

## 55. Recherches sur la récupération des gaz nitreux par adsorption. III.

### Sur la récupération des gaz nitreux par le gel de silice

par E. Briner et B. Sguaitamatti.

(29. III. 41.)

Ainsi qu'il a été rappelé dans le premier de ces mémoires, plusieurs auteurs ont montré l'efficacité du gel de silice comme agent de récupération des oxydes d'azote. Son emploi industriel a même fait l'objet d'un brevet, pris il y a assez longtemps déjà<sup>1)</sup>. Plus récemment, diverses études ont été consacrées à l'action du gel de silice sur les mélanges d'oxyde d'azote et d'air<sup>2)</sup>. Vu son intérêt scientifique et pratique, la question méritait cependant d'être approfondie davantage.

Dans notre premier article<sup>3)</sup>, nous avons examiné l'adsorption — qui a été trouvée élevée — de l'oxyde d'azote et de l'oxygène dans le gel de silice; or ce sont là les deux corps dont la réaction est à l'origine de récupération des gaz nitreux. Dans le second<sup>4)</sup>, nous avons montré que l'accroissement d'une surface de verre ne modifie en rien l'allure de la peroxydation de l'oxyde d'azote, ce qui atteste bien l'effet spécial exercé par le gel de silice. Le but du présent travail a été d'étudier méthodiquement les caractères de la récupération des gaz nitreux au moyen du gel de silice.

La grande efficacité du gel de silice pour la récupération de l'oxyde d'azote, même très dilué, s'est manifestée tout spécialement en comparant les résultats des opérations faites dans des conditions semblables mais en remplaçant, comme matériel de remplissage des chambres d'essais, le gel par des perles de verre.

L'étude du mécanisme de l'action exercée par le gel de silice sur les mélanges oxyde d'azote-oxygène (air) nous a conduits à un mécanisme interprétatif comprenant les étapes successives suivantes: d'abord une adsorption de l'oxyde d'azote et de l'oxygène; ensuite une peroxydation accélérée de l'oxyde d'azote, suivie de l'absorption des produits peroxydés; enfin, une transformation partielle, dans la masse du gel, de ces produits en acide nitrique.

#### *Appareils et méthodes de travail.*

En principe, la méthode expérimentale suivie consiste à faire passer des mélanges oxyde d'azote-air de composition déterminée au travers d'un tube contenant du gel de

<sup>1)</sup> *Ralph H. MacKee*, brevet américain, N° 1391332 (1921).

<sup>2)</sup> Notamment *Cambi* et *Szegö*, Giorn. chim. ind. applicata **9**, 3 (1927); *Szegö*, G. **60**, 212 (1930); *Szegö* et *Guacci*, ibid. **61**, 333 (1931); *J. Ch. appliquée* (U.R.S.S.) **11**, 734 (1938).

<sup>3)</sup> *Helv.* **23**, 1216 (1940).

<sup>4)</sup> *Helv.* **24**, 88 (1941).

silice et à recevoir ensuite, dans des absorbeurs, le gaz qui a circulé, ainsi que les vapeurs nitreuses résultant de la désorption.

Le gel de silice que l'on a utilisé<sup>1)</sup> est en granules relativement fins et comporte, d'après la notice, un développement superficiel de 450 m<sup>2</sup> par gramme. L'appareil est représenté schématiquement par la figure 1. Le gaz NO est préparé par la réaction (dans le dispositif 1) de l'acide sulfurique à 50% sur une solution aqueuse de nitrite de sodium à 30%. Il est emmagasiné dans un gazomètre gradué 2, de 10 litres environ, dans lequel il est laissé en contact avec l'eau légèrement alcalinisée, ceci afin d'absorber les oxydes supérieurs produits dans la réaction.

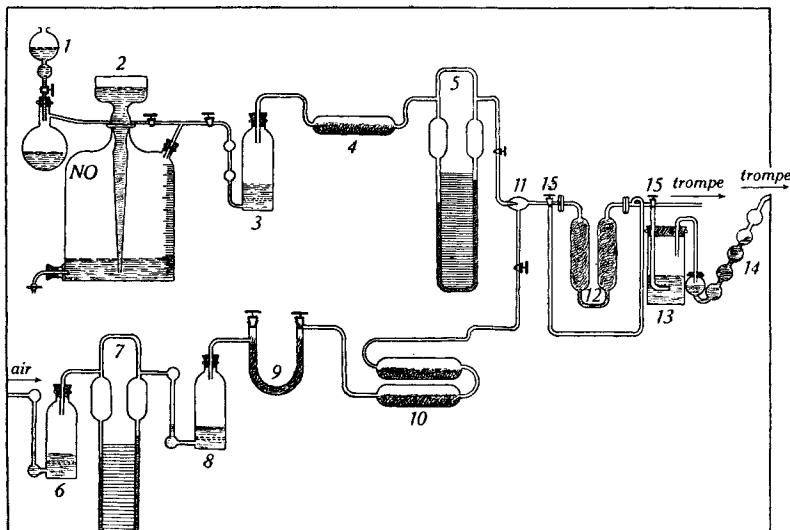


Fig. 1.

La teneur du gaz en NO a été déterminée par oxydation, au moyen de l'air, d'un volume déterminé du gaz prélevé dans une pipette contenant une liqueur alcaline titrée; cette teneur dépasse généralement 96 à 98%, le reste étant de l'azote et de la vapeur d'eau. Pour les calculs, il a naturellement été tenu compte de cette teneur. La composition du mélange air-oxyde d'azote, ainsi que les débits, sont réglés d'après les indications que fournissent les anémomètres, préalablement gradués au moyen d'un compteur.

Après la sortie du gazomètre, le gaz traverse un flacon laveur à plaque frittée (3) rempli d'acide sulfurique concentré, puis un tube (4) à pentoxyde de phosphore; après l'anémomètre (5) le gaz rejoint dans le mélangeur (11) l'air aspiré dans l'atmosphère. Cet air traverse successivement un flacon laveur à plaque frittée (6) renfermant de l'acide sulfurique concentré, l'anémomètre (7), un second laveur à plaque frittée (8) et à acide sulfurique concentré, un tube en U (9) contenant de la potasse caustique solide, et deux tubes (10) à pentoxyde de phosphore.

Le tube (12), qui forme chambre d'oxydation s'il est vide ou s'il contient des perles de verre, ou chambre d'absorption<sup>2)</sup> s'il contient du gel de silice, est branché sur le circuit, au moyen de joints plats; ceux-ci, bien enduits de vaseline, permettent de réaliser une étanchéité suffisante. Grâce à cette disposition, il est aisé de remplacer un tube par un

<sup>1)</sup> Fourni par la maison *Hermann*, Köl-Bayenthal.

<sup>2)</sup> Nous employons ici le terme absorption bien que les processus, sur la nature desquels nous reviendrons plus loin, débutent par une rétention superficielle dite adsorption.

autre sans toucher au reste de l'appareil. De plus, pour faciliter les opérations, le tube à gel de silice peut être mis hors circuit par la manœuvre des robinets à trois voies (15), qui permettent d'acheminer le gaz par une dérivation.

Le dispositif d'absorption destiné à retenir les gaz nitreux comprend un laveur à plaque frittée (13) et un absorbeur à boule type *Lunge* (14) contenant l'un et l'autre de l'acide sulfurique concentré.

*Analyse des gaz absorbés.* — La méthode a été élaborée par *Lunge* et ses collaborateurs pour l'analyse des nitrosoes<sup>1</sup>); elle comporte 1<sup>o</sup> une détermination de l'oxyde d'azote, faite au nitromètre (il a été tenu compte de la correction relative à l'oxyde d'azote dissous dans l'acide sulfurique concentré); elle donne l'oxyde d'azote total; 2<sup>o</sup> une titration au permanganate, qui fait connaître l'oxyde d'azote retenu sous forme nitreuse. Sans entrer dans les détails de ces dosages<sup>2</sup>), bornons-nous à rappeler le mode d'évaluation de l'oxyde d'azote, que nous avons adapté aux résultats recherchés.

Soit respectivement  $x$  et  $y$  l'oxyde d'azote (en  $\text{cm}^3$  dans les conditions normales) retenu dans l'acide sulfurique comme  $\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; le total  $x + y = B$  est donné par la mesure nitrométrique. D'autre part, le permanganate utilisé est consommé par la moitié de  $x$  et la totalité de  $y$ , soit à raison d'un quart de molécule de  $\text{O}_2$  par molécule NO provenant de  $\text{N}_2\text{O}_4$  et une demi-molécule  $\text{O}_2$  par molécule NO provenant de  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

1  $\text{cm}^3 \text{O}_2$  à 0° et 760 mm. pesant 0,001429 gr., nous aurons la relation: 0,00357  $x + 0,000715 y = A$ , où  $A$  représente la quantité, en poids, d'oxygène donné par le permanganate. Les valeurs de  $x$  et de  $y$  déduites de ces opérations permettent d'évaluer les degrés de peroxydation et de récupération de l'oxyde d'azote contenu dans les gaz arrivant aux absorbeurs.

D'ordinaire, les opérations sur le gel de silice ont été conduites comme suit: le mélange gazeux au débit mesuré par les anémomètres, soit généralement 1 l/h. de NO et 50 l/h. d'air (ce qui donne un mélange à 2% de NO) circule d'abord pendant quelques instants au travers de la dérivation, de façon à réaliser un rinçage suffisant, puis ensuite au travers du tube contenant le gel et dans les absorbeurs. L'essai, qui dure généralement une heure, est suivi d'un rinçage à l'air pendant quelques minutes. La nitroso obtenue par absorption des gaz nitreux non retenus dans le gel est conservée pour l'analyse. On procède ensuite à la désorption des gaz nitreux absorbés par le gel en faisant passer un courant d'azote ou d'air dans le tube renfermant le gel, placé dans une enceinte chauffée électriquement. L'analyse de la nitroso résultant de cette désorption donnera l'oxyde d'azote, et son degré de peroxydation, contenu dans les gaz nitreux désorbés aux différentes températures.

L'action du gel de silice sera caractérisée par les comparaisons des résultats obtenus ainsi avec ceux que l'on a observés, soit en faisant passer le mélange d'oxyde d'azote et d'air par la dérivation, soit en intercalant, à la place du tube à gel de silice, un tube semblable rempli de perles de verre.

## RÉSULTATS.

Nous extrayons de nos mesures et donnons ci-après les résultats d'un certain nombre d'essais plus particulièrement susceptibles de mettre en évidence l'action du gel de silice sur les gaz nitreux; ces essais sont classés selon un ordre en rapport avec l'argumentation.

### *Essais a).*

L'opération de base pour l'appréciation de l'effet produit par le gel de silice a consisté à utiliser, à la place du gel de silice contenu dans la chambre d'absorption (12 de la figure), un tube semblable rempli d'une quantité de perles de verre telle que l'espace

<sup>1</sup> Elle est décrite dans les ouvrages d'analyse industrielle.

<sup>2</sup> On trouvera des indications détaillées dans *E. Briner et G. Mallet, J. Chim. phys.* **20**, 173 (1923) et dans *E. Briner, W. Pfeiffer et G. Mallet, ibid.* **21**, 25 (1924).

vide soit à peu près le même. Cet espace a été évalué d'après la densité du gel, qui donne son volume apparent, compte non tenu du volume des pores. La quantité de perles de verre à prendre a été déterminée en versant les perles dans un cylindre gradué renfermant de l'eau jusqu'à obtenir un déplacement égal au volume du gel.

Un remplissage du tube a été d'autant plus nécessaire pour la comparaison que, comme il a été montré dans le mémoire précédent, le brassage produit par le matériel de remplissage favorise le contact entre l'oxyde d'azote et l'oxygène, et accélère ainsi l'oxydation. Les conditions de brassage seront ainsi à peu près les mêmes dans la chambre d'absorption et dans le tube de comparaison.

D'autre part, il a été constaté (voir mémoire précédent) que les perles de verre, bien séchées, ne retiennent pas des quantités appréciables de gaz nitreux.

On a pu ainsi reproduire, dans une chambre d'oxydation dont le volume, sans le matériel de remplissage, est de 425 cm<sup>3</sup>, un espace vide, à peu près égal à celui (270 cm<sup>3</sup>) réalisé dans le tube à gel de silice utilisé ensuite.

Ci-après les résultats enregistrés, qui sont les moyennes de deux essais.

Volume de NO, en cm<sup>3</sup> (ramené aux conditions normales) dilué à 2% dans

l'air ayant passé dans le circuit pendant une heure au débit de 50 l/h. 860 cm<sup>3</sup>  
Volume de NO, en cm<sup>3</sup>, total récupéré dans les absorbeurs à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 710 cm<sup>3</sup>  
soit 82,5%.

NO récupéré sous forme de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) . . . . .	0
NO récupéré sous forme de N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NO + NO <sub>2</sub> ) . . . . .	710 cm <sup>3</sup>
Volume de NO <sub>2</sub> contenu dans N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	355 cm <sup>3</sup>
Proportion procentuelle de NO peroxydé dans les oxydes récupérés . . . . .	50%
NO récupéré total en % . . . . .	82,5%

Ainsi, dans les conditions de cette opération, c'est-à-dire la chambre étant remplie de perles de verre, l'oxyde NO récupéré l'est entièrement sous forme de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la proportion procentuelle de NO peroxydé par rapport à l'oxyde (taux de peroxydation) est:

$$\frac{355 \times 100}{860} = 41,3\%$$

### *Essais b).*

Chambre remplie de 267 gr. de gel de silice; l'espace vide de la chambre est à peu près égal à celui réalisé dans les essais a.

Le gel de silice a été préalablement chauffé dans la chambre même, à la température de 350—370° pendant environ 2—3 heures, en même temps qu'il était traversé par un courant d'air sec. Après ce traitement, sa teneur en eau a été abaissée de 15 à 8% environ.

La quantité de gel de silice est très grande par rapport à l'oxyde d'azote mis en œuvre dans les essais. De ce fait, la coloration jaune, que prend le gel ayant absorbé du peroxyde d'azote, se manifeste surtout dans les couches de gel voisines de l'entrée de la première branche de la chambre; le gel contenu dans la deuxième branche est resté parfaitement blanc.

Les désorptions ont été faites en chauffant la chambre d'absorption, à des températures déterminées, pendant 2 heures et en la faisant traverser par un courant d'azote ou d'air.

Lors du chauffage de la chambre, la désorption se manifeste par le dégagement de vapeur brune de peroxyde d'azote. En raison du grand excès de gel de silice, il ne s'est produit, à la sortie, qu'une faible condensation de liquide, sans doute de l'acide nitrique. Par rinçage ultérieur, cet acide est entraîné dans l'acide sulfurique des absorbeurs. De ce fait, le taux de peroxydation résultant de l'analyse de la nitrose sera un peu plus élevé.

Au total, l'effet exercé par le gel de silice se manifestera par les différences enregistrées, par rapport à l'opération avec la chambre remplie de perles de verre, pour la proportion d'oxyde d'azote récupéré et pour le taux de peroxydation.

Dans les premiers essais, la désorption a été faite à une série de températures allant jusqu'à 300°; mais il a été reconnu que le gel renfermait encore des produits nitrés. Dans les essais suivants, nous avons été amenés à effectuer une désorption supplémentaire à la température de 370°. De plus, on a placé en queue du circuit, après les absorbeurs à acide sulfurique, un tube rempli de gel de silice, dont la désorption a fourni une petite quantité de gaz nitreux.

Ci-après le bilan d'un essai, qui peut être comparé avec les essais *a*.

Pour simplifier l'écriture, nous désignons par NO(r) le volume, en cm<sup>3</sup>, de NO récupéré après le passage dans la chambre d'absorption; par NO(100°) le NO récupéré lors de la désorption à 100° et ainsi de suite; par NO(f) le NO récupéré par désorption du tube placé en queue. Les volumes de NO récupérés sont, d'après les analyses, répartis en NO de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inscrit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et NO de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (inscrit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); on indique aussi les proportions procentuelles rapportées au volume de NO mis en œuvre.

Volume de NO mis en œuvre: 905 cm<sup>3</sup>.

Dilution dans l'air et débit comme précédemment.

	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	%	NO total	% NO total
NO(r) . . . . .	—	—	27,4	3	27,4	3
NO(100°) . . . . .	48,5	5,5	406,5	44,8	455	50,3
NO(200°) . . . . .	—	—	130	14,4	130	14,4
NO(300°) . . . . .	10	1,1	176	19,4	186	20,5
NO(370°) . . . . .	—	—	52,9	5,9	52,9	5,9
NO(f) . . . . .	—	—	—	—	—	—
Total . . . . .	58,5	6,6	792,8	87,5	851,3	94,1

Les remarques suivantes sont à faire: en premier lieu, la présence du gel a amélioré la récupération totale (94,1% contre 82,5% dans les essais précédents); en second lieu — et c'est là la principale caractéristique de l'action du gel — la presque totalité de NO récupéré se trouve dans les absorbeurs à acide sulfurique sous forme peroxydée, soit 87,5%, alors que, dans les essais avec la chambre remplie de perles de verre, la totalité de NO a été récupérée sous forme de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le degré de peroxydation global est ici de

$$\frac{(793 + 29) \times 100}{905} = 91\%$$

La présence du gel a donc eu pour effet de porter le degré de peroxydation de 41,3 à 91%.

Enfin, en comparant les proportions désorbées aux différentes températures, on constate qu'elles sont plus fortes à 100° qu'aux températures supérieures. Ce même fait s'observe en général, à un degré plus ou moins marqué, dans tous les essais effectués avec le gel de silice.

Dans d'autres essais, la désorption a été faite, non pas dans un courant d'azote, mais dans un courant d'air, ce qui se rapproche davantage des conditions qui seraient réalisées dans l'utilisation industrielle du gel.

La récupération totale a été de 93,6 % et le degré de peroxydation global de 90,6 %. Ainsi le remplacement de l'azote par l'air n'a pas changé sensiblement les résultats, ce à quoi l'on pouvait s'attendre puisque le NO récupéré en se servant du gel de silice est déjà à peu près complètement peroxydé.

#### *Essais c.*

Dans ces essais, on a immergé le tube placé en queue, renfermant le gel de silice, dans le mélange neige carbonique-alcool ( $-79^{\circ}$ ), en vue de retenir mieux, grâce au pouvoir absorbant accru du gel, les vapeurs nitreuses ayant échappé à l'absorption dans l'acide sulfurique. L'emploi du gel refroidi avait encore un autre but, dont il sera question plus loin.

NO mis en œuvre: 902 cm<sup>3</sup>.

Dilution dans l'air et débit comme précédemment.

	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	%	NO total	% NO total
NO(r) . . . . .	—	—	—	—	—	—
NO(100%) . . . . .	23	2,6	376	41,7	399	44,3
NO(200%) . . . . .	10	1,1	187,4	20,8	197,4	21,9
NO(300%) . . . . .	14	1,6	159,3	17,7	173,3	19,3
NO(370%) . . . . .	30	3,3	45,2	5	75,2	8,3
NO(f). . . . .	—	—	18,4	2	18,4	2
Total . . . . .	77	8,6	786,3	87,2	863,3	95,8

Comme on le voit, la récupération a été légèrement améliorée (95,8%). Le degré global de peroxydation est 91,5 %.

Le gel de silice refroidi a été utilisé en vue de reconnaître si du monoxyde diazotique N<sub>2</sub>O s'est produit par rétrogradation des produits nitrés contenus dans le gel de silice chauffé jusqu'à 400°. Dans l'affirmative, l'emploi de gel de silice pour la récupération n'aurait pas été indiqué puisqu'il aurait comporté une perte en azote. La recherche de N<sub>2</sub>O a été faite comme suit: le gel du tube placé en queue a été réchauffé jusqu'à la température ordinaire dans un courant d'air débarrassé d'anhydride carbonique, l'air passant ensuite dans un tube en U plongé dans l'oxygène liquide. Dans ces conditions, le monoxyde diazotique, s'il s'était formé, aurait dû se dégager du gel et se condenser à la température de l'oxygène liquide. Or, une telle condensation n'a pas été enregistrée.

#### *Essais d).*

Dans ce groupe, nous avons étudié l'influence sur la récupération, d'un refroidissement de la chambre d'absorption. Le premier essai a été effectué sur un échantillon de gel du poids de 112 gr.; l'espace vide dans la chambre est de 150 cm<sup>3</sup> environ. Le gel a été au préalable chauffé, comme dans les essais précédents, à 370°. La chambre d'absorption a été immergée et maintenue pendant l'essai à une température inférieure à  $-70^{\circ}$  par un mélange glace carbonique-alcool. Le tube de gel placé en queue a aussi été maintenu à cette température, comme dans les essais précédents. La désorption a été faite dans un courant d'air.

La première désorption a été opérée à la température ordinaire, désignation (NO(15°)). Voici le bilan d'un essai :

	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	Vol. total	% total
NO(r) . . . . .	—	—	—	—	—	—
NO(15°) . . . . .	—	—	—	—	—	—
NO(100°) . . . . .	11	2	486,7	53,6	497,7	55,6
NO(200°) . . . . .	—	—	185	20,5	185	20,5
NO(300°) . . . . .	8	0,9	117,8	13	125,8	13,9
NO(370°) . . . . .	12	1,3	31,2	3,4	43,2	4,7
NO(f). . . . .	—	—	19,5	2,2	19,5	2,2
Total . . . . .	31	4,2	840,2	92,7	871,2	96,9

NO mis en œuvre: 904 cm<sup>3</sup>. Dilution et débit comme précédemment.

Avec les dispositions prises, la récupération a atteint 96,9 % et le taux de peroxydation 94,9 %. Un autre essai a donné, pour la récupération, 99,6 % et, pour le taux de peroxydation, 97 %. En opérant avec un gel refroidi, dont le pouvoir de rétention est ainsi accru, on peut atteindre une récupération pour ainsi dire totale.

Il est à remarquer que la désorption jusqu'à 15° n'a pas donné lieu à un dégagement de gaz nitreux; ceux-ci ont donc été retenus intégralement.

Quelques observations colorimétriques — sujet sur lequel nous reviendrons plus loin — méritent d'être mentionnées. Dans l'absorption des vapeurs nitreuses par le gel à basse température (-79°), le gel contenu dans le premier tiers de la première branche prend une teinte vert olive; les couches suivantes restent blanches. Ainsi les oxydes d'azote absorbés dans le gel refroidi l'ont été, en partie tout au moins, sous forme d'anhydride nitreux N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; en effet, la coloration de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquide est bleue et le mélange N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a une coloration vert olive. Lors du réchauffage, à température ordinaire, avec circulation de l'air, la couleur vert olive passe à la teinte jaune du peroxyde, qui s'étend, au cours de l'opération, sur une plus grande longueur dans la chambre, sans atteindre cependant le gel de la deuxième chambre. Selon le mécanisme exposé plus loin, la désorption de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a libéré de l'oxyde d'azote, qui, au contact du gel, a été peroxydé et absorbé comme tel.

Comme on l'a fait, pour la température 0°, il y avait lieu de comparer la récupération à basse température -79°, dans une chambre contenant du gel de silice, à celle réalisée dans une chambre, semblable au point de vue des espaces vides, remplie de perles de verre. Ces deux chambres renfermaient 4 à 5 gr. de gel (traité comme précédemment), ou de perles de verre, avec des espaces vides de 15 cm<sup>3</sup> environ.

On a fait passer, dans les chambres, des volumes égaux de NO dilué à 2/100 dans l'air. Après réchauffage des chambres et dans le cas du gel, désorption jusqu'à 370°, on a trouvé que la chambre à gel avait retenu, en gaz nitreux, l'équivalent de 2,1 gr. de NO contre 0,25 gr. seulement dans la chambre à perles de verre. Dans les deux cas,

on a observé des condensations de liquide bleu vert, ce qui dénote la présence de  $N_2O_3$ ; mais ces condensations sont beaucoup plus abondantes dans la chambre à gel.

D'autres essais ont montré en outre que, à  $-79^{\circ}$ , le gel de silice était capable de retenir au moins dix fois plus de gaz nitreux qu'à  $0^{\circ}$ .

Ces comparaisons mettent en évidence le pouvoir de rétention fortement accru du gel à basse température et confirment l'avantage, déjà constaté dans les essais précédents, que l'on trouve à opérer la récupération des gaz nitreux en se servant d'un gel refroidi.

#### *Essais e).*

Ces essais ont consisté à incorporer, au gel de silice, de l'acide nitrique, et à établir le bilan de la désorption de la même façon que dans les essais précédents. En effet, les proportions notables d'eau contenues dans le gel doivent réagir, en partie du moins, comme l'ont montré divers auteurs<sup>1)</sup>, avec le peroxyde absorbé, pour donner de l'acide nitrique. Les mesures ont été faites avec une chambre d'absorption en *U*, comme celle utilisée précédemment. Nous donnons ci-après le résultat d'un essai, pour lequel l'acide nitrique a été introduit dans les premières couches de la première branche de la chambre. Les conditions étaient donc à peu près les mêmes que dans l'absorption des gaz nitreux par le gel.

Voici le bilan de la désorption, tel qu'il s'établit par le volume (en  $cm^3$ ) de l'oxyde NO récupéré.

NO (100 $^{\circ}$ )	NO (200 $^{\circ}$ )	NO (300 $^{\circ}$ )	NO (375 $^{\circ}$ )	NO total
0	133	87,4	39,2	259,6
en % 0	40,7	26,8	12	80

Ainsi, toutes autres conditions égales, la désorption est plus difficile pour le gel chargé d'acide nitrique que pour le gel ayant absorbé les gaz nitreux.

Il résulte des comparaisons avec les désorptions dans les essais précédents qu'une partie au moins des gaz nitreux absorbés par le gel ont été transformés en acide nitrique. Cette transformation a sans doute été favorisée par le chauffage du gel en vue de la désorption. Mais, aux températures suffisamment élevées et en présence de gel en excès, il s'échappe, comme lorsque le gel est chargé de gaz nitreux, surtout du peroxyde d'azote résultant de la décomposition de l'acide nitrique.

#### *Essais f).*

Ces essais ont eu pour but d'examiner l'influence de la teneur en eau du gel de silice utilisé pour la récupération des gaz nitreux. Ce point méritait d'être étudié, car c'est la présence d'eau qui est à l'origine de la nature, de la structure<sup>2)</sup> et des propriétés des gels. Dans la première série d'essais, nous avons fait passer des gaz nitreux: oxyde d'azote dilué à 2% dans l'air et circulant au débit de 50 l/h.:

1<sup>o</sup> sur un gel non préalablement chauffé et contenant 10% d'eau,

2<sup>o</sup> sur un gel chauffé préalablement à 200 $^{\circ}$ , traitement après lequel la teneur en eau mesurée a été de 5,2%,

3<sup>o</sup> sur un gel déshydraté à température plus élevée; teneur en eau 1,6%.

Dans les trois cas, on a employé 10 gr. de gel placés dans un tube en *U* immergé dans de la glace fondante pendant le passage des gaz nitreux; la circulation des gaz a été prolongée jusqu'à la saturation, décelée par la constance du poids du tube.

<sup>1)</sup> Notamment *R. C. Ray*, *J. Phys. Chem.* **29**, 80 (1925); *Cambi et Szegö*, loc. cit.

<sup>2)</sup> Voir notamment sur ce sujet *Ch.-B. Hund* (*Chem. Rev.* **22**, 403 (1938)), où il est question d'une structure fibrillaire du gel de silice.

On a trouvé les résultats suivants pour le pouvoir d'absorption du gel:

	Accroissement du poids du gel	
	en %	rapporté à 1 gr. de gel
gel à 10% $H_2O$ . . . .	7,98%	0,08 gr.
gel à 5,2% $H_2O$ . . . .	14,9 %	0,15 gr.
gel à 1,6% $H_2O$ . . . .	6,66%	0,067 gr.

Ainsi, l'absorption a été de beaucoup plus forte à la teneur en eau 5,2% qu'aux teneurs inférieures ou supérieures. Il y a donc une teneur optima très marquée pour les capacités d'absorption du gel à l'égard des gaz nitreux.

Dans le premier cas (forte hydratation), le gel a pris une teinte faiblement jaune-verdâtre, le vert étant dû à la présence de  $N_2O_3$ <sup>1)</sup>. Dans le deuxième et le troisième cas (hydratation inférieure), les teintes sont jaune net, caractéristiques du peroxyde d'azote.

Dans d'autres essais, on a examiné l'influence de la teneur en eau du gel sur le caractère de la désorption. On a comparé deux gels de teneurs respectives 3,7 et 1,6%. Sur ces deux échantillons (dans un tube en U à la température de la glace fondante), on a fait circuler pendant une heure les gaz nitreux dans les conditions des essais précédents, les gaz passant ensuite dans des absorbeurs à acide sulfurique. Les désorptions dans un courant d'air sont mesurées par les proportions (appréciées en % du volume de NO mis en œuvre) des gaz nitreux retrouvés dans les absorbeurs. Les désorptions ont été faites à 100° et à 200°. Voici les résultats enregistrés:

	Désorption à 100°	Désorption à 200°
gel 3,7% $H_2O$ . . . .	10,6	6,2
gel 1,6% $H_2O$ . . . .	5,8	0

Ainsi, la désorption des produits nitrés dans le gel est déterminée par sa teneur en eau; un gel peu hydraté dégage plus facilement les gaz nitreux qu'il a absorbés.

#### *Essais g); observations colorimétriques.*

Sous ce titre, nous ajoutons aux constatations faites précédemment le résultat d'autres essais entrepris spécialement en vue d'observations colorimétriques. En se fondant sur l'apparition de colorations propres aux liquides: anhydride nitreux,  $N_2O_3$  (coloration bleue), peroxyde d'azote,  $N_2O_4$  (coloration jaune-brun) et aux mélanges liquides  $N_2O_3$ — $N_2O_4$  (coloration verte), on peut tirer quelques conclusions aidant à l'interprétation des phénomènes qui interviennent lors de la mise en présence des gaz nitreux et du gel de silice.

<sup>1)</sup> Voir, dans le paragraphe suivant, les observations colorimétriques.

Il convient de rappeler tout d'abord que les systèmes  $\text{N}_2\text{O}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2\text{O}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  donnent lieu à des équilibres<sup>1)</sup>. Si les proportions d'eau sont suffisamment grandes et si les systèmes sont en présence d'oxygène ou d'air en excès, le terme final des processus est l'acide nitrique dilué (incolore), mais si l'eau est en quantité insuffisante, les systèmes  $\text{N}_2\text{O}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2\text{O}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  fournissent des liquides bleus et verts, qui peuvent être répartis en deux phases. Dans le cas du système  $\text{N}_2\text{O}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ , l'anhydride  $\text{N}_2\text{O}_3$  résulte de la série des réactions



En faisant agir de l'oxyde d'azote sur les systèmes, on provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation de  $\text{HNO}_2$  et, par conséquent, de  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Les colorations bleues s'accentuent alors.

Lorsqu'on conduit un mélange d'oxyde d'azote et d'air en excès sur du gel de silice à 0° et au-dessus, le gel se colore en jaune du fait de l'absorption du peroxyde d'azote, dont la formation est, comme on l'a vu, accélérée au contact du gel. Mais, en augmentant les proportions de NO dans le mélange, le gel prend une teinte de plus en plus verte par suite de la formation, à partir de NO et de  $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$ , de quantités croissantes de  $\text{N}_2\text{O}_3$ , s'absorbant dans le gel en même temps que  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Aux basses températures (inférieures à 0°), le passage sur le gel des gaz nitreux même avec de l'oxygène en excès, le colore en vert-bleu; cette coloration s'explique par l'absorption rapide de  $\text{N}_2\text{O}_3$ , qui échappe ainsi à une peroxydation ultérieure.

Ces phénomènes s'apparentent à ceux que l'on observe dans la récupération par le froid des gaz nitreux renfermant un excès d'oxygène. Là aussi, il se condense des liquides vert-bleu, dont la coloration est due à l'anhydride nitreux, ce dernier échappant, précisément parce qu'il est condensé, à une peroxydation rapide.

On peut se demander pourquoi le peroxyde ou l'anhydride nitreux absorbés peuvent persister dans le gel qui contient cependant des proportions d'eau assez fortes. On s'explique ce fait en remarquant que l'eau, dans le gel, n'a pas sa capacité réactionnelle ordinaire à l'égard de  $\text{N}_2\text{O}_4$  et de  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Ainsi, à l'état absorbé dans le gel,  $\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  peuvent subsister dans des conditions — température plus élevée, pression inférieure — où ces corps seraient volatilisés ou, s'ils sont en présence d'eau en quantité suffisante, entièrement transformés. Il a été en effet constaté qu'aucune manifestation colorimétrique ne se produit quand on fait passer, dans un tube à la température ordinaire ou à 0°, sur des perles de verre imprégnées d'eau, les mélanges gazeux qui ont donné lieu aux colorations ci-dessus mentionnées lorsqu'ils sont en contact avec les gaz nitreux.

#### *Mécanisme de l'action du gel de silice sur les gaz nitreux.*

D'après nos mesures et celles d'autres expérimentateurs, le contact du gel avec les gaz nitreux a pour effet d'élever leur taux de peroxydation. Mais, tenant compte de la nature du gel de silice et analysant de plus près le phénomène, on est conduit à envisager qu'il s'accomplice en plusieurs stades.

En premier lieu, il se produit une adsorption, à la surface du gel, de l'oxyde d'azote et de l'oxygène. A la suite intervient une peroxydation de l'oxyde d'azote, accélérée par le contact avec le gel.

<sup>1)</sup> E. Briner et E. L. Durand, C. r. 155, 582 et 1495 (1912).

Cette action catalytique, qui est très marquée, doit être en rapport avec les adsorptions de l'oxyde d'azote et de l'oxygène, que nous avons trouvées relativement grandes<sup>1)</sup>. On sait en effet que, d'une façon assez générale, à de fortes capacités d'adsorption correspondent des activités catalytiques élevées des surfaces<sup>2)</sup>. Il est bien probable aussi que, selon les vues de *Taylor*<sup>3)</sup>, certaines parties de la surface du gel — les centres actifs — sont plus spécialement efficaces.

Le stade suivant consiste en une absorption, dans le gel, du peroxyde d'azote ou de l'anhydride nitreux ; ce dernier cas se produit si l'oxyde d'azote est en excès suffisant au moment du contact ou si l'absorption est conduite à basse température. Le gel possède en effet un fort pouvoir absorbant pour le peroxyde d'azote<sup>4)</sup> et l'anhydride nitreux, ce qui est d'ailleurs en rapport avec les faciles liquéfactions de ces deux corps.

Il convient d'élucider ici l'action catalytique que le gel est capable d'exercer, même lorsque, après un passage suffisamment prolongé des gaz nitreux, il est porté à un état de saturation. *Cambi* et *Szegö*<sup>5)</sup> ont effectivement constaté que, après contact avec le gel dans ces conditions, le taux de peroxydation des gaz nitreux s'est accru. Nous avons pu faire aussi des constatations semblables dans certains de nos essais. Il nous paraît que l'on peut interpréter ce résultat en remarquant que la saturation du gel ne veut pas dire que l'équilibre statistique entre les gaz nitreux et le système absorbé est établi. Ainsi, le passage du mélange gazeux — qui comprend l'azote en excès, l'oxygène et les oxydes d'azote et qui entre en contact à un taux de peroxydation inférieur avec le gel — va libérer un certain nombre de molécules de peroxyde absorbées superficiellement. Celles-ci enrichiront le gaz en peroxyde et laisseront dans le gel des places vides pour de nouvelles réactions entre l'oxyde d'azote et l'oxygène, aboutissant à une régénération de la saturation en peroxyde. Le renouvellement continu de ce processus aura donc pour résultat un accroissement du taux de peroxydation par passage des gaz nitreux sur le gel.

Mais le gel ne fonctionne pas uniquement par absorption superficielle, c'est-à-dire par adsorption ; il y a pénétration plus profonde du peroxyde dans la masse et réaction avec l'eau constitutive du gel ; c'est le troisième stade du phénomène. Sans doute, la réaction ne peut être totale, car l'eau du gel n'a pas la réactivité qu'elle possède

<sup>1)</sup> Voir mémoire I.

<sup>2)</sup> Voir, sur ce sujet, notamment *Pease*, Am. Soc. **45**, 1196 et 2235 (1923).

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. [A] **108**, 105 (1925) et Z. El. Ch. **35**, 542 (1929).

<sup>4)</sup> Cela résulte de différentes mesures, notamment celles de *Faber*, Chem. Met. Eng. **28**, 801 (1923), et de *Saposhnikow*, *Okatow* et *Susarow*, J. Russe Phys. Chem. Soc. **61**, 1353 (1930). <sup>5)</sup> loc. cit.

à l'état libre; il restera par conséquent du peroxyde non transformé, ce que révèle la coloration jaune du gel.

Pour la désorption, on doit avoir recours au chauffage; celui-ci doit naturellement accélérer les réactions avec l'eau du gel, d'autant plus que, par l'élévation de la température, s'atténuera le pouvoir absorbant du gel pour l'eau et pour le peroxyde.

Quel est le résultat de cette intervention de l'eau? Tout une série de processus peuvent être envisagés, comme il a été montré dans les recherches auxquelles il a déjà été fait allusion<sup>1)</sup> et qui ont porté sur les réactions des oxydes d'azote sur l'eau ou des solutions d'acide nitreux et d'acide nitrique. Ces réactions donnent lieu, ainsi qu'on l'a signalé<sup>1)</sup>, à des processus équilibrés, où figurent, à des concentrations réglées par la loi d'action des masses, à côté de l'eau, les composés nitrés  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)$ ,  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$ <sup>2)</sup>.

Au contact, avec l'eau du gel, du peroxyde ou de l'anhydride nitreux formés par l'oxydation de  $\text{NO}$ , des processus analogues se produiront, avec cette différence cependant que, dans le gel, les concentrations d'équilibre des constituants du système seront autres que dans un mélange purement aqueux. Nous avons déjà relevé, dans les observations colorimétriques du paragraphe précédent, la présence, en phase absorbée, du peroxyde  $\text{N}_2\text{O}_4$  ou de l'anhydride  $\text{N}_2\text{O}_3$  avec les colorations caractérisant ces corps à l'état liquide.

Ainsi, au total, le gel se comporte à la fois comme adsorbant, comme absorbant et, par l'eau qu'il renferme, comme réactif chimique.

#### *Application du gel de silice à la récupération des gaz nitreux.*

Il ressort des résultats que nous avons obtenus et des constatations faites par d'autres auteurs qui se sont occupés de la question que le gel de silice constitue un excellent agent de récupération des gaz nitreux. Les gaz nitreux, même dilués à 1 ou 2% comme ils se produisent dans la fixation de l'azote atmosphérique au moyen de l'arc électrique, subissent, au contact du gel de silice, une peroxydation accélérée suivie d'une absorption. Celle-ci est d'autant plus rapide et complète que la température à laquelle on opère est plus basse.

Si l'on veut récupérer complètement les gaz nitreux absorbés dans le gel, il faudra chauffer celui-ci, qui doit être en excès, jus-

<sup>1)</sup> *E. Briner et E. L. Durand, loc. cit.*

<sup>2)</sup> A titre d'indication, nous notons ici qu'un des auteurs qui a étudié l'action du gel sur les gaz nitreux (*R. C. Ray, loc. cit.*) a envisagé la réaction  $2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_3 + 2 \text{HNO}_3$ ; celle-ci s'identifie avec les processus  $2 \text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_2 + 2 \text{HNO}_3$ ,  $2 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  considérée dans les recherches citées plus haut (*E. Briner et E. L. Durand, loc. cit.*).

qu'à 400° environ. Mais, dans la pratique, le même gel fonctionnant alternativement à l'absorption et à la désorption, les températures de désorption peuvent être plus basses. Comme on l'a constaté en effet, une bonne partie des gaz nitreux sont désorbés déjà à 100°.

La désorption libère, à l'état concentré et à un taux de peroxydation voisin de 100% des gaz nitreux qui peuvent servir dans des conditions favorables à la fabrication de l'acide nitrique ou des nitrates. L'emploi du gel permet ainsi d'éviter des installations coûteuses et encombrantes comportant des séries de chambres d'oxydation et de tours de ruissellement.

#### RÉSUMÉ.

En utilisant un appareil approprié, on a procédé à une étude méthodique de l'absorption de gaz nitreux dilués dans le gel de silice et de la désorption de ces gaz.

La capacité d'absorption du gel est notablement accrue par l'abaissement de la température.

En faisant varier la teneur en eau du gel, on constate, pour la capacité d'absorption, l'existence d'une teneur optima fortement marquée.

Les colorations jaunes, vertes et vert bleu que prend le gel lors de son contact avec les gaz nitreux, dans différentes conditions de température et de composition des gaz, s'explique par l'absorption du peroxyde d'azote ou de l'anhydride nitreux, avec les colorations que ces corps ont à l'état liquide. Ainsi, à l'état absorbé dans le gel,  $N_2O_3$  et  $N_2O_4$  peuvent subsister dans des conditions — température plus élevée, pression inférieure — où ces corps seraient volatilisés ou entièrement transformés en présence d'eau.

Selon le mécanisme suggéré par le résultat des essais, le gel agit successivement comme adsorbant de l'oxyde d'azote et de l'oxygène, comme accélérateur de la peroxydation de l'oxyde d'azote, comme absorbant du peroxyde ( $N_2O_4$ ) et de l'anhydride nitreux ( $N_2O_3$ ), et, finalement, comme réactif chimique par l'eau qu'il contient laquelle réagit avec le peroxyde ou l'anhydride nitreux absorbés.

Suivant l'état de peroxydation des gaz nitreux et les températures auxquelles s'accomplit l'absorption, le gel prend des colorations jaunes ou vertes, caractéristiques de  $N_2O_4$  liquide ou des mélanges liquides  $N_2O_3-N_2O_4$ .

Lors de la désorption par chauffage, on recueille les gaz nitreux concentrés et à un taux de peroxydation élevé. Ceux-ci proviennent soit du dégagement du peroxyde absorbé comme tel, soit de la décomposition de l'acide nitrique résultant lui-même de la réaction d'une partie du peroxyde avec l'eau du gel.

Le gel de silice peut être utilisé avec certains avantages pour la récupération rapide et complète de gaz nitreux même fortement dilués, comme ils sont produits dans le procédé de fixation de l'azote au moyen de l'arc électrique.

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

---

## 56. Strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über den Lösungszustand von Casein I<sup>1)</sup>

von Hs. Nitsehmann und H. Guggisberg.

(29. III. 41.)

### Inhaltsübersicht.

Zusammenfassung.

1. Der Einfluss von Neutralsalz auf die Strömungsdoppelbrechung und Viskosität von Natriumcaseinatlösungen.
  - A. Allgemeines über die Versuchstechnik.
    - a) Herstellung der Lösungen.
    - b) Viskositätsmessungen.
    - c) Messung der Strömungsdoppelbrechung.
  - B. Einfluss variabler Salzkonzentrationen auf 4-proz. neutrale Natriumcaseinatlösung.
    - a) Einfluss auf die Stärke der Strömungsdoppelbrechung und auf die Viskosität.
    - b) Einfluss auf den Orientierungswinkel der Strömungsdoppelbrechung.
  - C. Messungen an Natriumcaseinatlösungen anderer Konzentration.
    - a) Beziehungen zwischen Viskosität und Teilchengestalt.
      1. Achsenverhältnisse der Teilchen in neutraler Natriumcaseinatlösung mit 0,08% Kaliumchlorid.
      2. Achsenverhältnisse der Teilchen in neutraler Natriumcaseinatlösung mit 1,6-n. Natriumsulfat.
    - b) Einfluss der Caseinkonzentration auf die Grösse des elektroviskosen Effektes.
    - c) Zur Frage der Abhängigkeit des Aggregationsgrades von der Caseinkonzentration.
  - D. Zur Frage nach der Reversibilität der durch die Salze bedingten Aggregationsänderungen.
2. Die  $p_H$ -Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität bei 4-proz. Natriumcaseinatlösungen mit und ohne Salz.  
Einfluss der Neutralsalze auf das  $p_H$  von 4-proz. Natriumcaseinatlösung.
3. Untersuchungen an Lösungen von Casein in Harnstoff-Wasser-Gemischen.
4. Der Einfluss von Kaliumchlorid auf die Strömungsdoppelbrechung und die Viskosität anderer Proteinsysteme.
  - A. Tabakmosaikvirus.
  - B. Eiklar.
5. Der Einfluss von Neutralsalz auf die Quellung von isoelektrischem Casein.
6. Der Einfluss von Neutralsalz auf die Flockbarkeit von Natriumcaseinatlösungen durch Nichtelektrolyte.

---

<sup>1)</sup> Die Arbeit erscheint in zwei Teilen. Inhaltsübersicht und Zusammenfassung sind deshalb an den Anfang gesetzt worden.