Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 14 (1932)

Artikel: Recherches sur la déshydratation du phénol : contribution à la catalyse de contact

Autor: Briner, E. / Bron-Stalet, J. / Paillard, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740807

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

E. Briner, Mme J. Bron-Stalet et H. Paillard. — *Recherches sur la déshydratation du phénol. Contribution à la catalyse de contact.*

La déshydratation catalytique du phénol en phase gazeuse est un exemple particulièrement simple de catalyse hétérogène. Comme Sabatier et ses collaborateurs l'ont montré [1], cette catalyse conduit en présence de thorine, à la déshydratation du phénol en oxyde de phényle, corps consommé sous le nom d'essence de géranium artificielle. En raison de son double intérêt scientifique et technique, une étude méthodique de cette réaction a été entreprise par les auteurs au Laboratoire de chimie technique et théorique de l'Université de Genève; cette étude a été surtout faite dans le but de préciser le rôle du catalyseur.

Il a été procédé à de nombreux essais en faisant circuler (essais dynamiques) de la vapeur de phénol sur différents catalyseurs de déshydratation et spécialement sur la thorine. Ces essais ont permis de déterminer l'influence de divers facteurs: température, durée de contact du phénol avec le catalyseur, nature et mode de préparation du catalyseur, etc., et d'établir les conditions les plus favorables. C'est ainsi, par exemple, que, avec une thorine précipitée à l'aide de la potasse caustique et séchée à 250°, on a obtenue, à 450°, un rendement de transformation de 60-64% pour une durée de contact de 7 à 8 minutes seulement. Il paraît inutile de chercher à dépasser ces rendements, par suite du caractère réversible, dont il sera question plus loin, du processus.

Pour définir le rôle du catalyseur, il était indiqué d'étudier cette même réaction sans catalyseur. La réaction s'accomplissant alors très lentement, on a opéré statiquement en enfermant le phénol, en présence ou non de catalyseur, dans des ampoules de quartz ou de pyrex portées et maintenues pendant un temps suffisamment long à la température de 450°.

[1] SABATIER, *La catalyse en chimie organique.*

En présence de thorine, la réaction de déshydratation aboutit rapidement à une transformation du phénol en oxyde de l'ordre de 60-64%, comme dans les essais dynamiques relatés plus haut. Partant de l'oxyde de phényle et de la vapeur d'eau, toujours en présence de thorine, on régénère du phénol par une hydratation de l'oxyde, hydratation qui peut atteindre 30% environ. Cette limite, qui est à peu près égale à celle atteinte dans le sens opposé, dénote bien la réversibilité du processus, déjà entrevue d'ailleurs par Sabatier.

En l'absence de catalyseur, le phénomène est tout autre. En attendant suffisamment longtemps — il faut plusieurs semaines si l'on n'accélère pas la réaction par un accroissement de pression — on constate que la déshydratation du phénol est totale. Cette transformation complète correspond bien au véritable équilibre, car en opérant toujours en l'absence de catalyseur sur le mélange oxyde de phényle — vapeur d'eau, on n'enregistre aucune réaction.

D'ailleurs le théorème de Nernst, qui peut s'appliquer ici facilement, donne pour la constante K:

$$K = \frac{C^2_{C_6H_5OH}}{C_{(C_6H_5)O} . C_{H_2O}}$$

une valeur qui, à 450°, correspond à une concentration tout à fait négligeable du phénol.

Ainsi, dans le cas de la déshydratation du phénol en présence de la thorine, le catalyseur n'a pas, comme le ferait un catalyseur idéal, accéléré l'établissement d'un équilibre qui aurait été atteint, sans lui, après un temps beaucoup plus long, mais il a provoqué l'établissement d'un autre état d'équilibre. Cela s'explique, comme dans les autres cas de ce genre qui ont été signalés [1], par l'intervention d'actions de surface — tension superficielle, adsorption — qui mettent en jeu de l'énergie.

Les auteurs considèrent l'action du catalyseur de déshydratation en admettant qu'il crée par sa présence un milieu capable

[1] Par exemple la transformation de la brométhylamine étudiée par H. Freundlich et F. Juliusburger (Z. Phys. Chem., t. 47, p. 321, 1930).

de déshydrater ou d'hydrater, suivant les conditions. C'est ainsi qu'en mettant de la thorine — qui renferme toujours un peu d'eau — en présence d'oxyde de phényle sans addition d'eau, on a constaté la formation d'un peu de phénol.

Les faits enregistrés pour le phénol présentent un caractère de généralité, puisqu'il a été trouvé que le naphtol se comportait d'une façon analogue, soit transformation intégrale en l'absence de catalyseur et transformation réversible et limitée à 60% environ en présence de thorine. Des recherches du même genre portant sur d'autres systèmes sont actuellement en cours au Laboratoire de Chimie technique et théorique.

Comme conséquence pratique des résultats obtenus en présence ou en l'absence de thorine, on relèvera qu'en opérant sans catalyseur on réalisera une transformation plus complète du phénol: près de 100%, contre 64% en présence de thorine. Mais le temps nécessaire à la réalisation de cette transformation limite est incomparablement plus faible lorsqu'on emploie le catalyseur. Pour atteindre la transformation intégrale, il faut, à la pression atmosphérique et à 450°, une durée d'un mois environ, alors que, dans les essais dynamiques, il suffit à la vapeur de phénol de séjourner 7 à 8 minutes seulement sur la thorine pour être déshydratée jusqu'à la proportion limite de 64%. L'emploi du catalyseur se justifiera d'autant plus, pratiquement, que le phénol non transformé pourra être remis en œuvre.

A. Naville. — *Les bases cytologiques de la théorie du « Crossing-over » chez les diptères* (note préliminaire).

Le fait connu en génétique sous le nom de « crossing-over » a suscité plusieurs interprétations cytologiques, dont la plus ancienne — due à Morgan et Sturtevant et basée sur l'enjambement chiasmatypique des chromosomes homologues — nous paraît la plus simple et la plus explicative. D'autre part, ce « crossing-over » ne se produit chez la Drosophile que dans le sexe femelle. On peut donc se demander si, chez cette mouche, les processus syndétiques prémeiotiques qui seraient, d'après