

III. Zusammenfassung.

1. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, den anodischen Angriff und die anodische Niederschlags- und Deckschichtenbildung auf Zinkmetall in Abhängigkeit vom elektrochemischen Verhalten des Metalles zu untersuchen.

2. Wie schon länger bekannt, können Zinkanoden in Natronlaugen verschiedener Konzentration je nach den herrschenden Stromspannungsbedingungen einen aktiven oder einen passiven Zustand annehmen.

3. Auf der aktiven Anode entsteht als Niederschlag neben geringen Mengen von weissem Zinkoxyd vorwiegend γ -Zinkhydroxyd. Besonders kennzeichnend ist dessen morphologische Ausbildung auf der Elektrode.

4. Auf der passiven Anode entsteht eine dunkelfarbige, oxydische Deckschicht von eigenartiger Struktur. Unter Umständen können daneben auch geringe Mengen von amorphem Zinkhydroxyd entstehen.

5. Sehr dünne, oxydische Deckschichten scheinen auch massgebend zu sein für die anodische „Glänzung“ des Zinks, die bei Bedingungen stattfindet, welche zwischen denen des aktiven und des passiven Zustandes liegen.

6. Eine ausführlichere Diskussion von Chemismus und Struktur der anodischen Niederschläge und Deckschichten folgt in einer zweiten Mitteilung, welche dem anodischen Verhalten des Zinks in natriumsalzhaltigen Natronlaugen gewidmet ist.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung. April 1943.

105. Recherches sur l'absorption des gaz nitreux par le gel de silice et par les hydroxydes de calcium et de glucinium

par E. Briner et E. Löwy.

(28 IV 43)

Les articles précédents¹⁾ ont mis en évidence les particularités de l'absorption de l'oxyde d'azote et des gaz nitreux par le gel de silice. Il a été reconnu dans ces recherches que l'on pouvait facilement retenir dans le gel de silice les gaz nitreux, même dilués, et les libérer à nouveau ensuite à l'état plus ou moins concentré en chauffant le gel. Ainsi, le gel de silice peut servir d'agent pour la récupé-

¹⁾ E. Briner et B. Sguaitamatti, Helv. **24**, 421 (1941) et B. Sguaitamatti, Thèse, Genève 1941.

ration des gaz nitreux tels qu'on les obtient par le procédé à l'arc ou par l'oxydation de l'ammoniaque.

Le gel d'alumine étant devenu un produit de fabrication industrielle¹⁾, il nous a paru intéressant d'étudier, dans les mêmes conditions expérimentales que pour le gel de silice, son pouvoir d'absorption à l'égard des gaz nitreux. Auparavant, on avait pensé à employer l'alumine ou la bauxite pour l'absorption des gaz nitreux²⁾, en se fondant sur la formation et la décomposition ultérieure, par chauffage, de composés d'addition présumés entre le peroxyde d'azote et l'alumine.

En ce qui concerne l'absorption des gaz nitreux par le gel d'alumine, il n'existe pas, à notre connaissance, d'autres publications antérieures que celle due à *Szegö* et *Guacci*³⁾. Dans celle-ci, les auteurs exposent les résultats qu'ils ont obtenus en utilisant un gel d'alumine qu'ils ont préparé en précipitant par l'ammoniaque une solution de nitrate d'aluminium. D'après ces résultats, il n'y a pas de différence essentielle entre le comportement du gel d'alumine et d'un gel de silice.

Dans nos essais, nous nous sommes servis d'un gel d'alumine de provenance industrielle. Pour mettre en évidence l'action propre au gel d'alumine, nous avons procédé, comme cela a été fait pour le gel de silice, à des comparaisons entre les résultats constatés lorsque la chambre d'absorption contenait, au même degré de remplissage, soit le gel d'alumine, soit des perles de verre. De même que pour le gel de silice, on a reconnu, dans les opérations faites à 0°, que le gel d'alumine, en dehors de ses propriétés absorbantes pour les gaz nitreux, exerce aussi une action catalytique accélératrice sur la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote. En effet, en faisant circuler les gaz nitreux sur ce gel préalablement déjà saturé, il a été trouvé que les proportions d'oxyde d'azote peroxydées sont passablement plus élevées qu'après le passage, dans des conditions semblables, des gaz nitreux dans une chambre remplie au même degré de perles de verre. Comme on l'a exposé à propos du gel de silice, cette action catalytique peut s'expliquer en remarquant que la saturation du gel ne veut pas dire que l'équilibre statistique entre les gaz nitreux et le système adsorbé⁴⁾ est établi. Ainsi, le passage du mélange gazeux —

1) Voir, sur le sujet, comme publication d'ensemble, le livre de *Franz Krczil*, intitulé: *Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung*, 1938.

2) Voir notamment: Procédé de récupération, au moyen de l'alumine, des vapeurs nitreuses mélangées à des gaz secs, br. suisse N° 84906, 1919, au nom de la Société l'Azote français. La même Société (br. suisse, N° 90044) préconise, pour un emploi semblable, la bauxite déshydratée à basse température.

3) G. 61, 333 (1931).

4) L'absorption superficielle est généralement désignée du nom d'adsorption, terme qui est utilisé avec cette acception dans les travaux de ce laboratoire sur l'absorption des gaz nitreux.

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 car, en effet, la désorption donne des gaz nitreux entièrement peroxydés. Cela étant, les molécules de peroxyde enrichiront le gaz en ce composé 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 comme résultat un accroissement du taux de peroxydation par passage des gaz nitreux sur le gel.

Quant à la récupération des gaz nitreux absorbés, elle a été réalisée par chauffage de la chambre d'adsorption à des températures croissantes, avec détermination des quantités désorbées pour chaque température. Il est à observer que, tout d'abord, sont émis les gaz nitreux qui étaient simplement adsorbés; puis, aux températures de 300—400°, se dégagent les produits nitrés retenus à l'état combiné dans le gel. Mais, en comparant, dans les conditions semblables, le bilan total de la récupération ainsi réalisée des gaz nitreux, il a été constaté que le gel de silice était plus actif que le gel d'alumine et qu'il constituait par conséquent un meilleur agent de récupération.

L'influence de la température a été établie par des opérations faites en dessous de 0° (à —15° et à —75° environ) et au-dessus (+100°). A —15°, l'absorption est plus marquée, comme on pouvait s'y attendre, mais les proportions d'oxyde d'azote peroxydées par passage sur le gel saturé sont plus faibles qu'à 0°; l'activité catalytique du gel a donc diminué. A —75°, à l'absorption vient s'ajouter la condensation des oxydes d'azote, sous forme de peroxyde N_2O_4 , d'anhydride nitreux N_2O_3 ou d'un mélange de ces deux corps; la totalité des gaz nitreux est alors retenue. La désorption du système, conduite à une température suffisamment élevée, pourra donc restituer l'intégralité des gaz nitreux et cela sous forme concentrée.

A 100°, l'absorption a été naturellement beaucoup plus faible; mais, en outre, les proportions peroxydées d'oxyde d'azote après passage sur un gel d'alumine saturé n'ont pas été plus considérables qu'après circulation dans une chambre d'absorption remplie de perles de verre. Ainsi l'action catalytique du gel a pour ainsi dire disparu, ce qui prouve, comme cela a été relevé pour le gel de silice, que cette action est en rapport avec les propriétés adsorbantes des gels. Il y a donc, au point de vue de l'action accélératrice du gel d'alumine et des gels en général sur la peroxydation de l'oxyde d'azote, une température optimum; pour le gel d'alumine, cette température est comprise entre 0 et 100⁰¹).

¹) Des constatations semblables avaient été faites par *Cambi* et *Szegö* pour le gel de silice. *Giorn. chim. applicata* **9**, 3 (1927).

Ainsi, en ce qui touche la récupération des gaz nitreux dans leur ensemble, on a intérêt à opérer aux basses températures, à 0° et même au-dessous. En effet, le pouvoir de rétention des gels pour les gaz nitreux résulte, ainsi qu'on l'a déjà exposé pour le gel de silice, de plusieurs processus successifs. Il se produit tout d'abord une adsorption qui est caractérisée par une certaine réversibilité puisque les gaz nitreux se dégagent par désorption à la même température, et par des colorations caractéristiques du gel: le gel d'alumine, qui a une teinte légèrement rosée, prend, après adsorption des gaz nitreux à 0°, une coloration jaune verdâtre¹⁾ qui disparaît après la désorption. En second lieu, les gaz nitreux pénètrent plus profondément dans le gel en réagissant chimiquement avec l'eau constitutive du gel ou même avec l'alumine; ces processus chimiques sont favorisés par l'accroissement de la température. En outre, aux températures suffisamment basses, il intervient la condensation, dont il a été question plus haut, du peroxyde d'azote et de l'anhydride nitreux, avec les colorations propres à ces corps; en effet, ces corps peuvent persister comme tels à côté de l'eau incorporée dans le gel car, comme on l'a déjà relevé dans le cas du gel de silice, la capacité réactionnelle de l'eau d'incorporation à l'égard des gaz nitreux est considérablement diminuée.

L'intervention, dans le cas des gels de silice et d'alumine, de processus d'adsorption caractérisés par une certaine réversibilité nous a engagés à rechercher si une telle action ne pouvait pas se produire aussi avec d'autres hydroxydes susceptibles de prendre, à un degré plus ou moins marqué, une structure colloïdale s'apparentant à celle d'un gel. Deux hydroxydes ont été examinés à ce point de vue: l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de glucinium.

Au sujet de la chaux, un auteur²⁾ indique que l'hydroxyde de calcium obtenu à partir de la chaux vive se comporterait, par ses propriétés envers l'eau, comme un hydrogel. Mais la chaux éteinte, que nous avons préparée de la manière indiquée, n'a pas manifesté, à l'égard des gaz nitreux, des propriétés adsorbantes suffisamment nettes car, en opérant à -15° et à 0° , nous avons constaté que les gaz nitreux étaient retenus sous forme de nitrate et de nitrite de calcium, le chauffage du système, même à 100° , ne donnant lieu à aucun dégagement de gaz nitreux appréciable à l'analyse. Cependant, une légère rétention sous forme d'une adsorption a bien pu se produire, car, après mise en contact avec des gaz nitreux à -15° , deux échantillons d'hydroxyde de calcium ont accusé une légère coloration jaune disparaissant très rapidement à la température ordinaire.

1) Pour les changements de coloration du gel de silice après adsorption des gaz nitreux, voir *E. Briner et B. Squaitamatti*, loc. cit.

2) *Rodt, Tonind. Ztg.* **60**, 539 (1936) et *Z. anorg. Ch.* **228**, 175 (1936).

Mais, avec l'hydroxyde de glucinium, dont l'obtention sous forme colloïdale a été signalée par plusieurs auteurs, nous avons pu reconnaître très nettement une rétention des gaz nitreux par adsorption. En utilisant cet hydroxyde préparé comme on l'a recommandé¹⁾ (précipitation du nitrate de glucinium au moyen de l'ammoniaque), on a constaté en effet que son contact à -15° et à 0° avec des gaz nitreux fait apparaître une coloration jaunâtre, qui disparaît, en même temps que sont libérées de faibles proportions de gaz nitreux, lorsque le système est maintenu à 100° , à $+15^{\circ}$ et même à 0° . Bien qu'il se manifeste à un degré beaucoup plus faible que pour les gels de silice et d'alumine, il convient de relever le pouvoir adsorbant pour les gaz nitreux que peut présenter l'hydroxyde d'un élément, le glucinium, qui précède le calcium dans le deuxième groupe.

Dans la partie expérimentale seront exposées encore d'autres constatations caractérisant l'absorption des gaz nitreux.

Partie expérimentale.

L'appareillage, le mode de travail et les méthodes d'analyses que nous avons utilisés ont fait déjà l'objet d'une description dans un mémoire précédent²⁾, qui comprend une figure explicative; nous nous bornerons donc à exposer ici les principaux résultats expérimentaux³⁾ sur lesquels sont fondées les considérations développées plus haut.

Absorption des gaz nitreux par le gel d'alumine.

Le gel que nous avons employé est un produit de la maison *Alcoa Ore Company*, East St. Louis, Ill., U.S.A.; il porte les indications Grade A, 4 to 8 mesh.; sa densité est de 2,3. Selon les recommandations données pour l'emploi du gel, celui-ci a été partiellement déshydraté par chauffage préalable à 200° dans la chambre d'absorption même parcourue par un courant d'air. La teneur totale en eau du gel a été déterminée par la perte de poids subie après calcination; on a trouvé ainsi une teneur de 13,4%.

Comme il a été dit, l'action propre au gel dans la récupération a été établie en procédant à des comparaisons, la chambre d'absorption (formée par un tube de verre en U) étant remplie au même degré de verre ou de gel. En général, les gaz nitreux étaient constitués par un mélange d'air et d'oxyde d'azote à la concentration volumétrique de 2%, cette concentration étant à peu près celle qui est réalisée dans la fixation de l'azote par le procédé à l'arc. Le plus souvent, le débit du mélange gazeux circulant dans la chambre d'absorption a été de 50 l/h; c'est aussi le débit auquel on avait opéré dans des recherches précédentes portant sur la récupération des gaz nitreux au moyen du gel de silice.

Quant à l'analyse des gaz nitreux, elle a été effectuée par la méthode classique de dosage de la nitrose (les gaz nitreux étant absorbés par l'acide sulfurique concentré) telle que cette méthode a été établie par *Lunge*. Elle consiste en principe à déterminer la totalité des oxydes d'azote (comptés en NO) contenus dans les gaz par une détermination nitrométrique et à analyser le produit par titrage au permanganate. Ainsi il est possible de calculer le degré de peroxydation de l'oxyde d'azote dans les gaz nitreux et de se rendre compte par conséquent si le gel d'alumine a favorisé ou non la peroxydation de l'oxyde d'azote.

¹⁾ *Havestadt et Fricke*, Z. anorg. Ch. **188**, 386 (1930).

²⁾ *E. Briner et B. Sguailamatti*, loc. cit.

³⁾ Des indications plus détaillées seront données dans la thèse de *E. Löwy*, Recherches sur l'absorption des gaz nitreux par le gel d'alumine, la chaux et la glucine.

Dans l'exposé des résultats, nous désignons par NO_{tot} le volume en cm^3 dans les conditions normales de l'oxyde d'azote introduit dans la circulation; par NO_{rec} la proportion en % de l'oxyde d'azote récupéré; par NO_{per} la proportion en % de NO peroxydé dans les gaz nitreux récupérés.

Absorption à 0°.

Dans une première série de mesures, nous avons opéré avec la chambre d'oxydation remplie de perles de verre. A la sortie, les gaz passaient dans les absorbeurs à acide sulfurique. L'analyse de la nitrose ainsi obtenue a donné les valeurs ci-dessous indiquées, qui sont les moyennes de deux déterminations faites pour des opérations à 0° sur le mélange air et oxyde d'azote à 2% circulant au débit de 50 l/h:

$$\text{NO}_{\text{tot}} 770 \text{ cm}^3, \text{NO}_{\text{per}} 50\%.$$

Dans une seconde série d'opérations, faites dans les mêmes conditions de température, de débit et de composition des gaz, nous avons utilisé des chambres d'absorption remplies d'un gel d'alumine préalablement déshydraté jusqu'à la teneur 5% en eau.

Pour mettre en évidence l'action catalytique du gel, il a été nécessaire tout d'abord de faire passer les gaz nitreux jusqu'à saturation du gel, c'est-à-dire jusqu'à ce que le poids de la chambre d'absorption remplie de gel ne varie plus; ce résultat a été atteint après le passage des gaz durant une heure. Par la mise en contact des gaz nitreux et du gel, la teinte de ce dernier passe d'un rose pâle au jaune verdâtre.

La saturation étant réalisée, voici les valeurs trouvées pour les gaz nitreux ayant circulé pendant 1 heure à la même composition et au même débit que dans l'opération faite avec la chambre d'absorption remplie de perles de verre:

$$\text{NO}_{\text{tot}} 790 \text{ cm}^3, \text{NO}_{\text{per}} 80\%$$

Ainsi le gain de peroxydation dû à l'action du gel est de 30%, ce qui démontre le rôle de catalyseur accélérateur joué par le gel d'alumine dans la peroxydation de l'oxyde d'azote.

En ce qui concerne la récupération des gaz nitreux, le gel agit en outre par ses propriétés adsorbantes et absorbantes grâce auxquelles, par chauffage, on pourra libérer les gaz nitreux sous une forme beaucoup plus concentrée qu'ils ne l'étaient dans le mélange primitif. Comme dans le travail précédent relatif au gel de silice, nous avons procédé à des opérations méthodiques de désorption à des températures croissantes.

Ci-après les résultats d'une de ces séries d'opérations faites après l'absorption à saturation dont il vient d'être question. La désorption est réalisée en faisant circuler de l'air au même débit (50 l/h) que dans l'absorption. Ainsi que pour l'absorption, la désorption a été suivie par des pesées; mais celles-ci ne mesurent les quantités de gaz nitreux libérés qu'aux températures au plus égales à celles auxquelles le gel a été déshydraté, car, au-dessus, les diminutions de poids sont dues en partie à des déshydratations plus poussées.

Tableau I.

Température et durée de désorption	Proportions désorbées par rapport au poids absorbé après saturation à 0°
0° 2 h.	14,7%
100° 1 h.	28%
200° 2 h.	49%
300° 1 h.	72%
400° 1 h.	> 100%

A 0°, c'est-à-dire à la même température que lors de l'absorption, il se produit déjà une désorption notable, ce qui atteste le caractère tout au moins partiellement réversible de la rétention des gaz nitreux par le gel d'alumine.

A 400°, pour la raison qui a été indiquée plus haut, la diminution de poids dépasse le poids du gel absorbé; en effet, la déshydratation du gel avait été faite à 200°.

Après la désorption, le gel a repris la teinte rose pâle qu'il avait primitivement.

Comme le démontrent les résultats de l'analyse des nitroses obtenue en conduisant les produits de désorption dans l'acide sulfurique concentré, on ne retrouve pas la totalité des gaz nitreux; une partie, il est vrai, relativement faible (quelques %) reste combinée avec l'alumine et ne peut être enlevée, même par chauffage à 400°.

Comme on l'a reconnu pour le gel de silice, l'oxyde d'azote retrouvé dans les gaz désorbés est entièrement sous forme peroxydée. Dans les opérations ultérieures, on a constaté aussi une certaine « fatigue » du gel, dont la capacité de rétention diminue quelque peu avec le nombre des opérations.

Au total, le gel d'alumine se comporte, à l'égard des gaz nitreux, comme le gel de silice; cependant, son action est moins intense, comme le prouvent des comparaisons se rapportant à des opérations d'absorption et de désorption faites dans des conditions semblables; c'est ainsi que, dans l'une de ces comparaisons, on a obtenu, pour la proportion d'oxyde d'azote peroxydé retrouvé, 72 % pour le gel d'alumine et 91 % pour le gel de silice.

Influence de la température.

Pour établir cette influence on a procédé en outre à des essais aux températures de -15°, de -70° et de +100°; on a toujours opéré sur 12 gr. de gel déshydraté préalablement jusqu'à 4.6%.

Essais à -15° environ.

A cette température, les oxydes d'azote contenus à la teneur de 2% dans le mélange ne se condensent pas, car leur pression est inférieure à la tension de vapeur à cette température du peroxyde d'azote N_2O_4 ou de l'anhydride nitreux N_2O_3 .

Comme il fallait s'y attendre, les quantités de gaz nitreux absorbées dans le gel ont été plus fortes qu'à 0°; aussi a-t-il été nécessaire de faire circuler le mélange plus longtemps pour arriver à la saturation; à ce moment, le gel a pris une teinte jaune verdâtre.

En continuant ensuite à faire circuler le mélange, ainsi qu'il a été indiqué pour la température 0°, les proportions de peroxyde d'azote peroxydées ont été trouvées inférieures: 68% à -15° contre 80% à 0°. L'action catalytique du gel sur la vitesse de peroxydation de NO a donc été affaiblie par l'abaissement de la température. A ce sujet, il faut remarquer que, en milieu homogène, cette peroxydation eût été accélérée par la réfrigération, car il est bien connu¹⁾ que la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote diminue avec l'accroissement de température.

Quant à la désorption, voici quelques chiffres se rapportant à des températures croissantes, le gel ayant été préalablement saturé à -15°; les quantités désorbées sont toujours mesurées par la déperdition de poids.

¹⁾ Depuis les travaux de *Bodenstein* et de *Foerster* l'accroissement de la vitesse de peroxydation par la réfrigération a été étudié jusqu'à -190° par *E. Briner*, *W. Pfeiffer* et *G. Mallet*, *J. Chim. phys.* **21**, 25 (1923).

Tableau 2.

Température et durée de désorption	Proportion désorbée au total par rapport au poids absorbé
0° 1 h.	30%
100° 1 h.	42%
200° 2 h.	59%
300° 2 h.	82%
400° 1 h.	> 100%

On voit qu'à 0°, la proportion désorbée est déjà notable; on a expliqué plus haut la raison des proportions désorbées supérieures à 100% enregistrées à 400°.

De même qu'à 0°, on a constaté que les gaz nitreux désorbés étaient entièrement peroxydés.

Essais à -70° environ.

La réfrigération a été réalisée au moyen du mélange gaz carbonique-alcool.

A cette température, il a été constaté que l'intégralité des oxydes d'azote était retenue, car, à l'absorption, s'ajoute la condensation du peroxyde d'azote et de l'anhydride nitreux. Il n'est plus question alors d'opérer à la saturation du gel.

Il nous a paru néanmoins intéressant de soumettre le système à un chauffage progressif, comme on l'a fait pour les autres températures, en vue de déterminer l'allure de la désorption. Voici pour quelques températures le bilan des quantités de gaz nitreux dégagées par le gel dans lequel on a fait circuler préalablement le mélange pendant deux heures à la température de -70° environ.

Tableau 3.

Température et durée de la désorption	Proportion désorbée au total par rapport au poids absorbé
0° 1 h.	76%
100° 1 h.	84%
200° 1 h.	86%

Comme on le voit, à 0°, la majeure partie des gaz nitreux est déjà libérée. Dans les gaz nitreux dégagés l'oxyde d'azote se trouve à l'état complètement peroxydé.

Essais à 100°.

A la saturation, les quantités de gaz nitreux retenues ont été naturellement beaucoup plus faibles qu'à 0°, à -15° et à -70°. En outre, dans le mélange ayant circulé après la saturation les proportions de NO peroxydées ont été de 50% environ, comme après circulation dans la chambre d'absorption remplie de perles de verre.

Ainsi, l'action catalytique accélératrice du gel ne s'est plus fait sentir à la température de 100°. En associant ce fait à la diminution de l'absorption, on est confirmé dans l'idée que l'action catalytique du gel sur la peroxydation de l'oxyde d'azote est liée à son pouvoir adsorbant.

La disparition de l'adsorption se manifeste aussi par l'absence de changement de coloration du gel, qui conserve sa teinte rose. Les gaz nitreux sont surtout retenus dans le gel par leur réaction avec l'eau ou même avec l'alumine; c'est la raison pour laquelle la désorption ne commence à les libérer d'une façon notable qu'au-dessus de 200°.

Il résulte de ces essais aux diverses températures que, pour réaliser une bonne récupération des gaz nitreux avec le gel d'alumine, il y a lieu, comme avec le gel de silice, d'opérer aux basses températures.

Absorption des gaz nitreux par la chaux.

La récupération des gaz nitreux par la chaux est une opération bien connue; les températures auxquelles on la réalise industriellement sont relativement élevées (au-dessus de 400°). Mais, dans notre travail, nous avons voulu nous rendre compte si la chaux, à un certain degré d'hydratation, pouvait retenir des gaz nitreux non pas par une réaction chimique, mais par un phénomène d'adsorption, c'est-à-dire par un processus réversible.

A cet effet, nous avons préparé un produit en éteignant de la chaux vive par de l'eau, selon les indications d'un auteur¹⁾ qui estime que, dans cet état, elle se comporte, vis-à-vis de l'eau, comme un hydrogel. En mettant en contact les gaz nitreux toujours à la concentration 2% avec de la chaux ainsi préparée, on a constaté qu'aux températures de 0° et de -15° les quantités d'oxyde d'azote retenues étaient relativement faibles (quelques %). Pour atteindre une absorption notable, il faut opérer à des températures supérieures à 300°, ce qui atteste le caractère chimique de la rétention. Ce caractère est encore mis en évidence par la désorption qui ne libère pas de gaz nitreux en quantité dosable si l'on opère à 0° et même à 100°. Il faut relever cependant une légère teinte jaunâtre prise par les échantillons de chaux traités soumis aux gaz nitreux à -15°, coloration qui disparaît au retour à la température ordinaire. Mais, si cette coloration est due à une absorption superficielle, les quantités absorbées sont très faibles et non dosables comme il vient d'être dit.

Ainsi, à l'égard des gaz nitreux, la chaux se comporte comme un absorbant agissant seulement par réaction chimique.

Absorption des gaz nitreux par l'hydroxyde de glucinium.

Les résultats négatifs enregistrés en ce qui concerne l'adsorption des gaz nitreux par la chaux nous ont engagés à tenter quelques essais sur l'hydroxyde de glucinium; celui-ci, en effet, obtenu par une préparation spéciale, présente d'une manière beaucoup plus nette que cela n'a été le cas pour l'hydroxyde de calcium, les caractéristiques d'un colloïde et la structure d'un gel²⁾.

Préparation d'un gel d'hydroxyde de glucinium.

20 gr. de nitrate de glucinium trihydraté (produit *Kahlbaum*) sont dissous dans 175,5 cm³ d'eau. On ajoute une solution aqueuse de 15 gr. d'ammoniaque (à 25% environ de NH₃) et 17 gr. de nitrate d'ammonium dans 175,5 cm³ d'eau. On opère à la température ordinaire en versant en petites portions et en agitant. On dilue à 3 litres et on laisse déposer un jour. On décante et l'on rajoute 3 litres d'eau. On a répété cette opération 4 fois (la 3ème et la 4ème fois, le précipité s'est déposé seulement après 2—3 jours). Après

¹⁾ *Rodt*, loc. cit.

²⁾ Sur l'état colloïdal de l'hydroxyde de glucinium, voir *H. Freundlich* (Kapillarchemie, 2ème éd. 1922, p. 457; *Havestadt, Fricke* (Z. anorg. Ch. **188**, 350 (1930)); *Hüttig, Teischer* (Z. anorg. Ch., **190**, 364 (1930)); *Fricke* (Koll. Z. **49**, 229 (1929)); *Samuel, Lorenz* (Z. Phys. **53**, 71, 72 (1930)).

la 4ème fois, on a centrifugé. Après centrifugation, un essai au réactif de *Nessler* n'indiquait plus d'ammoniaque; nous avons placé la substance dans un cristalliseur et nous avons chauffé électriquement dans une enceinte d'abord à 100° (pendant 4 heures), ensuite à 200° (pendant 2 heures). Nous avons obtenu 2,8 gr. d'un produit solide que nous avons fragmenté en petits morceaux.

On a placé 1,7 gr. du produit dans un tube en U, qui a été chauffé à 200° dans un courant d'air; le chauffage a été arrêté après une vingtaine d'heures, après constatation que la diminution du poids devenait très faible. Comparant à la perte de poids après calcination du produit, on a conclu que le produit contenait alors encore 8,5% d'eau.

Essai d'absorption des gaz nitreux.

Sur l'hydroxyde de glucinium, on a fait circuler le même mélange que dans les opérations précédentes (98% d'air, 2% de NO), mais au débit de 10 litres/heure, à la température ordinaire; l'hydroxyde de glucinium prend une coloration jaune, qui disparaît après circulation d'air à 100°. Cette constatation atteste déjà qu'une certaine absorption réversible est intervenue. Cependant, les quantités de gaz nitreux désorbées étant très faibles, il a fallu prendre quelques précautions de plus pour les mettre en évidence. Nous avons dû notamment retenir les produits de la désorption dans un petit volume d'acide sulfurique concentré, de façon à pouvoir en extraire un volume appréciable d'oxyde d'azote au nitromètre. En outre, nous avons soumis cette nitrose à l'analyse au permanganate, laquelle peut être rendue beaucoup plus sensible que la méthode nitrométrique. Voici quelques résultats¹⁾:

Passage du mélange gazeux à 0° pendant 4 heures; augmentation de poids 0,13 gr., soit 12% par rapport au poids initial (1,11 gr.); coloration jaune de l'hydroxyde.

Désorption à 100° pendant une heure; décoloration du produit; la désorption à 200° pendant une heure donne, par analyse de la nitrose, 17 cm³ de NO.

Le chauffage à 200° pouvant donner lieu à une décomposition du nitrate et du nitrite formés par absorption chimique, nous avons procédé à un autre essai d'absorption à 0° et à 100°. Par l'absorption, on a constaté une augmentation de poids de 0,078 (soit 7%). La désorption à 0° pendant une heure a donné lieu à un affaiblissement de la coloration jaune. La nitrose passée au nitromètre n'a pas dégagé un volume appréciable d'oxyde d'azote, mais l'analyse au permanganate a donné l'équivalent de 4 cm³ de NO. En revanche, la désorption à 100°, qui produit une décoloration complète de l'hydroxyde, a fourni une nitrose dégageant 5 cm³ de NO.

Dans un troisième essai, une circulation du mélange gazeux pendant 24 heures à 0° a provoqué une augmentation de poids de 0,054 (5%). La diminution des quantités retenues atteste une certaine fatigue du produit relativement à l'absorption. L'analyse au nitromètre et au permanganate a confirmé les résultats précédents.

Ainsi, l'hydroxyde de glucinium, préparé ainsi qu'il a été indiqué, donne bien lieu à une rétention, en proportion faible mais nette, de gaz nitreux par un processus d'adsorption réversible. Mais la majeure partie des gaz nitreux est absorbée par réaction avec l'eau ou la glucine.

RÉSUMÉ.

A l'aide de méthodes semblables à celles qui ont été utilisées dans l'étude du gel de silice, on a déterminé les caractéristiques de l'absorption des gaz nitreux par un gel d'alumine industriel.

On a reconnu que le gel d'alumine pouvait être utilisé, cependant avec moins d'efficacité que le gel de silice, comme agent de récupé-

¹⁾ Pour plus de détails, voir la thèse de *E. Löwy*.

ration des gaz nitreux dans des mélanges relativement très dilués en oxyde d'azote (gaz nitreux formés dans le procédé à l'arc par exemple). La rétention des gaz nitreux se faisant à la fois par adsorption et par absorption chimique, on a intérêt, pour favoriser la première qui comporte une certaine réversibilité, à opérer à basse température.

Lors de l'adsorption et en rapport avec celle-ci, le gel d'alumine contribue — selon un mécanisme proposé et décrit à propos de l'adsorption par le gel de silice — à accélérer notablement la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote, ce qui constitue un facteur favorable à la récupération des gaz nitreux.

L'hydroxyde de glucinium a pu être préparé sous une forme, en partie colloïdale, donnant lieu à une rétention faible mais très nette des gaz nitreux par adsorption réversible.

Des essais semblables faits sur l'hydroxyde de calcium ont donné des résultats négatifs.

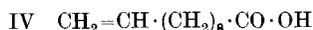
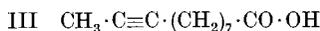
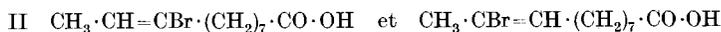
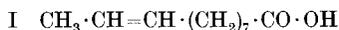
Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.
Avril 1943.

106. Sur un nouvel acide undécène-9-oïque

par Charles Collaud.

(30 IV 43)

Un acide undécène-9-oïque (acide « iso-undécylénique ») (I), de p. de f. 19^o, a été obtenu pour la première fois par *Krafft* et *Seldis*¹⁾ qui le préparèrent en traitant par le sodium et l'alcool le mélange des acides éthyléniques halogénés (II) résultant de la fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple-liaison de l'acide undécyne-9-oïque (III).



*Jegorow*²⁾, en isomérisant l'acide undécène-10-oïque (IV) par l'hydroxyde de potassium, obtint un mélange d'acides dont l'oxydation montra qu'il contenait une certaine quantité d'un acide undécène-9-oïque. L'action isomérisante de l'hydroxyde de potassium fut égale-

¹⁾ B. 33, 3571 (1900).

²⁾ C. 1915, I, 934.