voir plus loin *E. Briner* et *G. Papazian*, note XXIV, p. 919.

²⁾ C. r. **192**, 1555 (1931).

³⁾ loc. cit.

essais, la production de l'ozone (54 gr. au kwh) et la fixation de de l'azote (3,98 gr. HNO_3 au kwh) correspondent respectivement à 4,77 % et 0,16 % de l'énergie consommée dans l'effluveur. Ainsi, la formation de l'ozone absorbe 97 % et l'oxyde d'azote seulement 3 % (soit 30 fois moins) de l'énergie utilisée chimiquement; or, les conditions réalisées dans cet essai sont comparativement favorables à la fixation de l'azote. Dans l'autre essai, où les conditions le sont moins, cette fixation représente 0,1 % de l'énergie contre 5,5 % portée sur la production de l'ozone. Cette dernière a donc absorbé 98,5 % de l'énergie utilisée chimiquement, en ne laissant que 1,5 % à la fixation de l'azote.

Ainsi, comme nous l'avons dit plus haut, l'effluve est surtout productrice d'ozone et l'appoint constitué par l'oxydation de l'azote, lorsqu'on opère sur les mélanges oxygène-azote, est loin de compenser la perte que l'on fait éprouver au rendement en ozone par l'adjonction, à l'oxygène, d'azote dans le gaz effluvé.

RÉSUMÉ.

Des mesures ont été faites, à l'aide de méthodes de travail et d'appareils appropriés, en vue d'étudier la répartition de l'énergie entre la production de l'ozone et l'oxydation de l'azote dans l'effluveur.

On a étudié l'influence de divers facteurs sur cette répartition; en ce qui concerne spécialement la fixation de l'azote, les changements de débit et l'abaissement de pression ne font pas varier sensiblement le rendement. En revanche, l'abaissement de température provoque une diminution de ce rendement.

Des résultats enregistrés, découle la constatation que, dans l'effluation des mélanges azote-oxygène, l'énergie portée sur l'oxydation de l'azote ne constitue qu'une faible partie de celle qui est absorbée par la production de l'ozone, réaction à laquelle conviennent spécialement les décharges électriques sous forme d'effluve.

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