

### Zusammenfassung.

Es wird die Kinetik der enzymatischen Verseifung von verschiedenen Pektinstoffen durch Orangenpektinesterase untersucht. Die enzymatische Verseifung erfolgt stets unvollständig bis zu einem Veresterungsgrad von ca. 10 %.

Alkalisch vorverseifte Pektine (mit eher einzelstehenden Ester- bzw. Carboxylgruppen) werden um so rascher enzymatisch verseift, je geringer ihr Veresterungsgrad ist. Enzymatisch vorverseifte Pektine (mit eher blockartig zusammenstehenden Ester- bzw. Carboxylgruppen) werden unabhängig vom Veresterungsgrad bedeutend langsamer enzymatisch verseift. Daraus ergibt sich, dass den Estergruppen benachbarte freie Carboxylgruppen für die enzymatische Hydrolyse erforderlich sind; zwei Carboxylgruppen wirken stärker beschleunigend als nur eine. — Die  $K_M$ -Konstanten für alkalisch vorverseifte Pektine nehmen mit abnehmendem Veresterungsgrad stark zu.

Die Pektinesterase ist ein hochspezifisches Enzym, dessen Aktivität durch Fremdgruppen in oder an der Pektinfadenmolekel stark vermindert wird. Aus der Kinetik der enzymatischen Verseifung kann auf die Verteilung der Methylestergruppen und die eventuelle Gegenwart von Fremdzuckern innerhalb der Polygalakturonsäurekette geschlossen werden.

Agrikulturemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 38. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques.

### XXXVIII. Mesures calorimétriques, électriques et oscillographiques sur la production de l'ozone par effluation de l'oxygène, à différentes températures et pressions et à des fréquences du courant allant de 11 à 1380 cycles/seconde

par M. Ricca et E. Briner.

(14 XII 54)

Dans plusieurs mémoires précédents<sup>1)</sup>, des indications ont été données sur les modes opératoires utilisés en vue d'étudier la production de l'ozone par l'effluve électrique dans différentes conditions de pression du gaz effluvé et de fréquence du courant d'effluation.

Dans les présentes recherches nous avons étendu l'intervalle des fréquences du courant et nous avons surtout porté notre examen sur

<sup>1)</sup> V. Spreter & E. Briner, *Helv.* **32**, 2044, 2524 (1949); B. Kovaliv & E. Briner, *Helv.* **35**, 2283 (1952); **36**, 275, 409 (1953).

l'influence exercée par l'abaissement de température, en descendant jusqu'à  $-183^{\circ}$ , car, comme on pouvait le prévoir à la suite des recherches antérieures<sup>1)</sup>, de tels abaissments devaient se montrer particulièrement favorables à l'accroissement des rendements énergétiques de production de l'ozone.

Mais, du fait que nous tenions à baser ces rendements, directement ou indirectement, sur des mesures calorimétriques, nous avons eu recours à des appareillages et à des procédés de travail différant notablement de ceux dont il a été question auparavant. C'est pourquoi nous leur consacrons un exposé succinct dans ce mémoire, en renvoyant aux publications antérieures pour les méthodes déjà décrites. Dans la deuxième partie de ce mémoire, on trouvera les principales données fournies par nos mesures dans des tableaux qui seront suivis de quelques remarques.

Quant aux interprétations de ces données et aux résultats généraux qui en découlent, nous les exposons dans le mémoire suivant.

#### *Appareillage et méthodes de travail.*

D'une façon générale nous nous sommes servis des dispositifs utilisés précédemment et décrits déjà dans des mémoires antérieurs auxquels il sera souvent renvoyé dans la suite. Nous indiquerons cependant les modifications apportées à ces dispositifs afin de les adapter aux exigences expérimentales de nos nouveaux essais.

*Effluveur et calorimètre.* Nous avons choisi un effluveur en verre comportant un seuil plus bas que ceux utilisés précédemment; voici ses dimensions: hauteur 380 mm, diamètre extérieur 45 mm, diamètre intérieur 32 mm, modèle annulaire. Comme liquide calorimétrique nous avons employé le toluène au lieu d'huile de paraffine (ceci en vue des essais à basse température). Le calorimètre constitué par un Dewar (dimensions: hauteur 460 mm, diamètre extérieur 80 mm, diamètre intérieur 70 mm) possède les accessoires suivants: un agitateur hélicoïdal tournant dans l'axe de l'effluveur, un siphon, une résistance d'étalonnage, un thermomètre gradué au  $\frac{1}{50}$  de degré, un couvercle en polyvinyle. A la suite d'essais comparatifs, nous avons constaté que les armatures de cuivre obtenues par dépôt galvanique sur le verre argenté donnent un seuil intermédiaire entre les armatures liquides (seuil le plus bas) et les armatures en grillage utilisées dans les travaux qui ont précédé le nôtre; cette amélioration est due à un contact continu et très adhérent entre la surface de l'armature métallique et celle du diélectrique verre. L'ensemble du dispositif calorimétrique est semblable à celui représenté dans un précédent mémoire<sup>2)</sup>.

*Opérations aux basses fréquences.* Pour les mesures aux basses fréquences (inférieures à celle du réseau: 50 cycles/seconde [  $\omega$  ]) nous avons dû modifier quelque peu l'appareillage. En effet l'énergie consommée lors de l'effluation est alors considérablement diminuée, au point qu'elle peut être de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique dégagée par l'agitation mécanique, dont on tient compte en étalonnant le calorimètre. Il a donc fallu adopter un autre mode d'agitation ne donnant pas lieu à des élévations marquées de température; à cet effet nous avons eu recours avec succès au barbotage d'un gaz dans le toluène à l'intérieur de l'effluveur annulaire. L'air employé est d'abord séché, puis saturé de toluène. En combinant ces conditions avec un réglage approprié du courant d'air (débit de 3 à 5 l/h), on évite une évaporation importante du toluène contenu dans le calorimètre. On réalise ainsi une compensation entre l'apport de chaleur de l'oxygène à effluer et le re-

<sup>1)</sup> E. Briner & E. Durand, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **145**, 1272 (1907); E. Briner & B. Susz, Helv. **13**, 678 (1930); B. Susz, Thèse, Genève 1929.

<sup>2)</sup> V. Spreter & E. Briner, loc. cit., p. 2052.

froidissement dû à l'évaporation du toluène, en sorte que la température du liquide calorimétrique reste constante pour une agitation suffisante.

**Opérations aux basses températures.** Lorsque on opère au-dessous de  $0^{\circ}$  et jusqu'à  $-20^{\circ}$ , on conserve l'effluveur annulaire et on remplace le toluène se trouvant à la température ambiante, par du toluène refroidi. Ce changement est répété plusieurs fois afin d'obtenir un bain à la température désirée (de l'ordre de  $-20^{\circ}$ ).

Mais s'il s'agit de mesures à de très basses températures, soit celle de l'oxygène liquide ( $-183^{\circ}$ ), le liquide du calorimètre étant l'oxygène liquide lui-même, nous avons remplacé l'effluveur annulaire par un effluveur type *Siemens*, dont les parois sont argentées chimiquement puis cuivrées électrolytiquement. Les deux armatures sont alors constituées par les couches métalliques: intérieure en contact avec la tension électrique, et extérieure en contact avec la terre. Les mesures et l'étalonnage sont faits comme il est indiqué plus loin. Aux moyens de séchage utilisés dans les recherches précédentes nous avons ajouté un flacon-laveur contenant de la potasse caustique aqueuse très concentrée et un flacon de sûreté. D'autre part, pour éviter les décharges parasites entre les deux armatures, nous n'avons pas, comme cela a été fait pour l'effluveur annulaire, immergé complètement l'effluveur type *Siemens* dans le liquide du calorimètre (oxygène liquide), mais nous avons gardé le niveau de ce dernier à quelques millimètres au-dessous du bord, et de plus nous avons également rempli d'oxygène liquide la partie intérieure de l'effluveur, tapissée de l'armature métallique. Enfin un bouchon léger d'ouate empêche l'entrée de l'humidité dans le récipient.

L'ozone formé pendant l'opération se condense sur les parois, et après arrêt de l'effluve on sort de l'oxygène liquide l'effluveur avec précaution; l'ozone s'évaporant lentement est entraîné dans le flacon doseur par le courant gazeux. L'ozone étant un oxydant puissant surtout quand il est à l'état concentré (liquide et vapeur), toute trace organique doit être bannie de l'intérieur de l'effluveur. Par mesure de précaution un grillage entoure le vase *Dewar* et nous avons fait usage d'un masque de protection durant les opérations.

Enfin nous avons constaté, lorsque nous évaporions l'ozone formé, que le gaz sortant de l'effluveur était chaud malgré la température relativement basse de l'appareil. Nous avons donc pensé que cette chaleur provenait de la destruction d'une partie de l'ozone formé, puisque cette destruction fortement exothermique est d'autant plus rapide que l'ozone est plus concentré. Nous avons donc placé d'abord un flacon absorbeur (solution aqueuse d'iodeure de potassium) immédiatement à la sortie de l'effluveur, de façon à recueillir l'ozone avant que sa destruction soit sensible. Ensuite nous avons associé à ce dispositif un rinçage quintuple (par circulation d'oxygène gazeux) du débit ordinaire, ceci de manière à diluer l'ozone; il a fallu cependant ajouter des flacons absorbeurs en supplément pour retenir l'iode entraîné. Ainsi la récupération de l'ozone a été très améliorée, ce que l'on constatera dans les résultats donnés plus loin.

L'effluveur du type *Siemens*, qui vient d'être décrit, a été utilisé également pour des essais effectués à la température de  $-75^{\circ}$  (bain réfrigérant: toluène refroidi par la neige carbonique).

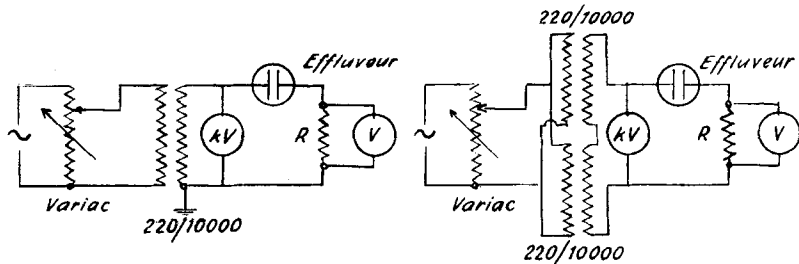
a) Pour 50  $\mu$  et au-dessus;

Fig. 1.

b) pour 50  $\mu$  et au-dessous.

*Dispositif électrique.* Pour les opérations aux basses fréquences, nous avons dû aussi modifier ce dispositif comme le montrent les deux schémas de la figure 1. Nous avons substitué au gros transformateur un petit transformateur afin de diminuer les pertes. Aux fréquences de 11 et 22  $\text{MHz}$ , le transformateur variable de réglage (type Variac, tension primaire: 220 V, tension secondaire: 0–260 V, fréquence: 50–60  $\text{MHz}$ ) chauffe trop parce qu'il n'est pas construit pour ces fréquences (noyau de fer insuffisant). Nous avons adapté ce mode de réglage en faisant baisser le voltage de l'alternateur par la variation de son excitation. Dans ces conditions le variac donnera au maximum 130 V. Toutefois, le transformateur élévateur de tension (220/10000 V) ne fournissant alors plus que 5000 V, nous l'avons remplacé par deux transformateurs semblables (220/10000 V) connectés en parallèle au primaire et en série au secondaire<sup>1</sup>). Ce montage a parfaitement fonctionné aux basses fréquences, et même en l'utilisant à 50  $\text{MHz}$  nous avons retrouvé les données obtenues à 50  $\text{MHz}$  avec le dispositif décrit auparavant.

*Contrôles oscillographiques.* Les déterminations oscillographiques, si fructueuses en enseignements, faites dans les travaux précédents, nous ont incités à contrôler de la même façon toutes nos opérations, surtout celles exécutées aux fréquences inférieures à 50  $\text{MHz}$ .

Le montage électrique employé lors des essais calorimétriques à très basse fréquence ne nous permet pas de travailler avec l'oscillographe cathodique (Oscillographe Cossor à un faisceau) pour deux raisons: a) les transformateurs (220/10000) ne supportent pas la mise à terre (fuites) nécessitée par l'emploi de l'oscillographe (lui-même à la terre); b) le variac produit des sinusoïdes parasites sur la sinusoïde de base pour les fréquences inférieures à 50  $\text{MHz}$ . Ces sinusoïdes parasites ne proviennent pas d'une fuite, car elles ne grandissent pas sensiblement avec la tension et restent toujours au même endroit de la sinusoïde de base, et elles se produisent dès le début. Nous avons donc remplacé le variac par un potentiomètre et les petits transformateurs par celui de plus grandes dimensions mentionné auparavant. Un essai calorimétrique complet nous a montré qu'à une intensité donnée la puissance réelle, le facteur de puissance, le rendement apparent et le rendement réel ne changent pas avec ce montage; donc les oscillogrammes obtenus correspondent bien aux conditions générales.

*Mesures électriques.* On mesure la tension au moyen d'un voltmètre électrostatique aux bornes de l'effluveur.

La mesure de l'intensité se fait d'une façon particulière, déjà utilisée dans ces laboratoires. Le courant sortant de l'effluveur traverse une résistance élevée (de 5000 à 1000000  $\Omega$ ) et aux bornes de cette dernière un voltmètre électrostatique nous donne la chute de tension correspondante (méthode de Warburg). On calcule l'intensité par la loi d'Ohm. Cette méthode ne fournit pas des valeurs exactes et absolues, mais elle permet la comparaison entre les différents essais, car le rapport entre la valeur lue et la valeur réelle reste constant; or cela n'est pas le cas pour les résultats fournis par un ampèremètre, à cause des courants à haute fréquence et de caractère aperiodique qui traversent l'effluveur.

*Mesures calorimétriques.* Les mesures électriques étant approximatives, pour les motifs rappelés ci-dessus, la méthode calorimétrique, déjà utilisée à plusieurs reprises dans ce laboratoire, permet une détermination suffisamment exacte de l'énergie développée dans l'effluveur, et indépendante de la valeur de l'intensité donnée par les appareils électriques. Le principe de la méthode est le suivant: on plonge l'effluveur dans un calorimètre et on mesure l'énergie dégagée par l'échauffement du liquide calorimétrique. Pour la description détaillée du procédé, nous renvoyons le lecteur aux travaux précédents.

Nous indiquerons cependant comment nous avons adapté le mode d'emploi d'un effluveur de type Siemens aux mesures calorimétriques. En effet, pour les mesures à très basse température (à  $-75^{\circ}$  et à  $-183^{\circ}$ ), nous avons travaillé avec un effluveur de type Siemens (voir ci-dessus) et nous avons étalonné à température ordinaire, en usant du

<sup>1</sup>) Pour toutes ces modifications du dispositif électrique nous avons bénéficié des conseils compétents de Monsieur H. Poizat, chargé de cours d'Electricité industrielle à la Faculté des Sciences; nous le remercions bien sincèrement du concours qu'il a bien voulu nous prêter en cette occasion.

toluène comme liquide calorimétrique, le vase *Dewar* employé comme calorimètre. Du fait que l'effluveur de type *Siemens* ne se prête pas aussi bien qu'un effluveur annulaire à l'homogénéisation thermique du liquide calorimétrique (toluène), nous avons eu recours à deux agitations par barbotage gazeux, identiques à celles utilisées en basse fréquence, l'une dans la cavité intérieure remplie de toluène, l'autre dans le toluène dans lequel baigne l'effluveur, et nous nous sommes assurés de l'égalité de la température dans l'ensemble du liquide calorimétrique. Plusieurs essais complets nous ont fourni des valeurs du facteur de puissance  $k$  très voisines de 0,3, valeur que nous avons utilisée pour le calcul de l'énergie électrique réelle fournie à l'effluveur.

### Résultats.

Les résultats sont donnés dans plusieurs tableaux qui seront accompagnés de quelques remarques. Pour une discussion plus approfondie aboutissant aux résultats généraux de toutes nos déterminations et de certaines de celles exposées dans les publications précédentes, nous renvoyons au mémoire suivant.

Rappelons que toutes nos expériences ont été faites en effluant de l'oxygène pur. Lorsque on opère sur l'air, les rendements subissent en général une réduction de l'ordre de la moitié (voir à ce sujet les résultats consignés dans un travail précédent<sup>1)</sup>).

*Abréviations utilisées.*  $t$ : température du bain en  $^{\circ}\text{C}$ ;  $D$ : débit de l'oxygène en l/h;  $p$ : pression de l'oxygène efflué en mm Hg;  $C$ : concentration volumétrique de l'ozone dans l'oxygène efflué, en %;  $\Delta\theta$ : durée de l'effluvation en min.;  $E$ : tension en kilovolts (kV) aux bornes de l'effluveur;  $I$ : intensité en milliampères (mA) du courant;  $S$ : seuil en kV;  $P_a$ : puissance apparente en volt-ampère (VA);  $P_r$ : puissance réelle en watts (W);  $k$ : facteur de puissance;  $Rdt_a$ : rendement apparent en grammes par kilovoltampèreheure (g/kVAh);  $Rdt_r$ : rendement réel en grammes par kilowattheure (g/kWh);  $\omega$ : fréquence du courant en cycles/seconde.

**Essais à température ordinaire.** Nous avons tout d'abord procédé à des essais aux fréquences 50, 460, 800 et 1380  $\omega$  avec le montage électrique utilisé dans les travaux précédents et répondant au schéma a) de la fig. 1; leurs résultats sont en accord relatif avec ceux déjà obtenus précédemment en ce qui concerne l'influence exercée par les différents facteurs. Les valeurs plus élevées des rendements que nous avons obtenues — elles répondent à des facteurs de puissance inférieurs — proviennent de l'effluveur que nous avons utilisé et dont les armatures sont en meilleur contact avec le diélectrique.

Tableau I.

$t = 20^{\circ}$						$p = 730 \text{ mm Hg}$				
$D$	$C$	$\Delta\theta$	$E$	$I$	$S$	$P_a$	$P_r$	$k$	$Rdt_a$	$Rdt_r$
11 $\omega$										
20	0,21	30	6,1	0,25	3,75	1,51	0,53	0,35	54,5	155,8
50	0,09	30	6,2	0,25	3,75	1,54	0,64	0,41	56,5	137,0
22 $\omega$										
20	0,73	15	10,1	0,65	4,25	6,56	1,60	0,24	42,7	175,6
50	0,28	15	10,1	0,65	4,25	6,56	1,72	0,26	41,5	158,8
50 $\omega$										
20	0,83	15	8,9	0,80	4,50	7,12	2,03	0,29	45,1	157,7
50	0,37	15	8,9	0,80	4,50	7,12	1,99	0,28	50,1	178,9

<sup>1)</sup> B. Kovaliv & E. Briner, loc. cit., p. 2294.

Dans le tableau I nous donnons les résultats des essais effectués en employant le montage répondant au schéma b) de la fig. 1; ils ont porté sur les fréquences 11, 22 et 50  $\text{cs}$ ; les essais à cette dernière fréquence permettent par conséquent de raccorder ces résultats à ceux effectués à des fréquences supérieures. Rappelons ici qu'on peut disposer industriellement de la fréquence  $50/3 \text{ cs} = 16\frac{2}{3} \text{ cs}$  qui est celle du courant alimentant les Chemins de fer fédéraux.

*Remarques.* A propos du seuil nous constatons qu'il croît en passant de la fréquence 11 à la fréquence 50  $\text{cs}$ .

Au sujet du facteur de puissance  $k$ , étant donné les difficultés des mesures calorimétriques aux basses fréquences, les valeurs obtenues ne sont qu'approximatives; mais lorsque on atteint et dépasse, comme c'est le cas dans les tableaux suivants, la fréquence de 50  $\text{cs}$ ,  $k$  se maintient sensiblement à la valeur de 0,3.

En ce qui concerne les rendements en fonction de la fréquence, celle de 22  $\text{cs}$  paraît être un optimum, mais selon les déductions exposées dans le mémoire suivant, où l'on fait intervenir l'influence favorable exercée par l'accroissement de débit, le rendement s'élève bien avec la fréquence, comme c'est le cas aux fréquences supérieures à 50  $\text{cs}$ .

**Essais à basse température.** Nous avons opéré aux trois températures de  $-15$ ,  $-75$  et  $-183^\circ$ .

A  $-15^\circ$  nous avons utilisé le même dispositif qu'à la température ordinaire (effluveur annulaire), sauf que le liquide calorimétrique (toluène) a été refroidi à  $-15^\circ$ , et le rendement a été déduit directement des mesures calorimétriques; tandis qu'aux températures inférieures, nous avons eu recours à un effluveur du type *Siemens*, immergé soit dans le toluène refroidi par la neige carbonique ( $t = -75^\circ$ ) soit dans l'oxygène liquide ( $t = -183^\circ$ ). Dans ces deux cas le rendement a été déduit indirectement en passant par les mesures électriques, selon le mode de faire décrit et justifié plus haut à propos des mesures calorimétriques. C'est pour cette raison que nous répartissons les résultats en deux tableaux, le tableau II se rapportant aux températures de  $+20$  et  $-15^\circ$  et le tableau III étant consacré aux températures de  $+20$ ,  $-75$  et  $-183^\circ$ . Les mesures à  $+20^\circ$  ont été faites à titre de comparaison.

*Tableau II.* Nous n'avons pas procédé à des essais à 460  $\text{cs}$  parce que l'installation, telle qu'elle était montée, donnait lieu à des perturbations (visibles sur les oscillogrammes) qui faussent les résultats.

Tableau II.

D = 20 l/h				p = 730 mm Hg							
$\text{cs}$	t	C	$\Delta\Theta$	E	I	S	$P_a$	$P_r$	k	Rdt <sub>a</sub>	Rdt <sub>r</sub>
50	20	0,83	15	9,1	0,8	4,5	7,3	2,1	0,28	44,2	156,8
50	-15	0,98	15	10,0	0,8	5,5	8,0	2,5	0,31	46,9	153,7
800	20	7,00	1	9,0	12,3	5,0	110,5	32,7	0,30	24,5	82,7
800	-15	7,69	1	9,3	12,2	6,5	113,6	35,7	0,31	26,3	83,3
1380	20	7,95	1	9,0	21,6	5,0	194,4	56,2	0,29	15,8	54,5
1380	-15	10,90	1	9,7	21,6	6,5	210,0	58,4	0,28	18,4	66,0

*Remarques.* Comme on l'a relevé dans le mémoire précédent<sup>1)</sup> à propos des fréquences 50  $\text{cs}$  et au-dessus, dans les mesures faites à température ordinaire et au débit de 20 l/h, le rendement diminue avec l'accroissement de la fréquence. On en trouve la raison – elle a déjà été relevée auparavant – dans les fortes élévations, avec dégagement de chaleur, qu'accuse l'intensité avec la fréquence croissante pour une même tension appliquée.

Mais au sujet de l'effet exercé par le refroidissement, nous constatons de faibles variations, de l'ordre des erreurs d'expérience, du rendement pour les fréquences 50 et 800  $\text{cs}$  lorsqu'on passe de  $+20$  à  $-15^\circ$ ; tandis qu'à la fréquence 1380  $\text{cs}$  ce même abaissement de température donne lieu à un accroissement assez marqué du rendement. Cependant il importe surtout de souligner que le refroidissement de  $+20^\circ$  à  $-15^\circ$  n'a pas donné lieu à une variation notable du facteur de puissance, qui s'est maintenu constant, pour toutes les fréquences, à quelques unités de la seconde décimale près, à la valeur 0,3.

*Tableau III.* En nous reportant à ce qui a été dit plus haut concernant le facteur de puissance  $k = 0,3$ , rappelons que cette même valeur a été obtenue dans l'étalonnage calorimétrique du dispositif comportant l'emploi d'un effluveur du type *Siemens*, qui a précisément été utilisé dans les essais figurant dans ce tableau. Il y a lieu de signaler aussi qu'aux basses températures ( $-75$  et  $-183^\circ$ ) on a opéré, sauf pour un essai à la fréquence 50  $\text{cs}$  et à la température  $-75^\circ$ , à des pressions réduites indiquées dans l'une des colonnes du tableau. Cette réduction est nécessitée par l'accroissement, avec celui de la densité du gaz dû au refroidissement, des tensions à appliquer pour une même intensité donnée. C'est ainsi que pour l'essai à 50  $\text{cs}$  et à  $-75^\circ$ , on a dû pour obtenir 0,6 mA, intensité de travail à la température de  $20^\circ$  correspondant à une tension de 8,4 kV, porter la tension de 8,4 à 11,3 kV.

Tableau III.

D = 20 l/h									
$\text{cs}$	t	p	C	$\Delta\Theta$	E	I	$P_a$	Rdt <sub>a</sub>	Rdt <sub>r</sub>
50	20	730	0,76	15	8,39	0,6	5,0	58,2	175,3
50	- 75	730	1,02	15	11,35	0,6	6,8	57,8	174,0
50	-183	250	0,68	7 ½	9,60	0,6	5,8	45,6	137,3
460	20	730	2,95	2	8,30	3	24,6	45,6	137,3
460	-183	210	3,90	2	8,05	3	24,2	62,1	186,8
800	20	730	4,90	1	8,4	6	50,4	38,0	114,5
800	-183	210	12,10	1	8,4	6	50,4	89,3	269,0
1380	20	730	5,15	2	7,70	8	61,6	32,2	96,9
1380	- 75	410	7,23	2	7,65	8	61,2	45,4	136,8
1380	-183	210	14,70	1	7,58	8	60,6	93,9	283,0

Cette réduction de la pression nous a été imposée d'ailleurs pour tous les essais à  $-183^\circ$ , car, si l'on avait voulu opérer à la pression ordinaire, la tension aurait dû être portée à des valeurs dépassant celles permises par notre installation.

<sup>1)</sup> B. Kovaliv & E. Briner, loc. cit., p. 2293.

*Remarques.* La faible diminution du rendement, par rapport à l'essai à  $20^{\circ}$  et pour la fréquence 50  $\text{Hz}$ , enregistrée dans l'essai à  $-75^{\circ}$ , est de l'ordre des erreurs d'expérience; mais l'accroissement marqué de la tension, relevé plus haut pour cet essai effectué à la pression ordinaire, entraîne déjà par lui-même un fort abaissement du rendement. La mesure faite à  $-183^{\circ}$  sous une pression réduite (250 mm Hg) a donné un rendement encore beaucoup plus faible (137 g/kWh). Nous reviendrons d'ailleurs sur la question de l'influence de la pression sur le rendement.

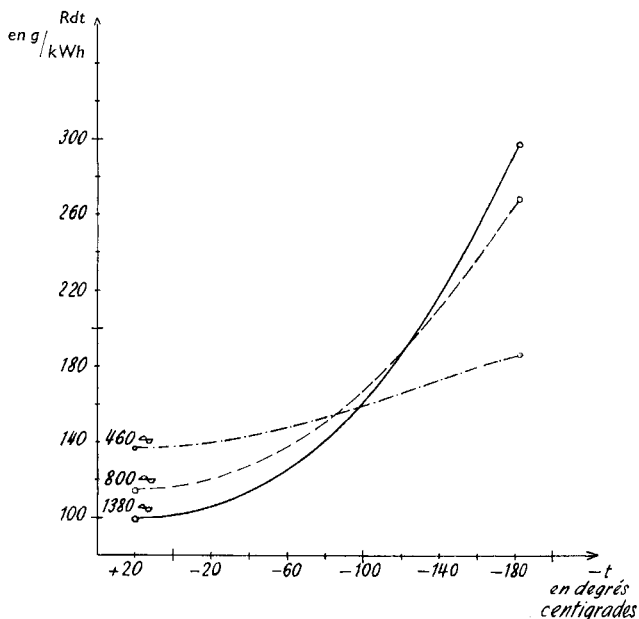


Fig. 2.

Les chiffres inscrits dans le tableau mettent surtout en évidence l'effet favorable exercé par l'élévation de fréquence associée à l'abaissement de température. Cet effet se manifeste par l'accroissement du rendement qui passe, pour la température de  $-183^{\circ}$ , de  $Rdt_r = 137$  pour la fréquence 50  $\text{Hz}$ , à  $Rdt_r = 187$  pour 460  $\text{Hz}$ , à  $Rdt_r = 269$  pour 800  $\text{Hz}$  et à  $Rdt_r = 283$  pour 1380  $\text{Hz}$ ; ces trois derniers résultats se rapportent à la pression 210 mm Hg; (voir fig. 2).

A propos des concentrations d'ozone indiquées pour les essais à la température de  $-183^{\circ}$ , il convient de relever qu'il ne s'agit pas là des concentrations en ozone mesurées dans le gaz sortant de l'effluveur, comme cela a été le cas pour les mesures aux températures de  $+20$ ,  $-15$  et  $-75^{\circ}$ ; car à  $-183^{\circ}$  l'ozone est pratiquement entièrement liquéfié. Ainsi les concentrations indiquées sont celles que l'on a cal-



culées à partir des quantités d'ozone, déterminées par les analyses faites dans les conditions signalées plus haut, comme si ces quantités étaient gazéifiées dans le volume correspondant au débit gazeux de 20 l/h. Comme on le constate dans la colonne des concentrations dans le tableau, ces concentrations atteintes de cette façon seraient relativement élevées (14,7 %) dans l'essai effectué à  $-183^{\circ}$  et à 1380 mm Hg. A ces fortes concentrations l'ozone subit, à la température ordinaire, très rapidement, des pertes notables par destruction thermique. C'est pourquoi nous avons eu recours à la méthode de récupération décrite plus haut; du fait des rinçages multiples qu'elle comporte, l'ozone entraîné se trouve à des concentrations très faibles dans l'oxygène de rinçage. L'efficacité de ce mode de faire s'est manifestée par un gain important, puisque l'on a enregistré, pour le rendement réel de production de l'ozone, la valeur 298 au lieu de 283 g/kWh, valeur inscrite dans le tableau; (voir fig. 2).

*Influence de l'intensité sur le rendement aux basses températures.* Dans les mémoires précédents<sup>1)</sup> on a constaté l'influence marquée exercée par l'intensité du courant sur le rendement de production de l'ozone par l'effluve. Des mesures que nous avons faites nous extra-yons les valeurs suivantes qui se rapportent à  $-183^{\circ}$ , 300 mm Hg et 800 mm Hg :

I	4	5	6	7	8	10
Rdt <sub>r</sub>	257,5	289,2	300,0	288,0	274,0	230,0

Il ressort de ces chiffres que, dans ces conditions d'effluation, c'est à l'intensité 6 mA que l'on a obtenu le rendement maximum, 300 g/kWh environ. Comme l'accroissement de fréquence donne lieu par lui-même à un accroissement de rendement, lorsqu'on opère dans des conditions appropriées, on peut déduire du résultat qui vient d'être signalé que l'on pourrait porter le rendement à des valeurs encore supérieures à 300 g/kWh, en modifiant quelque peu l'intensité et la pression auxquelles on a opéré pour atteindre la valeur 298 g/kWh se rapportant à la fréquence 1380 mm Hg.

*Influence de l'abaissement de température sur le seuil.* Comme il a été rappelé plus haut, les tensions à appliquer à pression ordinaire pour obtenir que, à une intensité donnée, l'effluve jaillisse dans l'oxygène, s'élèvent proportionnellement à l'abaissement de température. On pouvait donc s'attendre à ce que le seuil subit aussi un accroissement dans le même rapport. C'est bien ce que nous avons trouvé dans nos mesures du seuil, portant sur l'intervalle de température de  $+20^{\circ}$  à  $-75^{\circ}$  à pression ordinaire et à 50 mm Hg. Les valeurs

<sup>1)</sup> Voir notamment: B. Kovaliv & E. Briner, loc. cit., p. 2297.

mesurées pour le seuil: 5,5 kV pour  $+20^{\circ}$ , 6,35 kV pour  $-15^{\circ}$  et 7,9 kV pour  $-75^{\circ}$ , augmentent en effet linéairement avec les températures décroissantes. Cependant comme on pouvait aussi le prévoir, lorsque on abaisse la température jusqu'au voisinage du point de liquéfaction de l'oxygène, les variations du seuil en fonction de l'abaissement de température ne répondent plus à la linéarité.

*Mesures oscillographiques.* Dans les mémoires précédents ont été exposés de nombreux résultats concernant les mesures oscillographiques se rapportant aux fréquences 50  $\mu$  et au-dessus. Nous désirons compléter ces données en indiquant les observations que nous avons faites à l'aide de l'oscillographe cathodique aux fréquences 11 et 22  $\mu$ , de telles déterminations n'ayant pas, à notre connaissance, été faites auparavant.

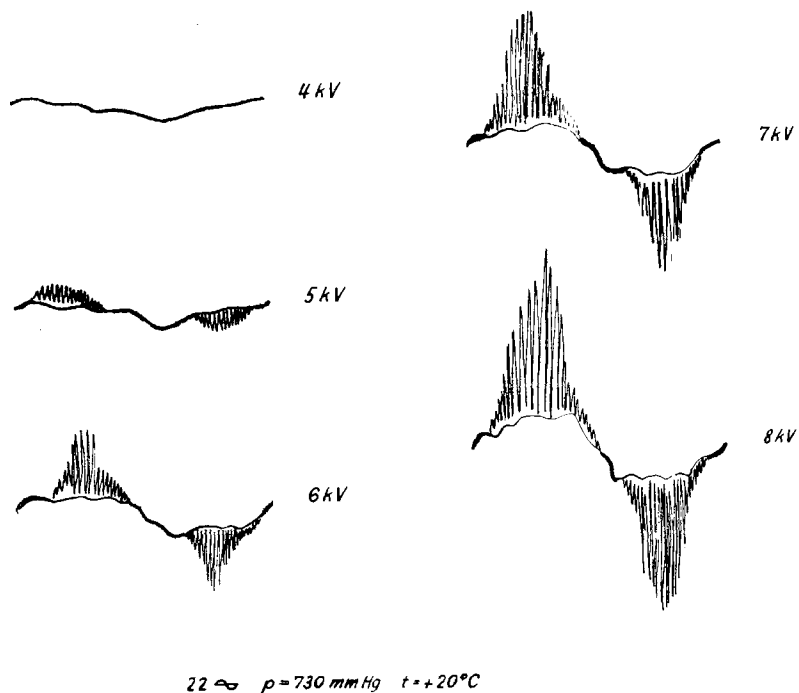


Fig. 3.

Nous avons pris de nombreuses photos des oscillogrammes apparus sur l'écran, mais, du fait de la succession très rapide des pointes d'intensité (franges) caractéristiques de l'effluve, les photos ne donnent pas une idée exacte de ce que l'on constate à l'œil. C'est pourquoi nous préférons donner les résultats de nos observations sous forme de schémas (fig. 3), tels qu'ils ont été reproduits par décalque des oscillogrammes visibles sur l'écran. Ceux-ci se rapportent, comme l'indique la légende, à une série d'observations faites en augmentant la tension appliquée lorsqu'on passe des valeurs inférieures au seuil à celles qui lui sont supérieures.

*Remarques.* Comme on le voit, le seuil, pour les conditions d'effluve adoptées, se trouve entre 4,0 kV et 5,0 kV. Les mesures du

seuil fournies par la méthode fondée sur les variations de l'intensité avec la tension, ont donné 4,25 kV.

D'autre part, en comparant les oscillogrammes relatifs à 50  $\text{Hz}$  et à 22  $\text{Hz}$ , on constate que, du fait de la diminution de la fréquence, la sinusoïde s'aplatit comme si les franges s'épandaient sur une plus grande partie de la période. Mais des mesures comparatives minutieuses nous ont montré que ce n'était pas le cas; en effet le rapport de la zone frangée à la longueur totale de la période reste constant et vaut environ 0,52 pour les deux fréquences.

#### RÉSUMÉ.

En rappelant l'appareillage et le mode opératoire utilisés dans les recherches précédentes, nous exposons les modifications que nous leur avons apportées en vue de déterminer par les méthodes calorimétriques les rendements de production de l'ozone à l'aide de l'effluve, sous des conditions variées de pression, de température, de débit d'oxygène et de fréquence du courant.

Il s'agissait plus spécialement, d'une part, de compléter les résultats déjà obtenus en étendant la fréquence au domaine, non encore exploré, des valeurs inférieures à 50 cycles/seconde et d'autre part, d'étudier l'effet, que nous savions être particulièrement favorable, de l'abaissement de la température lors de la production de l'ozone au moyen de l'effluve. Pour les opérations aux très basses températures ( $-75^{\circ}$  et  $-183^{\circ}$ ), une méthode calorimétrique indirecte a été mise au point.

Nos résultats montrent qu'on ne trouve pas d'avantages à opérer aux basses fréquences; les oscillogrammes du courant n'accusent d'ailleurs pas de différences essentielles avec les courbes obtenues aux fréquences supérieures.

En revanche, les effets de l'abaissement de température associé à une élévation de la fréquence, dans des conditions variées de pression réduite et d'intensité, ont donné lieu à de nombreuses constatations: notamment le rendement le plus élevé qui ait été atteint: environ 300 g/kWh, a été obtenu en opérant à la fréquence de 1380 cycles/seconde et à la température de  $-183^{\circ}$ .

Nous tenons à remercier Monsieur *B. Kovaliv*, Docteur ès sciences, et Monsieur *H. Paillard*, Docteur ès sciences, Chef des travaux, du concours qu'ils nous ont prêté dans ce travail.

Laboratoires de chimie technique,  
théorique et d'électrochimie de l'Université de Genève.

---