

## 90. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques XXXI.

### Influence du fluor sur la production de l'oxyde d'azote à l'aide de l'arc et de l'effluve

par E. Briner, J.-J. Kundig et R. Tolun.

(28 IV 45)

Diverses recherches ont démontré que la présence de gaz étrangers à une réaction provoquée par une décharge électrique pouvait exercer, sur cette réaction, un effet autre que celui d'une simple dilution. Ainsi, pour ne citer qu'un cas, ayant fait l'objet d'une étude dans ce laboratoire<sup>1)</sup>, il a été constaté qu'en ajoutant à l'oxygène des proportions identiques des gaz suivants: Ar, Ne, He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> — qui ne sont pas consommés dans la réaction — le rendement de production de l'ozone à l'aide de l'effluve électrique augmente d'un diluant à l'autre dans l'ordre indiqué ci-dessus.

Pour comprendre ce genre d'effet, il faut se rappeler, comme on l'a exposé à diverses reprises dans les mémoires précédents, que les décharges électriques agissent à la fois électroniquement, thermiquement et photochimiquement. Concernant cette dernière action, il y a lieu de remarquer que, dans un autre travail<sup>2)</sup>, il a été trouvé que la nature du diluant intervenait aussi sur le rendement de production de l'ozone par les radiations ultraviolettes, dans ce sens que CO<sub>2</sub> exerce une action plus favorable que N<sub>2</sub>.

Quant à l'interprétation de cette influence, il faut l'attribuer, ainsi qu'il a été exposé dans le mémoire cité, à une participation des molécules des diluants à des phénomènes d'activation et de désactivation par transfert des énergies mises en liberté lors des rencontres des particules.

Mais les variations de rendement, dues à la présence de diluants et observées généralement, ne sont jamais très fortes. Cependant, à en croire un auteur japonais<sup>3)</sup>, on obtiendrait des améliorations marquées du rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote en ajoutant de petites quantités de fluor au mélange azote-oxygène soumis aux décharges électriques.

En raison de l'importance, aussi bien théorique que technique, que revêt une telle indication pour le problème de la fixation d'azote

<sup>1)</sup> E. Briner et Melle B. Bever, *Helv.* **25**, 900 (1942); on trouvera dans cet article quelques données bibliographiques sur l'ensemble du sujet.

<sup>2)</sup> E. Briner, G. Papazian et H. Karbassi, *Helv.* **25**, 892 (1942).

<sup>3)</sup> Il s'agit d'un travail du Professeur *Shinichi Aojama*, de l'Université Impériale de Tohoku. Ce renseignement nous a été fourni, grâce à l'entremise de la *Société Lonza*, par M. le Dr. *M. A. Kunz* que nous tenons à remercier.

au moyen des décharges électriques, nous avons entrepris, sur l'initiative de la *Société Lonza*<sup>1)</sup>, de la soumettre à une vérification expérimentale. Comme on le verra plus loin dans la partie expérimentale, l'addition de fluor au mélange  $N_2-O_2$  traversé par l'arc électrique — qui est le mode de décharge convenant plus spécialement à la production de NO — a donné lieu, non pas à une augmentation, mais à une diminution des rendements énergétiques.

N'étant pas renseignés sur la nature précise de la décharge utilisée par l'auteur japonais, nous avons jugé utile de procéder à des essais en ayant recours aussi à l'effluve électrique. Ce mode de décharge, comme on le sait, est beaucoup moins favorable que l'arc à la production de NO; en revanche, il convient beaucoup mieux à la préparation de l'ozone<sup>2)</sup>. Toutefois, des auteurs<sup>3)</sup>, en se servant de l'effluve, sont parvenus, il y a assez longtemps déjà, à certains résultats, qui leur ont paru suffisamment intéressants pour motiver des prises de brevets.

Au sujet d'une influence de gaz étrangers sur l'action chimique de l'effluve électrique, nous devons signaler ici l'intervention<sup>4)</sup>, que l'on avait crue favorable sur la production de l'ozone, non pas du fluor, mais d'un de ses composés, le fluorure de silicium. Mais des essais<sup>5)</sup> approfondis sur cette question ont montré que, au contraire, la présence du fluorure de silicium abaissait le rendement.

Dans les mesures que nous avons faites en nous servant de l'effluve, nous avons constaté que l'addition de fluor<sup>6)</sup> à l'air donnait lieu à une diminution de la quantité d'azote fixée. C'est donc un résultat semblable à celui que nous avons obtenu en utilisant la décharge sous forme d'arc.

### Partie expérimentale.

Pour préparer le fluor, nous avons eu recours à une variante de la méthode électrolytique que l'on doit à *Moissan*; elle a consisté à électrolyser l'hydrogène-fluorure de potassium ( $KHF_2$ ) à l'état fondu<sup>7)</sup>.

Nous avons utilisé un produit « *Kahlbaum* », que nous avons purifié par recristallisation, suivie de dessiccation prolongée. Point de fusion du produit: 229°.

<sup>1)</sup> Nous exprimons nos vifs remerciements à cette Société pour l'appui qu'elle nous a prêté en cette occasion.

<sup>2)</sup> Sur la répartition de l'énergie entre la production de l'oxyde d'azote et de l'ozone dans l'effluve, voir *E. Briner* et *D. Monnier*, *Helv.* **24**, 844 (1941).

<sup>3)</sup> *Ehrlich* et *Russ*, *Sber. Akad. Wien*, **120**, 1 (1911) et *M.* **36**, 317 (1915).

<sup>4)</sup> *Hautefeuille* et *Chappuis*, *C. r.* **91**, 762 (1880).

<sup>5)</sup> *Pinkus* et *Juillard*, *J. Chim. phys.* **24**, 370 (1927).

<sup>6)</sup> Nous avons noté qu'elle diminue aussi la production de l'ozone probablement par une action, augmentant la vitesse de décomposition de corps, semblable à celle exercée par le chlore et le brome, *Hamann* et *Schumacher*, *Z. physikal. Ch. [B]* **17**, 293 (1932); *Lewis* et *Schumacher*, *Z. physikal. Ch. [B]* **6**, 423 (1930).

<sup>7)</sup> Voir, sur cette méthode de préparation, *Argo*, *Mathers*, *Humiston* et *Anderson*, *J. Phys. Chem.* **23**, 348 (1919); *Trans. Am. Electroch. Soc.* **35**, 335 (1919); **36**, 207 (1919); *Meyer* et *Sandow*, *B.* **54**, 759 (1921); *Fichter* et *Humpert*, *Helv.* **6**, 640 (1923); *Humpert*, *ibid.* **9**, 468 (1926); *Fichter* et *Bladergroen*, *ibid.* **10**, 549 (1927).

L'électrolyseur est un tube de cuivre recourbé en U; l'anode et la cathode sont des tiges de graphite. Le nickel que nous avons essayé comme matériel d'électrode, d'après l'indication de certains expérimentateurs, n'a pas répondu à ce que l'on attendait, car il a été très rapidement corrodé. Les parois en cuivre de l'électrolyseur sont également attaquées, mais le fluorure de cuivre fournit une pellicule protectrice qui est mauvaise conductrice de l'électricité. Les ouvertures par lesquelles passent les électrodes ont été fermées par des bouchons protégés par un ciment approprié.

Le fluor, qui se dégage à l'anode, doit être débarrassé de l'acide fluorhydrique qui se forme toujours au début par réaction entre le fluor et l'humidité contenue dans le produit. A cet effet, le gaz passe dans un tube de cuivre renfermant du fluorure de sodium en poudre. Ainsi purifié, le fluor n'attaque plus le verre et l'on peut le faire circuler par conséquent dans des canalisations de verre.

L'anode de graphite peut être attaquée par le fluor, ce qui donne des fluorures de carbone. Pour les éliminer, nous avons fait circuler le gaz dans un tube immergé dans de l'oxygène liquide, où se condensent les fluorures de carbone<sup>1)</sup>, puis dans un second tube plongé dans de l'air liquide fraîchement préparé, dans lequel se liquéfie, à la température de  $-187^{\circ}$ , le fluor lui-même. Il se présente alors sous forme d'un liquide jaunâtre.

Le dosage a été fait en faisant passer le gaz dans une solution d'iodure de potassium et analysant l'iode libéré. En opérant l'électrolyse à des températures ne dépassant pas  $280^{\circ}$ , les rendements de courant enregistrés ont été de l'ordre de 60%.

*Action de l'arc électrique sur l'air additionné de fluor.*

Pour cette étude, le fluor, à la sortie de l'électrolyseur et des appareils de purification, a été simplement introduit dans le courant d'air circulant à débit mesuré sur l'arc électrique. A la sortie de la chambre à arc, le mélange passe dans une pipette de 1 litre servant au dosage des oxydes d'azote par la méthode habituelle: absorption des gaz nitreux par une solution alcaline titrée et détermination volumétrique de l'alcalinité en excès. Il faut naturellement tenir compte de l'acidité due au fluor ajouté. Nous avons fait aussi circuler les gaz, à la sortie de la chambre à arc, dans un barboteur de *Lunge*, renfermant une solution alcaline. Les oxydes d'azote, plus ou moins peroxydés, sont retenus sous forme de nitrates ou de nitrites et le fluor sous forme de fluorure. L'analyse par la méthode *Devarda* donne la quantité d'azote fixée. Des opérations à blanc, sans addition de fluor, nous ont donné la concentration de l'oxyde d'azote produit et, par conséquent, le rendement énergétique de fixation de l'azote. Une autre opération à blanc, sans faire jaillir l'arc, nous a permis de déterminer la concentration du fluor dans le gaz. Ainsi, par comparaison, nous avons pu déduire l'effet exercé par le fluor sur la production de l'oxyde d'azote. Voici les résultats obtenus:

Gaz	Débit en l/h	Tension en volts	Intensité en amp.	Conc. NO % vol.	Rdt gr. HNO <sub>3</sub> par kwh.
air . . . . .	30	800	0,160	2,7	20
air + 0,5% F <sub>2</sub> .	30	800	0,110	2,4	18

D'autre part, on a déterminé, dans deux essais d'égale durée, l'un avec l'air seul, l'autre avec l'air additionné de fluor, les quantités de gaz nitreux absorbées dans l'alcali; elles ont été comptées en acide nitrique. L'analyse, faite comme il a été indiqué plus haut, a donné les valeurs suivantes:

avec l'air seul . . . . . 0,635 gr. HNO<sub>3</sub>  
 avec l'air additionné de 0,5% de fluor. . . 0,605 gr. HNO<sub>3</sub>

<sup>1)</sup> Au début il se condense aussi un peu de F<sub>2</sub>O formé par suite de la présence de traces d'eau.

Ainsi, d'après ces résultats, le fluor exerce une action défavorable sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc.

Ajoutons que, lorsque l'air est additionné de fluor, la flamme de l'arc diffère de la flamme ordinaire par la présence d'une zone rougeâtre, au-dessus de laquelle se trouve une zone bleue. Effectivement, le spectre du fluor, tel qu'il a été observé dans les tubes à décharge *Geissler*, comporte quelques raies dans le rouge et surtout une série de raies particulièrement intenses dans le bleu et le violet (de 4500 à 4600 Å).

*Action de l'effluve.*

Nous avons utilisé deux effluveurs (type ordinaire) placés en série. L'air, qui y circule au débit de 5 l/h, a été préalablement soigneusement desséché sur du chlorure de calcium puis sur du pentoxyde de phosphore.

En procédant par comparaison, comme dans les essais précédents, nous avons constaté que la présence du fluor à la teneur d'un peu plus de 1% dans l'air donnait lieu à une diminution marquée (environ 40%) du rendement de la fixation de l'azote.

RÉSUMÉ.

Dans les conditions de nos expériences, la présence de fluor dans l'air soumis aux décharges électriques n'a pas donné lieu à un accroissement, mais à une diminution du rendement de fixation de l'azote, soit par l'arc électrique, soit par l'effluve.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie,  
Université de Genève, Avril 1945.

---

## 91. Die Konstitution des „574-Chromogens“ oder Hepaxanthins aus Lebertran

von P. Karrer und E. Jucker.

(28. IV. 45.)

Vor zwölf Jahren hat der eine von uns mit *R. Morf*<sup>1)</sup> auf eine in Fisch-Leberölen vorkommende Substanz hingewiesen, welche bei der chromatographischen Reinigung des Vitamins A (Axerophthol) dieses begleitet, sich aber aus hochgereinigten Vitamin-A-Präparaten durch Chromatographie in einer Calciumhydroxydsäule schliesslich doch abtrennen liess. Diese Substanz ist damals als „ $\alpha$ -Fraktion“ bezeichnet worden, der Vitamin-A-Anteil als „ $\beta$ -Fraktion“.

Diese „ $\alpha$ -Fraktion“ wurde seiner Zeit in folgender Weise charakterisiert:

„Die  $\alpha$ -Fraktion besitzt ein Absorptionsmaximum bei ca. 270  $\mu$ ; ihr Kohlenstoffgehalt liegt bisher erheblich tiefer als der für Formel  $C_{20}H_{30}O$  berechnete. Die Frage muss daher noch offen gelassen werden, ob es sich um eine noch unreine isomere Form (des Vitamins A) oder eine Substanz anderer Zusammensetzung handelt.

---

<sup>1)</sup> P. Karrer, *R. Morf*, *Helv.* **16**, 625 (1933).