Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

Band: 5 (1923)

Artikel: Recherches sur l'accroissement de la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote aux très basses températures

Autor: Briner, E. / Pfeiffer, W. / Malet, G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741407

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: 11.07.2025

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

tats précis, on a utilisé un appareil comportant un four électrique et des dispositifs de mesures et de réglage des températures, des débits et des compositions du système gazeux. De plus, à la base de nos recherches, on a placé encore un autre facteur qui n'a pas été jusqu'à présent pris en considération dans ce genre de recherches: l'énergie mise en jeu dans la réaction, caractérisée par sa tonalité thermique.

En se servant de l'oxyde de thorium, catalyseur particulièrement approprié, suivant SABATIER, à l'amination du phénol, les auteurs n'ont obtenu que de très petites quantités d'aniline. Ces quantités sont beaucoup plus abondantes lorsqu'on remplace l'oxyde de thorium par l'alumine. Toute une série d'essais ont pu alors être effectués dans différentes conditions de température, de débits et de composition. Il a été reconnu notamment que la température optima est 420° environ. A cette température et en présence d'un certain excès d'ammoniaque, on a obtenu un rendement de 12 % de phénol converti en aniline.

Partant d'autre part du fait établi que l'aniline et l'alcool méthylique donnent par catalyse des bases secondaires et tertiaires, on a ajouté de l'alcool méthylique au phénol et à l'ammoniaque et l'on a pu constater la transformation de 7 à 8 % de phénol en un mélange d'amines constituées surtout par de la monométhylaniline.

Les quantités de produits obtenues dans ces opérations ne sont donc plus négligeables ; mais les rendements sont encore trop faibles pour donner au procédé une valeur technique.

Si l'on considère d'autre part toutes ces réactions du point de vue énergétique, on constate qu'elles sont en accord avec les prévisions tirées des données thermochimiques. En effet, c'est l'amination du naphtol, réaction la plus fortement exothermique, qui fournit les meilleurs rendements.

E. BRINER, W. PFEIFFER et G. MALET. — *Recherches sur l'accroissement de la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote aux très basses températures.*

La peroxydation de l'oxyde d'azote présente une particularité qui constitue une exception unique à la règle générale

d'après laquelle les réactions s'accélèrent notablement avec l'élévation de température. En effet son coefficient de température, déterminé par BODENSTEIN, entre les température 0 et 100°, possède une valeur inférieure à l'unité $\left(\frac{K_{t+10}}{K_t} = 0{,}93\right)$ alors que d'après la règle de VAN T'HOFF, ce coefficient de température est généralement compris entre 2 et 3.

Des recherches antérieures [1] ont mis en évidence l'accroissement considérable de la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote aux températures de l'air liquide. Cet accroissement ne pouvant s'expliquer que par un coefficient de température beaucoup plus petit que celui mesuré à la température ordinaire, il a été reconnu nécessaire de procéder à des mesures méthodiques de cette vitesse à des températures de plus en plus basses.

A l'aide d'un appareil approprié on a pu déterminer les constantes absolues et relatives de vitesse à diverses températures. De ces constantes on a déduit les valeurs des durées de demi-réaction (durée correspondant à la peroxydation à 50 %) dont quelques-unes sont transcrites ci-après:

	Durée en " de la demi-réaction		
	Conc. initiale en NO		
Température	1 %	2 %	4 %
0°	28	14	7
— 80°	5,1	2,5	1,25
—183°	0,35	0,18	0,09

L'abaissement très marqué de ces durées prouve que si l'oxyde d'azote et l'oxygène continuaient à être gazeux à des températures encore plus basses, la réaction de peroxydation jusqu'à 50 % tendrait à devenir instantanée.

En dehors de son intérêt théorique, cette durée de demi-réaction revêt en outre ici une importance pratique, car après cette durée on se trouve en présence d'un mélange renfermant autant d'oxyde que de peroxyde et, dans ces conditions, les

[1] E. BRINER, S. NIEWIAZSKI et J. WISWALD. J. Chim. phys., tome 19, p. 290, 1921.

gaz nitreux, par suite de la formation de N_2O_3 sont particulièrement faciles à récupérer [1].

P. WENGER et M. PATRY. — *Contribution à l'étude de la séparation des métaux alcalins.*

L'étude que nous poursuivons a pour but la recherche d'une méthode exacte de séparation et de dosage des métaux alcalins. Les méthodes actuellement en usage s'appliquent d'une façon exacte à la séparation du potassium d'avec le sodium, et du lithium d'avec les deux métaux précédents.

Par contre il n'existe pas, à notre avis, de bonne méthode lorsqu'on est en présence, à côté des éléments déjà cités, du caesium et du rubidium.

L'étude entreprise est loin d'être terminée, mais comme nos recherches nous ont déjà conduit à certains résultats nous estimons qu'il est utile d'en donner ici le résumé.

En 1920 [2] nous avions, avec HEINEN, fait l'étude de la solubilité des chloroplatinates de potassium, caesium et rubidium dans l'eau et dans l'alcool. Nous étions arrivés, en nous basant sur cette solubilité à une séparation du potassium d'avec le caesium et le rubidium.

Notre première tâche a été de vérifier ces solubilités et cette méthode afin d'éliminer toutes causes d'erreurs possibles. Retombant sur les résultats publiés par WENGER et HEINEN [3], nous pouvons donc affirmer que cette séparation fournit des résultats parfaitement exacts.

Très brièvement résumé, le mode opératoire est le suivant:

Le mélange des chlorures alcalins est traité, comme d'ordinaire, par une solution de chlorure de platine, puis évaporé à sec. On ajoute alors de l'alcool à 80 %, laisse reposer, décante

[1] Ce travail a bénéficié d'une partie de l'allocation faite au laboratoire par le Comité de i'Aluminium-Fonds.

[2] WENGER, P. et HEINEN, Ch. *Etude de la solubilité des chloroplatinates de K Cs et Rb en vue de la séparation des métaux alcalins.* C. R. Soc. de phys. Genève. Vol. 37, p. 49, 1920.

HIENEN, Ch. *Etude sur la séparation des métaux alcalins.* Thèse nº 663, Genève, 1921.

[3] Loc. cit.