

der Anregung der Elektronen des Heteroatoms (N, S, O) herrührt, findet durch die Messung dieser neuen Verbindungen eine Erhärtung¹⁾.

Physiologische Beobachtungen.

Sämtliche Arbeiten wurden ohne die bei Hautgiften üblichen Vorsichtsmassnahmen (Hautschutz und Maske) durchgeführt. Wenn das Hydrochlorid auf die Haut gelangte, wurde die Stelle sofort mit Wasser abgewaschen. Die freie Base verursachte auf der Haut bald ein schwaches Brennen. Diese Stellen, die sich auch durch den eigentümlichen Geruch der Base zu erkennen gaben, wurden mit Äthylalkohol abgespült. Nachträgliche Schädigungen der Haut traten nicht auf. Die freie Base übt neben der Hautwirkung einen Augenreiz aus²⁾.

Bei einer Geruchsprobe war die Nase eines Laboranten mit der Base in Berührung gekommen, ohne dass dies zunächst bemerkt worden wäre. Am folgenden Tage war die Berührungsstelle gerötet und druckempfindlich, am dritten Tage sichtlich verätzt. Die Heilung erfolgte nur langsam. Nach 14 Tagen war die Rötung noch bemerkbar.

Wenn wir daneben die Schädigungen in Berücksichtigung ziehen, die im Laufe unserer Arbeiten mit Yperit trotz Maske und Hautschutz aufgetreten sind, scheint uns nicht wahrscheinlich, dass das neue Hautgift Yperit verdrängen wird.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir dem Kuratorium bestens.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

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

I. Sur l'adsorption de l'oxyde d'azote par le gel de silice

par E. Briner et B. Sguaitamatti.

(3. IX. 40.)

Plusieurs auteurs³⁾ ont proposé d'utiliser divers absorbants, et spécialement le gel de silice, en vue de la récupération des gaz nitreux.

Ayant entrepris une série de recherches sur ce problème, nous avons été conduits à étudier, au préalable, l'adsorption de l'oxyde d'azote par le gel de silice. La récupération des gaz nitreux impliquant en effet, comme premier stade, la peroxydation de l'oxyde d'azote, on peut conclure qu'une adsorption qui favorise cette récupération comporte aussi une accélération de la peroxydation. De fait, *Cambi* et *Szegö*, dont nous venons de citer les recherches, ont

¹⁾ Die Messtechnik wurde früher beschrieben, *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937). Für die Mitarbeit bei den spektrophotometrischen Aufnahmen danken wir Hrn. *H. Gasser*.

²⁾ Der eine von uns leidet gegenwärtig an einer Augenbindegewebeentzündung, die zeitlich mit den experimentellen Arbeiten für die vorliegende Mitteilung zusammenfällt. Der Augenreiz wurde unabhängig von diesem Fall festgestellt.

³⁾ Citons notamment les brevets suisses N^{os} 84906 (1919) et 90044 (1920) relatifs à l'emploi de l'alumine et de la bauxite; le brevet américain N^o 1391332 (1921); *Cambi* et *Szegö*, *Giorn. chim. ind. applicata* **9**, 3 (1927); *Szegö*, *G.* **60**, 212 (1930); *Szegö* et *Guacci*, *ibid.* **61**, 333 (1931).

constaté que le gel de silice fonctionnait comme un catalyseur accélérant énergiquement la réaction de peroxydation. Ainsi, la nature de l'oxyde d'azote à l'état adsorbé — et c'est le point qui a retenu spécialement notre attention dans nos recherches — devra nécessairement intervenir dans le processus.

Plus récemment, l'influence des actions de surface sur la réaction entre l'oxyde d'azote et l'oxygène a été étudiée par *Stoddard*¹⁾, qui lui attribua le rôle principal que *Baker*²⁾ a fait jouer à la dessiccation sur la vitesse de peroxydation.

Il convient de rappeler ici, parce que le phénomène peut être en liaison avec les particularités de l'adsorption de l'oxyde d'azote, le comportement anormal de la peroxydation de l'oxyde d'azote à l'égard des variations de température. Comme l'ont montré pour la première fois *Bodenstein*³⁾ et *Foerster*⁴⁾ et leurs élèves, l'oxydation de l'oxyde d'azote est ralentie par l'élévation de la température, ceci contrairement à la règle que suivent généralement les réactions chimiques. En refroidissant le mélange NO—O₂—N₂ en-dessous de 0°⁵⁾, cette anomalie se manifeste avec une intensité accrue, au point que la durée de demi-réaction à la température de —183° (oxygène liquide) est près de 60 fois plus faible qu'à la température ordinaire.

Diverses théories ont été proposées pour expliquer cette anomalie. Récemment, *Bodenstein*⁶⁾, qui s'est occupé de cette question à plusieurs reprises d'une manière particulièrement compétente, l'interprète par l'intervention d'une polymérisation de l'oxyde d'azote, la réaction avec l'oxygène ayant lieu par l'intermédiaire de la molécule (NO)₂, dont la concentration diminue avec la température croissante. Quant aux liaisons qui unissent les molécules NO, *Bodenstein* considère qu'elles peuvent être de nature chimique (liaison électronique) ou avoir aussi pour origine les forces de *van der Waals*. La polymérisation de l'oxyde d'azote en (NO)₂ a d'ailleurs déjà été envisagée plus anciennement par divers expérimentateurs⁷⁾, qui lui ont attribué certaines propriétés physiques anormales de ce corps.

Cependant, la détermination⁸⁾ des compressibilités de l'oxyde d'azote à l'état gazeux aux températures allant jusqu'à —80°, n'a pas fait apparaître des écarts plus élevés que ceux auxquels on pouvait s'attendre pour un corps dont la température critique est —94°. Mais cette considération n'est peut-être pas déterminante si la température critique est elle-même anormale, dans ce sens qu'elle se

1) Soc. 1939, 5. 2) Soc. 1894, 65 et 611.

3) *Bodenstein* et *Meinecke*, Z. angew. Ch. 22, 1153 (1909).

4) *Foerster* et *Blich*, Z. angew. Ch. 23, 2017 (1910).

5) *E. Briner*, *W. Pfeiffer* et *G. Mallet*, J. Chim. phys. 21, 25 (1924).

6) *Helv.* 18, 743 (1935).

7) *Oldsewski*, C. r. 1845, 940; *Adventowksi*, B. Acad. Cracovie, 1909, 742; *Henglein* et *Krüger*, Z. anorg. Ch. 130, 180 (1923).

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

rappporterait au passage d'un liquide à un gaz, tous deux formés de molécules partiellement polymérisées.

Or, à ce point de vue également, l'étude de l'adsorption de l'oxyde d'azote est susceptible de fournir des données utiles; car, comme on le sait, l'adsorption des gaz dans les solides est assez généralement en rapport avec leur liquéfaction, c'est-à-dire avec leur température critique.

Nous n'avons pas trouvé, dans la bibliographie, d'étude méthodique consacrée à l'adsorption de l'oxyde d'azote dans le gel de silice. En revanche, *R. Seeliger*¹⁾ a utilisé, pour adsorber différents gaz — et parmi eux l'oxyde d'azote — un minéral, la chabazite, qui appartient au groupe des zéolithes. Il a été reconnu que la chabazite jouit, après déshydratation partielle, de la propriété d'adsorber des quantités considérables de gaz et de vapeurs. Nous reviendrons souvent dans la suite, et cela en vue de comparaison, sur les résultats enregistrés par *Seeliger*. Qu'il suffise de mentionner ici que les quantités de l'oxyde d'azote adsorbées par la chabazite ont été signalées par cet auteur comme anormalement élevées.

Mais, en raison de son emploi courant pour l'adsorption des gaz et des vapeurs et leur récupération, le gel de silice méritait d'être étudié plus spécialement dans son comportement à l'égard de l'oxyde d'azote, car, ainsi que nous l'avons relevé plus haut, on a trouvé intérêt à l'utiliser pour la récupération des gaz nitreux.

Les mesures auxquelles nous avons procédé ont eu pour but d'établir les isothermes d'adsorption de l'oxyde d'azote dans le gel de silice à différentes températures. Des comparaisons, faites avec l'adsorption de l'anhydride carbonique et de l'oxygène dans un gel de silice, de même provenance et traité d'une manière identique, ont mis en évidence les caractéristiques de l'oxyde d'azote à ce sujet. En outre, les colorations très particulières que présente aux basses températures le gel de silice qui a adsorbé de l'oxyde sont aussi l'indice d'une adsorption d'un caractère spécial.

Nous envisagerons dans la discussion des résultats obtenus quelques conséquences qui peuvent être déduites de ces diverses constatations, en nous proposant d'en examiner encore d'autres dans des mémoires ultérieurs qui auront trait à la récupération des gaz nitreux par adsorption.

Partie expérimentale.

Comme il a été dit, la partie expérimentale du sujet a consisté dans des déterminations, à quelques températures, des isothermes d'adsorption, dans le gel de silice, de l'oxyde d'azote et de deux gaz, l'anhydride carbonique et l'oxygène, auxquels nous voulions comparer cet oxyde.

¹⁾ Physik. Z. **22**, 563 (1921).

Appareil. — Sauf quelques modifications qui seront indiquées plus loin, l'appareil utilisé est celui qui est représenté dans la figure 1. L'oxyde d'azote, préparé par la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrite de sodium, est emmagasiné dans un gazomètre *A*; l'eau du gazomètre a été très légèrement alcalinisée, ce qui assure l'adsorption complète (sous forme de nitrites ou de nitrates) des oxydes supérieurs qui peuvent se produire en faibles proportions à côté de l'oxyde d'azote. L'oxyde d'azote est desséché soigneusement par passage sur du chlorure de calcium (tube 1), puis sur du pentoxyde de phosphore (tubes 2 et 3). En dérivation sur la canalisation se trouve un manomètre de mesures *B*. La canalisation comporte ensuite des bifurcations aboutissant au tube-laboratoire 4, à la trompe à eau *C* et à la pompe à vapeur de mercure. La trompe à eau sert pour les opérations de rinçage préliminaires, dans lesquelles il faut évacuer des gaz pouvant contenir des oxydes supérieurs formés par réaction entre l'oxyde d'azote et l'oxygène se trouvant dans les canalisations ou dans le gel de silice. La pompe à mercure, donnant le vide plus poussé, peut alors fonctionner sans inconvénient, car l'oxyde d'azote à introduire dans le tube où à évacuer ensuite, est alors complètement exempt d'oxydes supérieurs. Ainsi, le mercure du manomètre n'a pas à subir d'action corrosive; de ce fait, les lectures de la pression ont pu être faites à quelques dixièmes de mm. près, ce qui est plus que suffisant pour le but à atteindre.

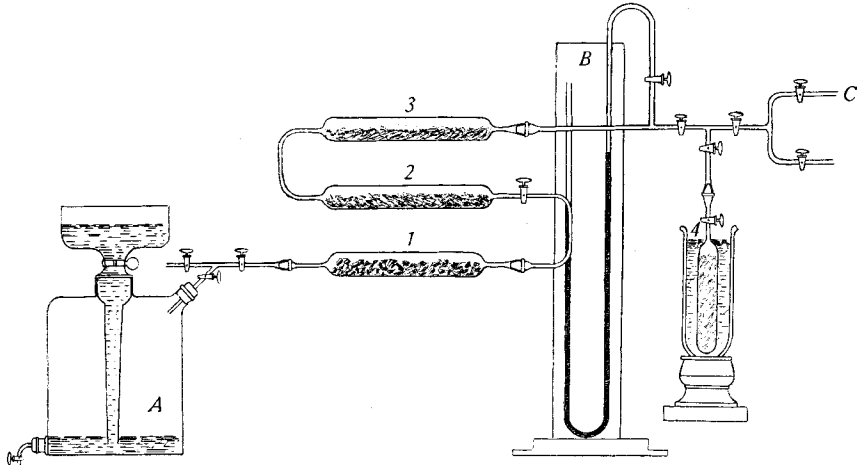


Fig. 1.

Les opérations de rinçage et d'évacuation s'effectuent par la manœuvre des robinets disposés en différents points de la canalisation. Toutes les parties de la canalisation ont été soudées verre contre verre ou reliées par des joints coniques; ces derniers et les robinets, de construction soignée, ont été lubrifiés avec une graisse spéciale pour vide, de telle sorte que l'étanchéité obtenue s'est révélée parfaite.

Tube à adsorption. — Pour les opérations dans lesquelles la pression à l'intérieur ne dépasse que de peu la pression atmosphérique, le tube à adsorption comporte un joint conique qui le relie à la canalisation. Ses dimensions sont telles qu'il peut contenir une vingtaine de grammes de gel de silice. La quantité d'oxyde d'azote adsorbée est déterminée par pesée du tube avant et après l'introduction de l'oxyde d'azote. Il convient naturellement de déduire le poids d'oxyde d'azote remplissant les espaces vides à la température et à la pression de l'essai. Cette correction s'établit en retranchant du volume du tube-laboratoire le volume occupé par le gel de silice, tel qu'il est donné par le quotient du poids du gel par sa densité.

Gel de silice. — Dans les opérations, nous avons employé un produit d'un usage courant au laboratoire pour la dessiccation¹⁾. Il s'agit d'un silicagel granulé, jusqu'à la dimension de 8 mm. pour lequel on indique un développement de surface de 450 m² au gr.

Avant chaque introduction du gaz, le tube-laboratoire, qui est placé dans un four électrique à résistance, est porté à la température de 280—290° sous vide de la pompe à vapeur de mercure. La désorption du gaz est alors pratiquement complète. Dans le cas de l'oxyde d'azote, on a pris la précaution, avant le chauffage sous vide, de laisser le gaz séjourner pendant une douzaine d'heures sur le gel. Ainsi, l'oxygène occlus dans le gel se fixe sur l'oxyde et s'élimine ensuite sous forme de peroxyde lors de la désorption. Quant à l'eau contenue dans le gel, cette opération a fait passer sa teneur de 15% à 8%, ce qui correspond à une diminution de poids de 7 à 8% environ. Nous noterons encore ici que la teneur de 15% a été déterminée par une calcination prolongée du gel au chalumeau. A la suite du traitement dont il vient d'être question, le gel qui présentait une teinte grisâtre devient absolument blanc. Nous insistons sur cette constatation en raison des colorations particulières, qui seront signalées plus loin, que prend le gel lorsqu'il contient des proportions plus ou moins fortes d'oxyde d'azote.

RÉSULTAT DES MESURES.

Isothermes d'adsorption de l'oxyde d'azote à 0°.

Volume du tube 33 cm³. Volume libre du tube (après déduction du volume occupé par le gel) 24 cm³. Poids du gel après chauffage sous vide 20,44 gr.

Le tube d'adsorption est immergé dans un bain de glace fondante. Après les opérations de rinçage dont il a été question plus haut, l'oxyde d'azote est introduit dans le tube et l'on attend jusqu'à ce que la pression d'équilibre mesurée au manomètre paraisse avoir été atteinte. Nous avons noté que l'équilibre ne s'établissait que très lentement. Une observation analogue a été faite par *Seeliger*²⁾ pour l'adsorption de l'oxyde d'azote dans la chabazite.

Une autre remarque a trait à la coloration du gel à 0° et à la température ordinaire. Après avoir été chargé d'oxyde d'azote, le gel prend une teinte vert-olive d'autant plus marquée que la pression est plus élevée. Cette coloration n'est pas due à la présence d'oxydes supérieurs (N₂O₃ ou N₂O₄) adsorbés, car elle se reproduit toujours identique quel que soit le nombre de rinçages. D'ailleurs, elle s'atténue jusqu'à disparaître presque complètement lorsqu'on fait le vide à la température de 0°. Or, le peroxyde ou l'anhydride nitreux seraient fortement retenus par le gel à 0°, même sous vide. Du reste, le fait que la coloration du gel est bien due à l'oxyde d'azote est attesté par les changements de couleur (dont il sera question plus loin) du gel lorsqu'on le sature d'oxyde d'azote à des températures inférieures à 0°. Les colorations rouges de plus en plus foncées que l'on observe dans ces conditions sont tout à fait différentes de celles qui caractérisent le gel contenant du peroxyde d'azote (jaune) ou de l'anhydride nitreux (bleu).

¹⁾ Produit fourni (variété *E* dite „engporig“) par la Maison *Gebr. Herrmann*, Köln-Bayenthal. ²⁾ loc. cit.

Nous avons procédé à deux séries de déterminations, l'une, *a*), en partant du gel saturé en oxyde d'azote à une pression voisine de la pression atmosphérique et en désorbant progressivement par action du vide, l'autre, *b*), en partant du vide et en introduisant des quantités croissantes d'oxyde d'azote.

Les colonnes des tableaux suivants se rapportent successivement au numéro de classement de l'essai (N^0), à la pression (h) en cm. de mercure mesurée au manomètre, au poids (P) d'oxyde d'azote adsorbé par le gel, au poids (p) d'oxyde d'azote adsorbé par 1 gr. de gel, au volume, en cm^3 (v) (à 0^0 et à 760 mm. de mercure) d'oxyde d'azote adsorbé par 1 gr. de gel.

Tableau I.

N^0	h	P	p	v
a) 1	67,4	0,1021	0,0051	3,82
2	56,5	0,0955	0,0047	3,49
3	47,1	0,0863	0,0042	3,15
4	37,6	0,0745	0,0036	2,72
5	26,7	0,0632	0,0031	2,31
6	19,1	0,0547	0,0027	2,0
7	0	0,0169	—	—
b) 1	16,1	0,0165	0,0008	0,6
2	33,4	0,0448	0,0022	1,64
3	45,8	0,0555	0,0027	2,03
4	61,3	0,0749	0,0037	2,74

Remarques. — Dans l'essai N^0 7, le vide a été établi sur le gel; mais le poids primitif avant la mise en contact avec l'oxyde d'azote n'a pas été retrouvé. Le gel a donc retenu une petite quantité d'oxyde d'azote (0,017 gr.), qui n'a pas été désorbé par l'action du vide. Cependant, en prolongeant pendant 3 ou 4 heures cette action, le poids a diminué encore de 3 mgr. En associant le chauffage au vide, on accélère beaucoup le départ du gaz adsorbé. La rétention de l'oxyde d'azote par l'adsorbant s'est manifestée aussi dans les essais de *Seeliger*¹⁾, qui a constaté que la chabazite ne pouvait être débarrassée complètement du gaz adsorbé par l'évacuation simple.

Ainsi, pour évacuer complètement et rapidement du gel l'oxyde d'azote, il faut avoir recours à un chauffage prolongé sous vide.

On peut apporter une correction à l'imprécision de la réversibilité dans la désorption en défalquant, du poids de l'oxyde d'azote adsorbé, le résidu d'adsorption de 17 mgr. (essai *a* N^0 7) mesuré par la pesée du tube après évacuation jusqu'à la pression nulle. Mais, après avoir reconnu que l'action prolongée du vide provoquait une

¹⁾ loc. cit.

diminution de ce résidu, il paraît plus logique de considérer que ce résidu est dû à un retard dans la désorption. Admettant alors que l'adsorption s'accomplit aussi avec un certain retard, on est conduit à retenir, comme valeurs corrigées, les moyennes de celles enregistrées pour une même pression à l'adsorption et à la désorption. Etant donné que les mesures de l'adsorption et de la désorption n'ont pas été faites à des pressions identiques, les moyennes se déduiront des valeurs relevées pour une même pression sur les courbes isothermes d'adsorption et de désorption. Ce sont les valeurs moyennes qui ont servi au tracé des courbes de la fig. 2.

Isotherme de l'oxyde d'azote à 50°.

On a utilisé un tube du même type que pour les mesures à 0°. Il est immergé dans un bain d'eau maintenu à la température de 50°. Poids du gel contenu après chauffage sous vide 22,3 gr. Les valeurs enregistrées sont contenues dans le tableau II.

Tableau II.

N°	<i>h</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>v</i>
a) 1	58,5	0,0265	0,00120	0,89
2	34,5	0,018	0,00081	0,60
3	19,6	0,0127	0,00057	0,43
4	0	0	—	—
b) 6	29,0	0,0137	0,00062	0,46
7	54,4	0,0221	0,00099	0,74
8	72,5	0,0382	0,00171	1,28

Remarques. — La désorption à la pression $h = 0$ élimine complètement l'oxyde d'azote adsorbé; ainsi le retard dans la désorption peut être considéré comme négligeable.

Isotherme de l'oxyde d'azote à — 78°.

Les mesures à cette température ont été faites en immergeant le tube-laboratoire dans le mélange neige carbonique-alcool.

Nous avons dû apporter une modification à la disposition du tube-laboratoire. Il a été reconnu en effet que les quantités d'oxyde d'azote adsorbé à -78° sont considérables, de sorte que, en laissant le gel, saturé à des pressions voisines de la pression atmosphérique, revenir à la pression ordinaire pour la pesée, il se produirait, du fait de la désorption d'oxyde d'azote, des pressions pour lesquelles l'étanchéité du robinet de fermeture ne serait plus assurée. Pour éviter toute perte d'oxyde d'azote, les tubes utilisés, d'une contenance de 6 à 7 cm³ environ, comportent un étranglement en-dessous du robinet les reliant à la canalisation par le joint conique. Après remplissage, le tube étant toujours à -78° , l'étranglement est tiré au chalumeau et le tube détaché. Les deux parties sont ensuite portées sur la balance et pesées. La différence avec le poids du tube avant le remplissage donne la quantité d'oxyde d'azote adsorbée. Le tube ainsi séparé du robinet peut supporter des pressions élevées. Quant à la correction de poids due au chauffage

au chalumeau de l'étranglement, il a été reconnu qu'elle était tout à fait négligeable par rapport au poids de l'oxyde d'azote adsorbé.

L'inconvénient de ce mode de faire est qu'il faut sacrifier un tube pour chaque mesure. Aussi nous sommes-nous bornés à 4 déterminations, en opérant par adsorption ou par désorption.

Pour nous assurer que l'oxyde d'azote qui a été adsorbé à -78° a bien été évacué complètement, comme dans les mesures précédentes, nous avons procédé à un essai en nous servant d'un tube type utilisé dans ces mesures. Après l'avoir chargé d'oxyde d'azote à -78° et à la pression ordinaire, nous l'avons laissé revenir à la température ordinaire, puis l'avons chauffé à 200° sous vide. Le poids du résidu a été tout à fait négligeable. Les résultats de ces déterminations sont consignés dans le tableau III.

Tableau III.

Dans ce tableau, la deuxième colonne (*g*) se rapporte au poids du gel contenu avant séchage. La perte par séchage sous vide est toujours de 7% environ.

N ^o	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>p</i>	<i>v</i>
1	3,59	65,9	0,027	20,5
2	3,35	46,3	0,026	19,8
3	3,44	30,0	0,014	10,61
4	3,28	71,1	0,028	21,1

Remarques. — Les quantités adsorbées sont de beaucoup plus élevées qu'à 0° . D'autre part, comme on le verra plus loin sur le graphique fig. 2, la courbe représentant l'isotherme n'a pas l'allure régulière qui a été reconnue pour 0° et 50° . Les quantités adsorbées augmentent fortement avec la pression croissante jusqu'à 400 mm., mais, ensuite, les augmentations sont beaucoup plus lentes, comme s'il se produisait une sorte de saturation. Nous reviendrons ultérieurement sur ces constatations dans la discussion des résultats.

Isothermes d'adsorption de l'oxygène et du gaz carbonique dans le gel de silice.

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, nous avons voulu comparer l'adsorption de l'oxyde d'azote à celles de l'oxygène et de l'anhydride carbonique, ces deux gaz étant choisis parce que le premier (O_2) est plus difficilement, le second (CO_2) plus facilement condensable que l'oxyde d'azote. L'adsorption de ces deux gaz dans le gel de silice a été étudiée par d'autres auteurs; mais il nous a paru nécessaire de la soumettre à des mesures dans des conditions semblables à celles qui ont été réalisées pour l'oxyde d'azote et en nous servant d'un gel de silice de même provenance et traité de la même manière.

Les mesures sur l'oxyde d'azote ayant été faites à -78° , 0° et 50° , nous avons, en vue des comparaisons, procédé, pour chacun de ces gaz, à deux séries de mesures: pour l'oxygène, l'une à -78° , l'autre à 0° et, pour l'anhydride carbonique, l'une à 0° et l'autre à 50° .

Isotherme d'adsorption de l'oxygène. — L'oxygène utilisé est un gaz industriel livré en tube. Les opérations de ringage et de remplissage sont identiques à celles qui ont été décrites plus haut à propos de l'oxyde d'azote.

Mesures à 0° . — Nous avons utilisé un tube du type employé pour l'oxyde d'azote à 0° et à 50° . Il renfermait un poids de gel de silice de 20,8 gr. après chauffage à 200° sous vide.

Les résultats enregistrés sont rassemblés dans le tableau IV.

Tableau IV.

N ^o	<i>h</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>v</i>
1	67,0	0,0416	0,0019	1,31
2	55,9	0,0319	0,0014	1,0
3	42,0	0,0242	0,0011	0,76
4	26,5	0,0173	0,0008	0,55
5	11,8	0,0073	0,0003	0,18

Mesures à -78° . — Pour éviter les pertes pouvant résulter du défaut d'étanchéité des robinets, par suite de l'accroissement de la pression lorsqu'on passe de -78° à la température ordinaire (température de la pesée), nous avons utilisé, pour le tube, la disposition indiquée pour les mesures de l'adsorption de l'oxyde d'azote à -78° .

Les résultats enregistrés en opérant par désorption sont donnés dans le tableau V; les valeurs se rapportent toujours au gel après chauffage sous vide.

Tableau V.

N ^o	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>v</i>
1	3,69	66,3	0,0364	0,0110	7,49
2	3,38	55,9	0,0334	0,0099	6,93
3	3,61	40	0,0241	0,0073	5,11
4	3,65	28,8	0,0131	0,0039	2,73
5	3,73	21,4	0,0023	0,0007	0,49

g se rapporte toujours au poids, contenu dans le tube, de gel de silice avant chauffage sous vide.

Remarques. — A 0° , l'adsorption croît régulièrement avec la pression et l'équilibre s'établit relativement rapidement. Mais, à

—78°, le coefficient de croissance diminue beaucoup, comme si l'adsorption tendait à être limitée par une saturation (voir les courbes de la fig. 2). D'après l'allure des courbes aux faibles pressions, on peut conclure que le gaz pourrait être complètement désorbé par un vide prolongé. Nous notons encore qu'aucune coloration du gel ne s'est manifestée, ni à 0°, ni à —78°, après adsorption de l'oxygène.

Adsorption de l'anhydride carbonique.

L'anhydride carbonique est extrait d'un tube livré par l'industrie. Comme pour l'oxyde d'azote et l'oxygène, le gaz est emmagasiné dans un gazomètre, d'où il est dirigé dans le tube à adsorption. Les mesures étant faites à 0° et 50°, on a utilisé le tube décrit pour les opérations sur l'oxyde d'azote à ces deux températures.

Poids du gel contenu dans le tube après chauffage à 200° sous vide, 20,8 gr. Le tableau VI renferme les résultats enregistrés à 0° et à 50°.

Tableau VI.

N°	<i>h</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	
0°	1	70,1	0,556	0,025	12,7
	2	51,6	0,556	0,025	12,7
	3	35,1	0,546	0,024	12,5
	4	0	0,019	—	—
	5	22,0	0,248	0,011	5,65
	6	10,0	0,102	0,005	2,34
50°	7	66,5	0,356	0,016	8,15
	8	50,9	0,322	0,015	7,39
	9	43,3	0,252	0,011	5,76
	10	22,5	0,192	0,009	4,38

Remarques. — A 0°, l'accroissement de l'adsorption s'atténue fortement avec l'élévation de la pression, au point de donner lieu à une sorte de palier (voir la courbe de la fig. 2) à partir de la pression *h* = 35 cm. de mercure.

En désorbant, il subsiste un petit résidu (essai n° 4), qui ne peut être éliminé qu'après chauffage à 200° sous vide. Ce résidu atteste qu'il se produit un certain retard à la désorption et à l'adsorption. A 50°, l'allure de l'adsorption est plus régulière; cependant, le coefficient d'augmentation de l'adsorption diminue avec la pression croissante (voir la courbe de la fig. 2).

Aucun phénomène de coloration du gel n'a été observée, pas plus à 50° qu'à 0°.

Représentation graphique des résultats. Les valeurs observées ont servi au tracé des courbes représentant les isothermes d'adsorption.

Sur ce graphique (fig. 2) sont portés en abscisses les volumes (v) (en cm^3 à 0° et 760 mm Hg) et en ordonnées les pressions h en cm. Hg.

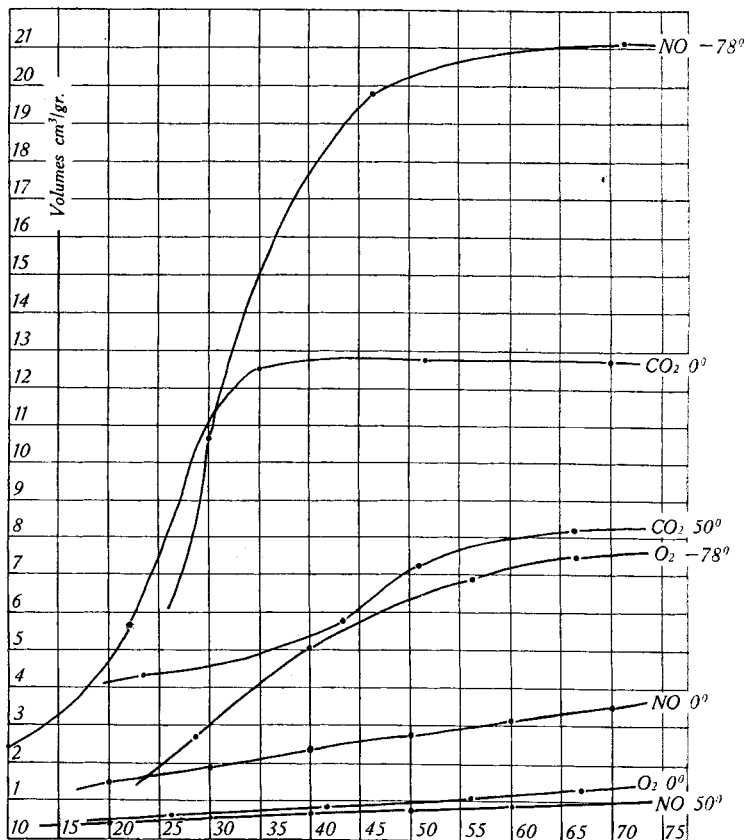


Fig. 2.

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Expression des résultats par une formule.

On peut envisager deux types de formules, celui proposé par *Freundlich* et celui proposé par *Langmuir*¹⁾.

En admettant l'existence d'une tension superficielle au contact solide-gaz, on peut prévoir un enrichissement en gaz à la surface de contact, ce qui conduit à appliquer la théorie de *Gibbs* et la formule de *Freundlich*, laquelle s'inspire, dans une certaine mesure, de cette théorie.

Pour l'application à nos résultats, nous avons utilisé l'expression ci-dessous de la formule de *Freundlich* pour les adsorptions :

$$v = a p^{\frac{1}{n}}$$

¹⁾ Sur ces questions nous avons consulté plus spécialement *Freundlich*, *Kapillarchemie*, 2e édition, 1930, et *Dubrisay*, *Phénomènes colloïdaux* (1936).

dans laquelle v est le volume de gaz adsorbé (mesuré à 0° et à 760 mm. de mercure) par 1 gr. du gel; p est ici la pression du gaz en cm. de mercure; a et n sont deux constantes.

On se sert généralement de cette expression sous sa forme logarithmique:

$$\log v = \log a + \frac{1}{n} \log p$$

D'après cette relation, les courbes $\log v$ en fonction de $\log p$ devraient être des droites. D'après les graphiques que nous avons tracés, ce n'est approximativement le cas que pour l'oxyde d'azote à 0° et à 50°, pour l'oxygène à 0° et pour l'anhydride carbonique à 50°. Pour l'oxyde d'azote et l'oxygène à -78°, et pour l'anhydride carbonique à 0°, les courbes ($v = f(p)$) tendent, comme nous l'avons déjà relevé, vers un palier incompatible avec la formule de *Freundlich*, qui implique une croissance indéfinie du volume lorsque la pression s'élève.

La théorie de *Langmuir* est fondée sur l'intervention, entre molécules du gaz et l'adsorbant, d'attractions d'ordre chimique, dues à des valences résiduelles. Le résultat de ces actions serait la formation d'une couche monomoléculaire de molécules adsorbées; cette couche représenterait une sorte de limite, l'adsorption diminuant en intensité au fur et à mesure que l'on s'en approche. Les formules proposées par *Langmuir* sont du type

$$v = \frac{ap}{b+p}$$

Cette expression est susceptible de rendre compte des particularités du phénomène aux conditions limites. En effet, aux pressions très faibles, p est négligeable à côté de b et le volume adsorbé croît proportionnellement à la pression; au contraire, aux très fortes pressions, où b est négligeable par rapport à p , v tend vers une constante, c'est-à-dire vers un palier.

Mais, dans les essais d'application de cette équation à nos mesures, nous avons constaté que les valeurs calculées pour les constantes a et b subissaient de très fortes variations; il faut en conclure que la formule n'est pas utilisable dans les limites dans lesquelles nos mesures ont été faites.

En se fondant sur la théorie de *Langmuir*, de la formation d'une couche moléculaire, on peut se proposer cependant de calculer la quantité d'oxyde d'azote que représente une couche monomoléculaire pour un poids donné, 1 gr. par exemple de gel de silice. Pour ce calcul, nous avons utilisé la valeur de la superficie du gel telle qu'elle est indiquée dans la notice relative au produit que nous avons utilisé; cette valeur est 450 m² par gr. Il faut observer toutefois que le traitement que nous avons fait subir au gel a dû modifier dans une certaine mesure son développement superficiel. En adop-

tant la valeur qui vient d'être indiquée, on trouve qu'une couche monomoléculaire d'oxyde d'azote correspond à 0,225 gr. d'oxyde d'azote par gr. de gel. Tenant compte de l'existence d'une couche monomoléculaire, on pouvait se demander si le résidu d'oxyde d'azote qui, ainsi qu'on l'a signalé plus haut, est particulièrement difficile à éliminer, doit lui être attribué. Mais la valeur par gr. que représente ce résidu: 0,0008 gr., montre qu'il n'en est rien. Même la quantité 0,028 gr. d'oxyde d'azote adsorbée par le gel à -78° et sous la pression atmosphérique est bien inférieure à celle qui correspond à la couche monomoléculaire. Néanmoins, l'hypothèse de la couche monomoléculaire permet de rendre compte de la tendance au palier que l'on a observée pour les isothermes d'adsorption aux basses températures, car, selon les idées de *Langmuir*, l'adsorption devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que l'on se rapproche d'une couche monomoléculaire qui peut être considérée comme une sorte de saturation.

Quant à l'explication des difficultés spéciales que l'on rencontre à éliminer les dernières traces d'oxyde d'azote adsorbé, il faut sans doute la chercher dans les adsorptions sélectives particulièrement élevées qui se manifestent dans les parties superficielles des granules (pointes ou arêtes) à rayons de courbure les plus faibles¹⁾.

Comparaison entre les adsorptions de l'oxyde d'azote, de l'oxygène et de l'anhydride carbonique.

Nous avons jugé intéressant de procéder à ces comparaisons qui sont susceptibles de mettre en évidence un comportement particulier de l'oxyde d'azote. A cet effet, nous transcrivons dans le tableau suivant les valeurs de v (volume, exprimé en cm^3 à 0° et 760 mm. Hg adsorbé par 1 gr. de gel) pour l'oxyde d'azote, l'oxygène et l'anhydride carbonique; ces valeurs ont été relevées, pour les différentes pressions, sur les courbes dont il a été question plus haut.

Tableau VII.

Pression	-78°		0°			50°	
	O ₂	NO	O ₂	NO	CO ₂	NO	CO ₂
10,0 mm. Hg	—	—	0,13*	0,82*	2,35	—	—
20	0,3*	—	0,38	1,44	5,64	0,39	4,20*
30	3,5	10,7	0,60	1,94	9,88	0,52	4,88
40	5,10	16,2	0,73	2,34	12,52	0,63	5,52
50	6,42	20,1	0,89	2,72	12,7	0,75	7,26
60	7,10	20,6	1,11	3,12	12,7	0,90	7,80
70	7,55*	21,0	1,38*	3,46*	12,7	1,20	8,28*
76	7,74*	21,2*	1,54*	3,76*	12,7*	—	8,60*

Les valeurs affectées de * sont extrapolées.

¹⁾ Voir concernant l'influence de la forme des solides sur l'adsorption, *Dubrisay*, loc. cit.

Comme il l'a été reconnu par beaucoup d'auteurs¹⁾ il existe généralement un certain parallélisme entre l'adsorption d'un gaz et sa liquéfaction, dans ce sens que les gaz les plus facilement liquéfiables sont aussi ceux qui donnent lieu aux adsorptions les plus fortes. Dès lors, dans un classement, l'ordre croissant des températures critiques doit correspondre à l'ordre croissant des quantités adsorbées, les conditions étant identiques. Les chiffres ci-dessous montrent qu'il en est bien ainsi; en prenant en considération les températures critiques t_c et les volumes v adsorbés par 1 gr. de gel à la même température et sous la même pression:

	O ₂	NO	CO ₂
t_c	-119	-94	+31,1
v	1,38	3,46	12,72

On ferait les mêmes constatations pour d'autres températures et pressions, en se servant du tableau VII.

*Seeliger*²⁾ a fait des remarques semblables pour l'adsorption de différents gaz par la chabazite.

Mais il s'agit là d'une vérification d'ordre qualitatif. Si l'on veut pousser plus loin la comparaison basée sur ce parallélisme, il y a lieu de confronter les valeurs adsorbées à des températures correspondantes, c'est-à-dire à des températures (températures réduites), qui sont d'égales fractions (T/T_c) des températures critiques. En effet, selon la théorie des Etats Correspondants de *van der Waals*, à d'égales températures réduites, les fluides présentent des propriétés semblables.

En se servant de nos résultats, on peut comparer l'oxyde d'azote et l'anhydride carbonique respectivement aux températures de -78° et de 50° , car ces températures sont à peu près correspondantes; $T/T_c = 1,08$. A la pression 70 cm. de mercure, on relève, sur le tableau VII, pour NO: $v = 21,0$ et pour CO₂: $v = 8,28$. Ainsi, l'oxyde d'azote serait beaucoup plus adsorbable que l'anhydride carbonique. Mais nous avons pu comparer aussi l'oxyde d'azote à 50° , à l'oxygène à 0° , ces températures étant à peu près correspondantes pour ces deux gaz ($T/T_c = 1,8$). On trouve, à la pression 70 cm. pour l'oxyde d'azote: $v = 1,20$ et pour l'oxygène: $v = 1,38$. C'est alors l'oxygène qui présente une adsorbabilité un peu plus élevée que l'oxyde d'azote.

Ainsi, en admettant que l'oxyde d'azote s'adsorbe d'une manière anormalement élevée par rapport à l'anhydride carbonique, il faut noter que, toujours à des températures correspondantes, l'oxygène

¹⁾ Voir à ce sujet *Freundlich*, *Kapillarchemie*, 2ème édition, 1930, tome I, p. 170; *Dubrisay*, loc. cit. ²⁾ loc. cit.

s'adsorbe encore davantage que l'oxyde d'azote¹). Si donc, en se basant sur ces comparaisons, on devait conclure à une polymérisation de l'oxyde d'azote en $(\text{NO})_2$, il faudrait tirer la même conclusion pour l'oxygène. Il est vrai que l'existence de molécules O_4 ou $\text{O}_2\text{—O}_2$ a été envisagée par plusieurs auteurs pour expliquer certaines particularités présentées par l'oxygène, notamment dans sa susceptibilité magnétique aux basses températures et dans son spectre d'absorption²).

D'autre part, en ce qui touche l'adsorption, il faut noter qu'on a observé, dans certains cas, des adsorptions anormalement élevées sans que l'on puisse invoquer plus spécialement l'intervention d'une polymérisation; c'est ce qu'a observé notamment *Seeliger*³) pour l'adsorption de l'hydrogène dans la chabazite.

Coloration du gel de silice contenant l'oxyde d'azote.

On peut se demander si les colorations particulières (signalées plus haut) que présente le gel de silice contenant l'oxyde d'azote ne seraient pas dues à la formation d'un polymère $(\text{NO})_2$. Mais, là encore, il n'est pas possible de se prononcer d'une manière catégorique. En effet, si un tel polymère se formait et s'adsorbait ensuite dans le gel, il donnerait lieu à une coloration bien déterminée, qui s'intensifierait avec l'accroissement de la concentration du polymère dans le gel, donc, pour une même pression lorsqu'on abaisse la température. Or, ainsi que nous l'avons reconnu, avec l'abaissement de la température, les colorations, tout en s'intensifiant, changent complètement; à 0° , la coloration est vert olive; à -78° , elle passe au rouge grenat. En refroidissant encore davantage jusqu'à la température de l'air liquide, les teintes s'assombrissent encore pour devenir presque noires.

¹) Rappelons qu'en ce qui concerne la compressibilité à -78° et à 9° , le NO ne s'est pas montré plus anormal que CO_2 (*E. Briner, E. Biedermann et A. Rothen, loc. cit.*).

²) Nous signalons ici l'originale conception de *J. Duclaux* (*J. Phys.* **5**, 331 (1924) et **8**, 336 (1927), *J. Phys. et Rad.* **8**, 277 (1937)), selon laquelle l'excès de compressibilité des gaz réels par rapport aux gaz parfaits est attribuable à la formation de molécules doubles. Selon cet auteur, cette « théorie chimique » permet de relier entre elles les propriétés de toute nature des gaz beaucoup plus facilement que ne le fait la théorie de *van der Waals*. Précisément, dans le dernier mémoire précité, *J. Duclaux* constate que cette théorie s'applique aux gaz NO et O_2 , pour lesquels, comme il a été relevé, on a envisagé l'existence de molécules doubles pour expliquer certaines de leurs propriétés considérées comme anormales; mais, d'après *J. Duclaux*, ces molécules doubles se formeraient, non pas dans des cas particuliers, mais selon le processus général d'association que fait prévoir la « théorie chimique » des gaz. Il y a lieu de remarquer que la théorie de *J. Duclaux* pourrait conduire à une interprétation du parallélisme, maintes fois relevé: l'adsorbabilité croissant avec les températures critiques; il suffisait d'admettre que l'adsorption affecte sélectivement les molécules associées.

³) loc. cit.

Si l'on s'en tient à une polymérisation, il faudrait donc admettre, non plus une seule espèce de molécules associées, mais des associations de plus en plus complexes avec la concentration croissante. Mais il semble plus probable que l'origine de ces colorations soit de nature purement physique. Le phénomène serait comparable aux colorations des systèmes dispersés liquides ou solides, dont les teintes subissent de profondes modifications avec la structure et les dimensions des particules dispersées.

Remarques au sujet de la peroxydation de l'oxyde d'azote adsorbé dans le gel.

Nous étudierons plus spécialement cette question dans un mémoire suivant. Cependant, quelle que soit la nature de l'oxyde d'azote à l'état adsorbé, il est permis de considérer que le très fort accroissement de vitesse de peroxydation, qui a été relevé pour l'oxyde d'azote dans le gel de silice, est dû à son adsorption spécialement élevée. Mais il n'est peut-être pas exclu que cet accroissement soit dû, pour une part aussi, à l'adsorption, pareillement très élevée, de l'oxygène.

RÉSUMÉ.

A l'aide d'appareils et de procédés de mesures appropriés, on a étudié l'adsorption de l'oxyde d'azote dans le gel de silice aux températures de -78° , 0° et 50° . L'adsorption de l'oxyde d'azote dans le gel lui donne une teinte vert olive à 0° et rouge grenat à -78° .

Les isothermes d'adsorption ont été établis pour l'oxyde d'azote aux trois températures sus-indiquées et, à titre de comparaison, pour l'oxygène, à -78° et 0° et, pour l'anhydride carbonique, à 0° et 50° , en utilisant une même qualité de gel de silice, traité de la même façon. Pour l'oxyde d'azote et l'oxygène à -78° et pour l'anhydride carbonique à 0° , les isothermes présentent des paliers, qui rendent inapplicable à ces températures une équation du type proposé par *Freundlich*.

En comparant, à des températures correspondantes, l'adsorption de l'oxyde d'azote à celle de l'oxygène et de l'anhydride carbonique, on a constaté que l'oxyde d'azote est beaucoup plus adsorbable que l'anhydride carbonique, mais un peu moins que l'oxygène.

L'accroissement de vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote lorsque ce corps est mis en présence d'oxygène dans le gel de silice, doit être attribuée à son adsorption particulièrement élevée dans le gel.

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

Août 1940.