

10. Recherches sur la récupération des gaz nitreux par adsorption.

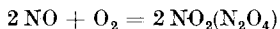
La vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote et les actions de surfaces de verre

par E. Briner et B. Sguaitamatti.

(30. XII. 40.)

La peroxydation de l'oxyde d'azote a été particulièrement étudiée en raison du double intérêt scientifique et pratique qu'elle présente. Malgré cela, de nouveaux points de vue surgissent souvent, obligeant à reviser les explications proposées pour son mécanisme. Telle est notamment l'opinion soutenue dernièrement par *Stoddard*¹⁾, selon laquelle cette réaction dépend essentiellement d'une action de surface, autrement dit qu'elle est hétérogène. Avant d'indiquer brièvement les raisons expérimentales invoquées par *Stoddard* à l'appui de sa manière de voir et d'exposer nos essais, dont les résultats aboutissent à une conclusion contraire, il y a lieu, pour l'enchaînement des raisonnements, de retracer très sommairement l'évolution de la question.

De nombreuses séries de mesures, faites par *Bodenstein* et ses élèves²⁾ au moyen d'une méthode statique, ont montré que la réaction s'accomplissait selon l'équation :



donc selon un processus homogène trimoléculaire ou du troisième ordre. D'autre part, dans notre laboratoire, tout une série de mesures³⁾, faites au moyen de procédés dynamiques, ont conduit aux mêmes résultats, la réaction passant, comme on pouvait le prévoir, au deuxième ordre en présence d'un excès suffisant d'oxygène. Le caractère homogène de la réaction paraissait donc bien établi.

La particularité de cette réaction, qui a spécialement attiré l'attention, est que sa vitesse, contrairement au cas général, augmente lorsqu'on abaisse la température. Découverte à peu près en même temps par *Bodenstein* et *Meinecke*⁴⁾ et par *Förster* et *Blich*⁵⁾, cette anomalie a fait l'objet de beaucoup de recherches, notamment de la part de *Bodenstein* et de ses collaborateurs⁶⁾. Dans notre laboratoire⁷⁾, on s'est surtout attaché à l'étude de la réaction à basse température. Les mesures faites jusqu'à la température de l'oxygène liquide (-184°) — quelques-unes même jusqu'à la température de l'air liquide (-192°) — ont montré que l'anomalie s'accroissait beaucoup avec la diminution de la température.

¹⁾ Soc. 1939, 5.

²⁾ Voir notamment *Bodenstein* et *Wachenheim*, Z. El. Ch. **24**, 183 (1918); *Bodenstein* et *Lindner*, Z. physikal. Ch. **100**, 87 (1922).

³⁾ Voir notamment *E. Briner* et *G. Malet*, J. Chim. phys. **20**, 173 (1923), et *E. Briner*, *W. Pfeiffer* et *G. Malet*, ibid. **21**, 25 (1924).

⁴⁾ Z. angew. Ch. **22**, 1153 (1909).

⁵⁾ Z. angew. Ch. **23**, 2027 (1910).

⁶⁾ Aux publications déjà citées de cet auteur, il convient d'ajouter un travail, fait plus récemment, par un de ses élèves: *Matthes*, dissertation, Berlin (1933).

⁷⁾ *Briner*, *Pfeiffer* et *Malet*, J. Chim. phys. **21**, 25 (1924).

Diverses explications ont été envisagées. *Trautz*¹⁾ considère qu'il se forme un corps intermédiaire $\text{NO} \cdot \text{O}_2$ ou $(\text{NO})_2$; l'existence de $\text{NO} \cdot \text{O}_2$ a été envisagée à nouveau par *Rice*²⁾. *Bodenstein*³⁾ a d'abord cherché à expliquer le phénomène par les particularités du choc ternaire; les occasions de rencontre de l'oxygène avec un couple de molécules NO pouvaient être favorisées par la lenteur des mouvements moléculaires, c'est-à-dire par l'abaissement de température. *Briner* et *Biedermann*, se fondant sur la polymérisation admise pour l'oxyde d'azote à l'état liquide, remarquent⁴⁾ qu'une polymérisation en $(\text{NO})_2$ de l'oxyde d'azote à l'état gazeux expliquerait complètement la singularité en admettant que l'oxydation affecte seulement les molécules $(\text{NO})_2$, lesquelles se reformeraient aussitôt à partir du NO. Mais ces auteurs ont cru devoir abandonner ce point de vue après avoir constaté, par des mesures de compression de l'oxyde d'azote jusqu'à 150 atm., et dans l'intervalle de température de $+9^\circ$ à -78° , que les compressibilités de ce gaz ne sont pas plus anormales que celles d'autres gaz comme l'acide carbonique et l'oxygène. Plus récemment, *Bodenstein*⁵⁾, s'appuyant sur des mesures de *Eucken* et *d'Or*⁶⁾ et de *Johnston* et *Weimer*⁷⁾, pense pouvoir expliquer complètement le phénomène par l'existence de molécules doubles $(\text{NO})_2$. Sur la nature des liaisons unissant les molécules NO, *Bodenstein*⁸⁾ considère qu'elles peuvent être de nature chimique (liaisons électroniques), ou avoir aussi pour origine les forces de *van der Waals*.

Au sujet des liaisons de *van der Waals*, *J. Duclaux*⁹⁾ propose d'attribuer, d'une manière générale, les compressibilités plus fortes des gaz réels par rapport à celles des gaz parfaits, à la formation de molécules polymérisées. En faveur de cette théorie, *J. Duclaux* tire précisément argument de l'accroissement de la vitesse de peroxydation par le froid et arrive, par le calcul, à des coefficients de polymérisation de NO assez voisins de ceux que l'on peut déduire de l'anomalie du coefficient de température.

Plusieurs auteurs ont envisagé l'influence de différents corps sur la vitesse d'oxydation de l'oxyde d'azote. Certaines expériences, déjà anciennes, de *Baker*¹⁰⁾ ont semblé démontrer qu'une dessiccation énergique des gaz empêchait totalement la réaction de s'accomplir. Mais de nombreuses mesures, faites dans nos laboratoires¹¹⁾, ont démontré que, même après une dessiccation sur du pentoxyde de phosphore prolongée pendant une année, la réaction se manifeste toujours. A ce sujet, les constatations signalées plus haut, d'après lesquelles l'accroissement de la vitesse de réaction par la réfrigération s'accroît de plus en plus jusqu'à la température de l'air liquide, constituent une preuve péremptoire que l'humidité n'est pas nécessaire à cette réaction; en effet, à la température de l'oxygène liquide et de l'air liquide, la teneur en humidité de milieux gazeux doit être considérée comme pratiquement nulle.

Les corps solides dont l'influence a été envisagée sont de diverse nature, verre, charbon, gel de silice, sel d'alumine. Nous reviendrons sur ce point dans un travail ultérieur consacré à l'étude de l'action du gel de silice, dont le pouvoir adsorbant énergétique, associé à une teneur en eau relativement élevée, donnent lieu à des phénomènes spéciaux. Mais les essais de *Stoddard* se rapportant à la peroxydation de l'oxyde d'azote dans un matériel de verre, comme les mesures citées plus haut faites pour établir le mécanisme de la réaction, c'est ce matériel qui sera exclusivement considéré dans cette étude.

¹⁾ Z. El. Ch. **25**, 4 (1919), et Z. anorg. Ch. **136**, 47 (1924).

²⁾ J. Chem. Physics **4**, 53 (1936).

³⁾ Z. physikal. Ch. **100**, 68 (1922).

⁴⁾ E. Briner, H. Biedermann et A. Rothen, J. Chim. phys. **23**, 157 (1926).

⁵⁾ Helv. **18**, 743 (1935).

⁶⁾ Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, **1932**, 107.

⁷⁾ Am. Soc. **56**, 625 (1934).

⁸⁾ Helv. loc. cit. et Z. angew. Ch. **48**, 288 (1935).

⁹⁾ J. Phys. **5**, 331 (1924), et J. Phys. et Radium **8**, 277 (1937).

¹⁰⁾ Soc. **1894**, 611.

¹¹⁾ Voir notamment E. Briner, J. Chim. phys. **23**, 848 (1926).

Dans des observations déjà anciennes, auxquelles nous avons déjà fait allusion¹⁾, nous avons reconnu que le remplissage des chambres d'oxydation avec de la laine de verre ne produisait aucune accélération sensible de la réaction. Une constatation semblable a été faite par *Szegő*²⁾. D'autre part, *Hasche*³⁾ observe qu'en recouvrant la surface des chambres de réaction d'une couche de paraffine, la vitesse de réaction diminue de 25%. Selon cet auteur, le recouvrement de paraffine aurait pour effet de soustraire le mélange oxyde d'azote-oxygène à l'action de l'humidité, qui adhère toujours aux parois de verre. Dans l'idée de *Hasche*, seules les molécules de NO qui se sont adjoint respectivement une molécule de H₂O participent à l'oxydation; la réaction, qui aurait lieu exclusivement à la surface, serait donc hétérogène. Au sujet de la paraffine, il faut remarquer que, comme tous les hydrocarbures, ce composé doit être attaqué par les gaz nitreux, ce qui expliquerait les différences trouvées.

Les expériences de *Stoddard*⁴⁾ ont été faites sur des gaz très fortement desséchés et dans des récipients de verre (tubes ou ballons), dont les parois ont été chauffées préalablement dans le vide afin de chasser toute trace d'humidité plus ou moins occlue. Cependant, comme nous⁵⁾, cet auteur admet que l'humidité par elle-même n'exerce pas l'action déterminante affirmée par *Baker*. Dans ces conditions expérimentales, *Stoddard* a observé qu'en laissant entrer de l'oxyde d'azote dans un tube contenant de l'oxygène, la réaction ne se produit pas, du moins immédiatement, alors que, en introduisant de l'oxygène dans un tube contenant de l'oxyde d'azote, la peroxydation se manifeste aussitôt. De ce fait, *Stoddard* est conduit à proposer comme explication que le séchage et le chauffage des parois enlèvent du verre un film d'humidité, qui est remplacé par un film de gaz; dès lors, quand le gaz adsorbé par la surface est l'oxyde d'azote, il se forme, sur le verre et grâce aux forces d'adsorption, le complexe (NO)₂, qui réagit ensuite avec l'oxygène dans la phase gazeuse. Au contraire, lorsqu'on fait arriver l'oxyde d'azote dans l'oxygène, c'est l'oxygène qui recouvre la surface et le complexe (NO)₂ ne prenant plus naissance, la réaction n'a pas lieu. De plus, selon *Stoddard*, la stabilité de ce complexe diminuant avec l'accroissement de la température, le coefficient négatif de température qui caractérise la peroxydation de l'oxyde d'azote, s'interpréterait du même coup. Dans le mécanisme proposé par cet auteur, la surface jouerait donc un rôle essentiel et la réaction serait par conséquent hétérogène et non pas homogène, comme on l'a admis jusqu'à présent.

La peroxydation de l'oxyde d'azote étant considérée comme une réaction typiquement homogène, il nous a paru nécessaire d'examiner à quel degré elle est influencée par les actions de surfaces de verre. Si cette influence est aussi marquée que l'admet *Stoddard*, il est clair que tous les résultats enregistrés au sujet de cette réaction — et vraisemblablement au sujet d'autres réactions — devraient être révisés; car ces résultats ont presque toujours été obtenus à la suite de mesures faites dans des récipients de verre.

A cet effet, nous avons procédé à plusieurs séries d'essais. D'abord des essais dans lesquels, comme l'indique *Stoddard*, de l'oxyde d'azote a été introduit dans un ballon renfermant de l'oxygène. Nous avons constaté alors que la peroxydation se manifestait comme d'ordinaire. Ensuite, d'autres déterminations, consistant à faire varier dans une large mesure l'étendue des surfaces de verre dans des chambres d'oxydation, dont le volume reste à peu près inchangé. Si les actions de surfaces de verre étaient déterminantes de la réaction, on aurait

¹⁾ E. Briner, W. Pfeiffer et G. Mallet, J. Chim. phys. **21**, 45 (1924).

²⁾ Gazz. **60**, 212 (1930).

⁴⁾ Soc. **1939**, 5.

³⁾ Am. Soc. **48**, 2253 (1926).

⁵⁾ E. Briner, loc. cit.

dû reconnaître une modification de la vitesse de peroxydation, ce qui n'a pas été le cas.

De plus, les mesures ont été faites à l'aide de ces dispositifs à deux températures 0 et -10^0 en vue de reconnaître si l'abaissement de la température agit davantage lorsque la chambre d'oxydation comporte une grande surface, ce qui devrait se produire au cas où les actions de surfaces sont à l'origine de la réaction; là encore, il ne s'est pas produit de différence.

Les résultats de ces essais, dont la description est relatée ci-après, démontrent donc que, dans des récipients de verre du moins, la peroxydation de l'oxyde d'azote s'accomplit au sein même de la phase gazeuse et selon les lois et formules de la cinétique des réactions homogènes.

Partie expérimentale.

Nous avons voulu, en premier lieu, nous rendre compte, par quelques essais effectués sans prendre de précautions spéciales, si, comme on pouvait le présumer à la suite des recherches de *Stoddard*, une différence se manifeste d'une manière très nette entre les deux modes de mise en présence de l'oxyde d'azote et de l'oxygène: introduction du premier de ces gaz dans un ballon contenant le second, ou opération inverse. Selon *Stoddard*, le deuxième mode seul conduirait à une apparition immédiate de la coloration jaune-brun caractéristique de la peroxydation.

Nous avons procédé ainsi: un ballon, d'une capacité de 4 litres environ, bien lavé au mélange chromique, puis séché soigneusement, a été évacué à la pompe en même temps que ses parois étaient chauffées. Après de multiples rinçages à l'oxygène, il a été finalement rempli de ce gaz à une pression inférieure à la pression atmosphérique (environ 500 mm. de mercure). L'oxyde d'azote, préparé par la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrite et provenant d'un gazomètre, a été introduit ensuite dans le milieu du ballon par un tube effilé. La coloration caractéristique de la peroxydation s'est manifestée immédiatement au sein du gaz. La réaction a donc lieu sans que l'oxyde d'azote ait eu l'occasion au préalable de rencontrer des parois de verre, comme cela serait nécessaire selon la théorie de *Stoddard*.

Nous avons répété l'expérience en introduisant très peu d'oxyde d'azote à la fois. Mais il n'a pas été possible non plus, en opérant ainsi, d'observer le moindre intervalle de temps entre l'arrivée de l'oxyde d'azote et l'apparition de la coloration, ce qui atteste que l'absence de la surface de verre ne paraît occasionner aucun retard pour le début de la réaction. Nous avons alors cherché à reproduire, dans des conditions aussi semblables que possible, une expérience particulièrement caractéristique faite par *Stoddard*¹⁾.

¹⁾ Elle est décrite p. 7 du mémoire de cet expérimentateur.

L'appareil comprend deux ballons à distiller d'une capacité d'environ 240 cm³; dans certains de nos essais, ces ballons étaient en verre, dans d'autres, ils étaient en pyrex. Ils sont réunis par un tube pénétrant au travers de bouchons de caoutchouc fermant leur col. D'autre part, les deux tubes du ballon à distiller sont en relation avec des manomètres à mercure. Les ballons ont été séchés, puis chauffés en même temps qu'on maintenait le vide à l'intérieur. Du pentoxyde de phosphore a été introduit dans les ballons et disséminé sur les parois, soit par sublimation, soit par agitation. L'un des ballons est rempli d'oxyde d'azote, l'autre d'oxygène. L'oxyde d'azote a été préparé, soit par la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrite de sodium, soit, comme dans les expériences de *Stoddard*, par réduction du nitrate de potassium en solution par le sulfate ferreux additionné d'acide sulfurique. L'oxygène provient d'un tube livré par l'industrie. Les gaz sont ainsi soumis à une dessiccation énergique. Il convient cependant de remarquer que toutes les précautions prises pour la dessiccation ne semblent pas indispensables puisque, comme nous l'avons établi — et, sur ce point, *Stoddard* est arrivé aux mêmes conclusions que nous — l'humidité ne joue pas de rôle dans la peroxydation de l'oxyde d'azote. Durant le séjour de l'oxyde d'azote dans le ballon en présence de pentoxyde de phosphore, il a été constaté, en accord avec les observations de *Stoddard*, que la pression diminue par suite d'une absorption de l'oxyde d'azote par le pentoxyde de phosphore. Les gaz ont été laissés dans le ballon pendant des temps qui ont varié de 2 à 13 jours; dans l'expérience de *Stoddard* la durée de séjour a été de 12 jours.

L'expérience a consisté à faire passer l'oxyde d'azote dans le ballon à oxygène où l'on a créé une dépression. Le tube d'amenée d'oxyde d'azote débouchant dans le milieu du ballon d'oxygène, nous avons constaté dans tous nos essais, dès l'arrivée de l'oxyde d'azote, la coloration jaune-brun caractéristique dans la masse du gaz. Ainsi, l'action de surfaces de verre, envisagée par *Stoddard*, n'a pas provoqué un retard dans la peroxydation lorsqu'on introduit l'oxyde d'azote dans le ballon d'oxygène.

A la suite de ces résultats, nous nous sommes demandé si la surface de verre, sans exercer l'effet essentiel de déclenchement admis par *Stoddard*, influençait néanmoins dans une certaine mesure l'allure de la réaction. Une réponse négative à cette question a déjà été donnée par les essais d'orientation auxquels il a été fait allusion et qui ont été effectués en remplissant la chambre d'oxydation avec de la laine de verre. Mais il nous a paru indiqué de procéder, dans cette direction, à d'autres essais permettant de rapporter l'effet produit, pour autant que cet effet existe, à des variations connues de surface de verre.

Voici comment les opérations ont été conduites. Des mélanges NO—O₂—N₂, de composition identique, traversent au même débit, dans un essai, une chambre d'oxydation vide et, dans un autre essai, une chambre d'oxydation de capacité plus grande, mais remplie de fragments d'anneaux de verre, de façon que le volume libre soit égal à celui de la chambre non remplie. Ainsi, si le volume est égal, le développement des surfaces de verre sera beaucoup plus grand dans la chambre remplie. L'étendue des surfaces peut être évaluée d'après la superficie des parois des chambres et d'après la surface d'ensemble des petits anneaux de verre. D'après nos estimations, le développement superficiel du verre en contact avec les gaz est 25 à 30 fois plus grand dans la chambre remplie que dans la chambre vide. Le mélange gazeux arrivant dans la chambre d'oxydation a été réalisé comme suit: L'oxyde NO provient d'un gazomètre gradué. Il traverse, au débit de 1 litre à l'heure (mesuré à l'anémomètre), un flacon laveur rempli d'acide sulfurique, puis un

tube rempli de pentoxyde de phosphore. Il parvient ensuite dans un tube, où il est mis en contact avec un mélange d'azote et d'oxygène très pauvre en oxygène. Il a été nécessaire de se servir d'un tel mélange pour diminuer la vitesse de peroxydation. A cet effet, il nous a suffi d'utiliser de l'azote industriel. Cet azote, comme l'a montré l'analyse, renfermait 2% d'oxygène¹). Ces gaz circulent au débit de 50 litres/heure (mesuré à l'anémomètre), la teneur en NO du mélange est donc de 2% environ. Pour assurer l'homogénéité du mélange, il a été reconnu nécessaire de le faire passer avant la chambre d'oxydation, dans un dispositif favorisant le brassage et constitué par deux petites boules remplies d'anneaux de verre.

Après la sortie des chambres d'oxydation, les gaz traversent le système absorbeur de vapeurs nitreuses, qui comprend un laveur à plaque frittée et un absorbeur à boules de *Lunge*, contenant l'un et l'autre de l'acide sulfurique concentré. L'analyse du liquide a été faite selon le procédé habituel²), en combinant les résultats donnés par la méthode du nitromètre (total du NO absorbé sous forme de NO₂ et de N₂O₃) et par un dosage au permanganate (NO absorbé sous forme de N₂O₃); on en déduit facilement la proportion récupérée de NO peroxydé. Les valeurs ainsi trouvées ne représentent pas les proportions de NO peroxydées qui résultent uniquement du passage du gaz dans la chambre d'oxydation; car la peroxydation a commencé auparavant et elle se continue après, dans le dispositif d'absorption. Pour obtenir exactement ces proportions, il aurait été nécessaire de procéder à des corrections, telles quelles ont été établies et utilisées dans des recherches précédentes³). Mais les proportions de NO récupérées sont nécessairement fonction de la peroxydation réalisée dans une chambre d'oxydation, et cela suffit pour les comparaisons que nous nous proposons de faire.

Une première série de mesures se rapporte aux chambres d'oxydation vides et remplies, maintenues à 0° dans un bain de glace fondante. Voici les résultats:

	cm ³ NO introduits dans le mélange	cm ³ NO récupérés	% NO récupéré	cm ³ NO ₂ récupérés	% NO récupérés en NO ₂
Chambre vide . . .	906	383	42,3	191,5	21,2
Chambre remplie .	905	394	43,5	197,0	21,7

Les résultats, dans les deux cas, sont à peu de chose près identiques. La très faible différence en faveur de la chambre remplie n'est pas attribuable à une action de surface, car elle est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences et pas en rapport avec la grande variations de surface réalisée en passant de la chambre vide à la chambre remplie.

D'ailleurs, les résultats des essais suivants vont montrer d'une manière encore plus nette l'absence d'une action de la part des surfaces

¹) Remarquons à ce sujet que la présence de l'azote comme diluant ne modifie pas la vitesse d'oxydation, laquelle ne dépend que des concentrations absolues de l'oxyde d'azote et de l'oxygène. L'absence d'une action de la part de l'azote a été démontrée par des recherches faites dans le laboratoire de *M. Bodenstein* par *D. Porret* (Diss. Berlin, 1936). Une preuve de ce fait se trouve dans la concordance, constatée antérieurement, des constantes de vitesse de peroxydation déterminées d'une part par *Bodenstein* et *Wachenheim* (loc. cit.), — dilution de l'oxyde d'azote par dépression — et d'autre part par *Briner*, *Pfeiffer* et *Malet* (loc. cit.), — dilution dans l'azote.

²) On en trouvera une description dans *E. Briner* et *G. Malet*, loc. cit.

³) *E. Briner*, *G. Malet* et *W. Pfeiffer*, loc. cit.

de verre. Ces essais ont été effectués, la chambre d'oxydation étant maintenue à la température de -10^0 (dans un bain d'alcool refroidi au moyen de la glace carbonique). L'absorption augmentant beaucoup avec l'abaissement de température, on devait s'attendre, conformément à la théorie de *Stoddard*, à des accroissements notables du degré de peroxydation (toujours apprécié par la proportion de NO récupéré) lorsqu'on substitue la chambre remplie à la chambre vide. Voici les valeurs enregistrées à -10^0 :

	cm ³ NO introduits dans le mélange	cm ³ NO récupérés	% NO récupéré	cm ³ NO ₂ récupérés	% NO récupérés en NO ₂
Chambre vide . . .	908	499	55,1	240,4	29,7
Chambre remplie .	904	498	55,2	264,8	29,3

Comme on le voit, les résultats sont identiques et la légère différence dans les proportions de NO₂ récupérées enregistrée à 0^0 a même changé très faiblement de sens.

Après l'essai, nous avons voulu nous rendre compte si de l'oxyde d'azote peroxydé avait été retenu par adsorption sur les anneaux de verre constituant le matériel de remplissage. Ce matériel a été immergé pendant plusieurs jours dans une eau alcaline titrée; aucune acidité n'a été enregistrée, ce qui prouve que le pouvoir de rétention du verre pour les oxydes d'azote n'est pas appréciable et que, par conséquent, tout l'oxyde d'azote arrivant dans la chambre d'oxydation en est bien ressorti. Cette observation présente de l'intérêt pour les comparaisons avec d'autres corps solides utilisés pour la récupération des gaz nitreux, comme, par exemple, le gel de silice, dont le pouvoir de rétention très grand doit jouer un rôle dans le phénomène¹⁾.

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS.

Nous n'avons pas pu déceler de différence entre les deux modes de mise en présence de l'oxyde d'azote et de l'oxygène très fortement desséchés; la réaction de peroxydation s'est produite immédiatement, aussi bien lorsqu'on introduit l'oxyde d'azote dans l'oxygène — ce qui n'est pas en accord avec les résultats trouvés par *Stoddard* — qu'inversément en introduisant l'oxygène dans l'oxyde d'azote — réaction positive aussi dans les essais de *Stoddard*. Il a été remarqué que la réaction se manifeste non pas sur les parois mais dans le sein même de la masse gazeuse.

Une augmentation, dans le rapport de 1 à 25, des surfaces de verre des chambres d'oxydation, dont le volume reste à peu près constant, n'a pas produit à 0^0 la variation de la vitesse de réaction

¹⁾ Nous reviendrons sur ce point dans un mémoire suivant.

(mesurée par l'oxyde d'azote récupéré) qu'on aurait attendue, si une action de surface avait été à l'origine de la peroxydation.

A -10^0 , la vitesse de peroxydation, toujours mesurée par la proportion de NO récupéré, a été absolument la même dans les chambres de réaction à grande ou à faible surface. Or, l'adsorption augmentant fortement avec l'abaissement de température, on aurait dû constater, conformément à la théorie de *Stoddard*, une peroxydation encore beaucoup plus élevée qu'à 0^0 après le passage des gaz dans les chambres à réaction à grande surface.

La peroxydation de l'oxyde d'azote déterminée uniquement par les actions de surfaces est en désaccord avec les observations courantes, selon lesquelles la coloration jaune-brun, caractéristique de la réaction, se produit dans le sein de la masse gazeuse et non pas d'une façon privilégiée sur les surfaces de verre en contact avec cette masse.

La prédominance des actions de surfaces impliquerait aussi l'intervention de coefficients spécifiques propres à l'adsorption des deux gaz réagissants, ce qui ne saurait se concilier avec les nombreuses mesures selon lesquelles la réaction de peroxydation s'accomplit d'après un processus du troisième ordre réduit au deuxième ordre en présence d'un excès d'oxygène.

Nous concluons donc que la peroxydation de l'oxyde d'azote, du moins en présence de surfaces de verre, a lieu dans la masse gazeuse et relève bien, comme on l'a admis jusqu'à présent, des relations de la cinétique chimique des systèmes homogènes gazeux.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Décembre 1940.

11. Note sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde dans un effluveur à haute température

par E. Briner et Ch. G. Boissonnas.

(30. XII. 40.)

Le problème de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'effluve a été abordé par différents auteurs, en particulier par *Warburg* et *Leithäuser*¹⁾, *Ehrlich* et *Russ*²⁾ et *Fischer* et *Henne*³⁾. Ces derniers auteurs ont opéré jusqu'à des températures de 700^0 . Dans une récente publication, *J. F. Schulz* et *O. R. Wulf*⁴⁾ étudient l'oxydation de l'azote dans un effluveur porté à des températures

¹⁾ Ann. Physik **20**, 743 (1906).

²⁾ M. **36**, 317 (1915).

³⁾ B. **45**, 3652 (1912).

⁴⁾ Am. Soc. **62**, 2980 (1940).