

**94. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXIX.
Note sur quelques particularités des spectres d'arc jaillissant en haute
et en basse fréquence dans les mélanges gazeux renfermant de la
vapeur d'eau, de l'azote et de l'oxygène**

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

(25. VI. 42.)

Dans un précédent mémoire, rédigé par deux de nous (*E. B. et H. H.*)¹⁾, on a montré que dans les mélanges gazeux contenant de la vapeur d'eau et de l'azote ou de la vapeur d'eau et de l'air, la fixation de l'azote sous l'influence des décharges électriques jaillissant en haute et en basse fréquence a lieu surtout sous forme d'azote nitreux.

Il a paru intéressant de déterminer les particules responsables dans ces mélanges de l'émission lumineuse de l'arc, en poursuivant les recherches de même nature effectuées sur d'autres mélanges²⁾. Nous désirions savoir s'il existe un rapport entre les rendements des réactions chimiques provoquées par l'énergie électrique de l'arc et l'intensité des bandes d'émission révélées par l'étude spectrographique.

Dans le système azote-vapeur d'eau, les rendements de fixation de l'azote sont, en haute fréquence, de l'ordre de 4 à 5 gr. d'azote au kwh., correspondant au 30 % du rendement obtenu dans l'air au moyen de fours industriels. Ces rendements sont plus élevés en dépression qu'à la pression atmosphérique et en haute fréquence (10^7 cycles/seconde) qu'à la fréquence habituelle du réseau (50 cycles/seconde).

Dans les présentes recherches, l'appareillage et les mélanges gazeux sont les mêmes que ceux qui ont été utilisés pour les mesures de rendement. L'arc jaillit entre deux électrodes de cuivre, dans un four portant une fenêtre de quartz transparente à la lumière ultra-violette. Les gaz y circulent avec un débit constant, mesuré à la pression atmosphérique; ils sont composés d'azote purifié ou d'air additionnés, par barbotage, de vapeur d'eau saturée à des températures variant de 18 à 70° C. et soumis dans le four à des pressions allant de 200 à 730 mm. de mercure.

La lumière émise par l'arc est projetée par une lentille sur la fente d'un spectrographe *Steinheil* GH. Les spectrogrammes obtenus, d'une longueur totale de 23 cm., comprennent les longueurs d'onde s'étendant entre 2000 et 5600 Å.

Il nous paraît inutile de donner ici une énumération complète des bandes d'émission observées dans les divers mélanges étudiés. Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les principales observations avec une appréciation de l'intensité de l'émission (FF: très forte, F: forte, M: moyenne, m: plutôt faible, f: faible). Nous avons déterminé par le

¹⁾ *Helv.* **25**, 530 (1942).

²⁾ *E. Briner, B. Siegrist et B. Susz, Helv.* **21**, 134 (1938); *E. Briner, J. Desbaillets et B. Susz, Helv.* **21**, 137 (1938); *B. Susz, H. Hoefer et E. Briner, Helv.* **24**, 501 (1941).

Tableau 1.

mélanges	pres- sion (mm Hg)	tem- péra- ture de satura- tion (°C)	débit (l/h)	fré- quence (cycles /sec.)	N ₂ (2e gr. pos.) 2800 à 3500 Å	NO-β 3000 à 3500 Å	NO-γ 2200 à 3000 Å	OH 2600 à 3430 Å
air	730	—	10	10 ⁷	F	f	F	m
azote	730	—	10	10 ⁷	FF	?	F	F
azote	200	—	10	10 ⁷	FF	m	F	F
air et eau	730	18	10	10 ⁷	F	f	F	F
air et eau	200	18	10	10 ⁷	F	f	F	FF
air et eau	730	45	10	10 ⁷	M	—	M	F
air et eau	200	45	10	10 ⁷	M	—	m	F
air et eau	730	70	10	10 ⁷	M	—	m	F
air et eau	200	70	10	10 ⁷	M	—	f	F
azote et eau	200	—	10	10 ⁷	M	f	f	F
azote	730	—	5	50	FF	f	F	F
azote	200	—	10	50	FF	f	F	F
air et eau	730	45	10	50	F	f	F	F
air et eau	200	40	10	50	M	f	M	F
azote et eau	730	40	10	50	F	—	F	M
azote et eau	200	35	10	50	F	—	M	F
mélanges	pres- sion (mm Hg)	tem- péra- ture de satura- tion (°C)	débit (l/h)	fré- quence (cycles /sec.)	N ₂ (2e gr. pos.) (3500 à 5000 Å)	N ₂ ⁺ (3800 à 5230 Å)	CN (vers 3900 Å)	H
air	730	—	10	10 ⁷	F	F	f	—
air	200	—	10	10 ⁷	F	F	f	—
azote	730	—	5	10 ⁷	F	F	M	—
azote	200	—	7	10 ⁷	F	F	m	—
air et eau	730	18	10	10 ⁷	M	M	?	f
air et eau	200	18	10	10 ⁷	F	F	?	M
air et eau	730	55	10	10 ⁷	m	F	—	m
air et eau	200	55	10	10 ⁷	m	F	—	F
azote et eau	730	40	7	10 ⁷	M	F	—	F
azote et eau	200	45	7	10 ⁷	M	F	—	m
air	730	—	10	50	M	M	f	—
air	200	—	10	50	F	F	f	—
azote	730	—	10	50	F	F	M	—
azote	200	—	10	50	F	F	m	—
air et eau	730	18	10	50	M	M	f	—
air et eau	200	18	10	50	F	F	—	M
air et eau	730	50	10	50	m	F	—	m
air et eau	200	55	10	50	m	F	—	F
azote et eau	730	45	10	50	F	F	—	M

spectre d'émission la présence dans les gaz de l'arc des particules suivantes:

H: raies, particulièrement la raie 4861 Å

N₂: deuxième groupe positif, de 2800 à 5000 Å

N₂⁺: bandes négatives, de 5800 à 5230 Å

NO: bandes β faibles vers 3300 Å et bandes γ très nombreuses de 2200 à 3000 Å

OH: bandes s'étendant entre 2611 et 3430 Å

CN: bandes trouvées dans quelques spectres à titre d'impuretés

On voit, d'après le tableau 1, que l'on peut faire les quelques remarques générales suivantes:

En présence de vapeur d'eau et dès que la température s'élève, les bandes positives, dues à la molécule d'azote, diminuent nettement d'intensité.

L'oxyde d'azote produit deux systèmes de bandes observés. Les bandes dites du système NO-β sont toujours relativement faibles. Ce système est absent de la plupart des mélanges avec vapeur d'eau en forte concentration. Le système NO-γ, qui est très intense, tend aussi à s'affaiblir en présence de vapeur d'eau.

Le radical hydroxyle OH présente de fortes bandes d'émission. Seule, la bande située vers 2811 Å est parfois faible, en particulier en basse fréquence et en absence d'oxygène.

Les diverses bandes de l'ammoniac n'ont pu être décelées en aucun cas. En particulier, les bandes du radical NH sont absentes de nos spectrogrammes.

Ajoutons encore qu'entre haute et basse fréquence il n'y a pas de différences bien marquées dans les spectrogrammes.

Au point de vue du mécanisme des réactions, on doit retenir la grande intensité de l'émission du radical OH, l'affaiblissement des spectres de l'azote et de l'oxyde d'azote lors de l'introduction de la vapeur d'eau et l'absence du spectre du radical NH. Cette dernière constatation est en accord avec la très faible concentration des dérivés ammoniacaux décelée par l'analyse. Quand aux variations d'intensité des spectres de l'azote et de l'oxyde d'azote, elles s'expliqueraient par la consommation de ces particules dans deux processus successifs, tout d'abord la synthèse de l'oxyde d'azote à laquelle participent vraisemblablement les particules N₂⁺ ionisées¹⁾, puis la réaction de cet oxyde d'azote avec le radical OH, particulièrement actif et doué en outre d'une certaine persistance puisqu'on a reconnu sa présence assez loin de la décharge qui lui a donné naissance²⁾.

Ainsi s'interpréterait la fixation de l'azote conduisant à la formation d'acide nitreux lorsqu'on utilise l'eau comme absorbant³⁾ ou de nitrite avec un absorbant alcalin⁴⁾.

¹⁾ Voir la publication précédente, Helv. **25**, 530 (1942).

²⁾ Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **116**, 391 (1925).

³⁾ Loeb, Z. El. Ch. **14**, 556 (1908).

⁴⁾ Helv. **25**, 530 (1942).

L'analyse spectrale est une méthode d'une très grande sensibilité et il suffit de concentrations extrêmement faibles pour faire apparaître les diverses bandes d'émission. Il ne peut donc pas y avoir de relation directe de proportionnalité entre les rendements et les spectres observés. Cependant, dans les recherches effectuées sur des systèmes gazeux très divers, on a obtenu un certain parallélisme entre ces phénomènes qui nous paraît justifier l'étude ultérieure, au point de vue spectrochimique comme au point de vue chimique, de nouveaux mélanges soumis à l'action de l'arc électrique.

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

95. Sur l'influence de gaz diluants dans la production de l'ozone par les radiations ultra-violettes

par E. Briner et G. Papazian.

Mesures en collaboration avec H. Karbassi.

(25. VI. 42.)

L'expérience a montré que, dans certaines réactions s'accomplissant en milieu gazeux, l'influence de la dilution pouvait se faire sentir d'une manière très différente d'un diluant à l'autre. Cette constatation est en contradiction avec le principe, admis pendant longtemps, selon lequel, dans un système siège d'une réaction, l'addition d'un diluant restant inaltéré n'agit que par la réduction des pressions partielles qui en résultent pour les constituants réagissants. Comme cette action spécifique du diluant a été l'un des points de départ des nouvelles conceptions de la cinétique chimique et que, de plus, la question est assez complexe, il est utile de contribuer à l'amélioration des connaissances sur le sujet par l'apport de données expérimentales nombreuses et variées. C'est le but de cet article et de l'article suivant: ils ont trait l'un et l'autre à la production de l'ozone. Nous exposons tout d'abord ci-après les résultats d'essais portant sur l'obtention de l'ozone par les radiations ultra-violettes.

Plusieurs auteurs ont relevé l'influence spécifique exercée par différents diluants tant dans la formation que dans la décomposition photochimique de l'ozone. La liaison entre ces deux actions est d'ailleurs une conséquence du fait que toute action exercée sur la vitesse de décomposition de l'ozone comporte une répercussion sur la formation de ce corps; les quantités d'ozone constatées résultant en effet de processus de formation et de destruction, une concentration de