

101. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXIV.

Notice sur la formation des oxydes d'azote par effluation de l'oxygène industriel

par E. Briner et G. Papazian.

(1. VII. 41.)

On sait que l'effluation des mélanges oxygène-azote fournit, à côté de l'ozone, des proportions plus ou moins grandes d'oxyde d'azote. Les recherches précédentes¹⁾ ont montré que, dans l'effluation de ces mélanges, une petite partie seulement de l'énergie électrique était portée sur l'oxydation de l'azote, l'effluve étant surtout productrice d'ozone.

Comme l'oxydation de l'azote sous l'influence de l'effluve est plutôt favorisée par la présence d'un excès d'azote dans le mélange¹⁾, nous nous sommes demandé jusqu'à quel point cette réaction se manifeste même dans les mélanges contenant presque exclusivement de l'oxygène; c'est le cas en particulier pour l'oxygène industriel (lequel contient quelques % d'azote). La réponse à cette question offre en effet de l'intérêt pour certaines applications de l'ozone, notamment les traitements médicaux; car, si les concentrations en oxyde d'azote de l'oxygène industriel effluvé n'étaient pas très faibles, il y aurait lieu de chercher à les abaisser.

Voici quelques indications sur le mode opératoire auquel nous avons eu recours. En raison des petites quantités d'oxyde d'azote dont il y avait lieu de présumer la formation, on a recueilli, dans un grand ballon (5 litres environ)²⁾, la totalité de l'oxygène effluvé. L'oxygène industriel utilisé renfermait 2,2% d'azote. Il circulait dans l'effluveur au débit de 2 à 3 litres/heure. Après passage dans l'effluveur, le gaz renfermait 3 à 4% d'ozone. Dans les premiers essais, le gaz a été laissé en contact dans le ballon avec une solution de potasse destinée à absorber les oxydes d'azote après leur peroxydation. Cette solution a été ensuite traitée par l'alliage *Devarda*, qui réduit les composés nitrés en ammoniac, lequel est dosé volumétriquement.

Les résultats ont montré que les quantités d'oxyde d'azote formées devaient être très faibles car cette méthode, telle que nous l'avons pratiquée, ne s'est pas révélée suffisamment sensible. Elle nous a indiqué cependant que la concentration, comptée en NO, des oxydes d'azote dans les gaz était inférieure à 2×10^{-5} en volume, soit à 2×10^{-3} %.

Nous nous sommes servis alors d'un procédé, beaucoup plus sensible, basé sur l'emploi du réactif de *Griess-Ilosvay*³⁾. Comme on

¹⁾ Voir note précédente, E. Briner et D. Monnier, *Helv.* **24**, 844 (1941).

²⁾ Selon le procédé décrit dans une note précédente, E. Briner et Ch. Boissonnas, *Helv.* **24**, 95 (1941).

³⁾ On en trouvera la description détaillée dans le *Traité de Chimie analytique de Treadwell*, édition française de 1921, p. 322.

le sait, ce réactif, formé d'un mélange d'acide sulfanilique et d' α -naphthylamine en solution acétique, donne une coloration rouge avec l'acide nitreux en quantité extrêmement faible. Or, dans les premiers essais, la coloration ne s'est pas manifestée. Cette constatation a porté à conclure que, par l'effluation, l'oxydation de l'azote contenu en faible proportion dans l'oxygène ne s'est pas produite, ou que, en présence de l'ozone, les oxydes d'azote formés ont été entièrement convertis en anhydride nitrique (c'est-à-dire en acide nitrique, par dissolution de l'anhydride dans l'eau); la réaction de *Griess* apparaît en effet avec l'acide nitreux et non pas avec l'acide nitrique. C'est cette seconde éventualité qui a lieu, car, en procédant à une réduction préalable transformant l'acide nitrique en acide nitreux, la coloration rouge s'est montrée d'une manière marquée.

Voici comment les opérations ont été conduites: 50 cm³ d'une solution de soude caustique ont été placés dans le ballon, qui reçoit l'oxygène efflué. La solution alcaline a été laissée en contact avec le gaz pendant plusieurs heures. Comme l'ozone est présent à la concentration de 3 à 4%, soit en très grand excès sur les oxydes d'azote formés, ces oxydes sont convertis en anhydride nitrique¹⁾ absorbés comme nitrates par la solution alcaline. La solution est traitée ensuite à chaud par la poudre de zinc en vue de la réduction.

Après filtration, le liquide est placé dans une éprouvette et additionné du réactif de *Griess-Hosvay*. Les quantités d'acide nitreux correspondant à la coloration produite ont été estimées par comparaison avec une série de solutions contenant du nitrite de sodium à des teneurs croissantes et bien déterminées. Il a été reconnu nécessaire d'établir la correction à apporter, afin de tenir compte de la faible coloration due aux produits utilisés: eau, soude, zinc; la valeur de cette correction a été déduite aussi de comparaisons colorimétriques avec les solutions-étalons de nitrite de sodium.

Nous donnons ci-après les résultats d'une de nos déterminations:

Concentration (comptée en milligr. de nitrite au litre) de la solution 0,5.

Correction relative aux produits utilisés 0,1.

La valeur obtenue de 0,4 mgr. de nitrite correspond, pour 50 cm³ de solution, à un volume d'oxyde d'azote de 0,007 cm³, d'où l'on déduit pour la concentration (comptée en NO) des oxydes d'azote dans l'oxygène efflué, la valeur $1,4 \times 10^{-6}$, soit $1,4 \times 10^{-4}$ ‰.

Au sujet de nos mesures, il faut remarquer que le débit auquel nous avons travaillé était particulièrement faible, afin précisément d'élever la concentration du gaz en oxyde d'azote. Dans la pratique, la vitesse de passage dans l'effluveur est beaucoup plus élevée; ainsi, les concentrations seraient encore inférieures aux valeurs que nous avons trouvées.

Les teneurs extrêmement faibles en oxydes d'azote de l'oxygène industriel efflué ne doivent pas constituer un inconvénient sensible pour les applications d'ozone. Dans le cas notamment des traitements médicaux, les quantités d'acide nitrique, résultant de la réaction de ces oxydes d'azote avec l'humidité des tissus, paraissent être

¹⁾ Sur les particularités de cette réaction, voir *F. Briner, E. Rokakis et B. Susz*, *Helv.* **18**, 230 (1935).

trop minime pour entraver, par une action irritante, les effets stérilisants, ou curatifs en général, de l'ozone.

Si l'on voulait cependant diminuer encore les concentrations des oxydes d'azote dans le gaz effluvé, il y aurait lieu d'utiliser, pour la production de l'ozone, un oxygène de provenance électrolytique, de préférence à l'oxygène ordinaire, qui est fabriqué le plus souvent par distillation de l'air liquide. A défaut, l'ozone devrait être recueilli dans un gazomètre sur l'eau; dans ces conditions, les oxydes d'azote qui se trouvent en contact avec de l'ozone en grand excès, ont le temps, même à ces teneurs, de s'oxyder en anhydride nitrique absorbé intégralement dans l'eau. On peut trouver une preuve de cette élimination complète des oxydes d'azote dans les mesures d'activité catalytique de l'ozone au moyen du réactif aldéhydrique¹). Dans ce cas, en effet, l'oxyde d'azote, même à des concentrations extrêmement faibles (de l'ordre de 10^{-9}), exerce une action inhibitrice très marquée. Or l'ozone, après avoir été préparé par effluviation de l'air (c'est-à-dire dans des conditions où il se forme bien davantage d'oxyde d'azote) puis recueilli et conservé dans un gazomètre sur l'eau, a manifesté une action catalytique tout à fait en rapport avec la concentration.

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

Juin 1941.

102. De la protection contre l'hydrolyse enzymatique exercée par les groupes phosphoryles. Etude de la dégradation enzymatique d'un peptide et d'un polyose phosphorylés²)

par Théodore Posternak et Hans Pollaczek.

(2. VII. 41.)

Lorsqu'on soumet les phosphoprotéides (caséine, vitelline, ichtuline) à l'action des ferments protéolytiques, on observe la formation de composés de poids moléculaires assez élevés et dont les teneurs en phosphore sont plus fortes que celles des protides de départ. Suivant leur mode d'obtention, on leur a donné les noms de pseudo- ou paranucléines, de tyrintes, de phospho-peptones³), etc. Un certain stade de dégradation une fois atteint, ces produits résistent à l'action des ferments.

¹) E. Briner et G. Papazian, *Helv.* **23**, 542 (1940).

²) Communication préliminaire: Th. Posternak et H. Pollaczek, *C. r. Soc. phys. et hist. nat.*, Genève, **57**, 234 (1940).

³) S. Posternak, *C. r.* **184**, 306 (1927); C. Rimington, *Biochem. J.* **21**, 1179 et 1187 (1927).