

Recherches sur l'oxydation des peroxydes d'azote en présence de l'ozone

Autor(en): **Briner, E. / Rokakis, E. / Susz, B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **16 (1934)**

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741541>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

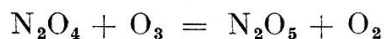
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

TABLEAU N° 3.

| Substance | Conc. du narc. dans l'eau mol par litre | Coefficient de partage: alcool oléique | Conc. dans le lipoïde mol par litre |
|------------------------------|--|--|---|
| | | eau | |
| Alcool éthylique | 0,33 | 0,10 | 0,033 |
| Alcool propylique | 0,11 | 0,35 | 0,038 |
| Alcool n-butylique | 0,03 | 0,65 | 0,02 |
| Valéramide | 0,07 | 0,30 | 0,021 |
| Antipyrine | 0,07 | 0,30 | 0,021 |
| Pyramidon | 0,03 | 1,30 | 0,039 |
| Benzamide | 0,013 | 2,50 | 0,033 |
| Dial | 0,01 | 2,40 | 0,024 |
| Luminal | 0,008 | 3,49 | 0,028 |
| Adaline | 0,002 | 6,50 | 0,013 |
| O-Nitraniline | 0,003 | 14,00 | 0,042 |
| Thymol | 0,000047 | 950 | 0,045 |

E. Briner, E. Rokakis et B. Susz. — *Recherches sur l'oxydation des peroxydes d'azote en présence de l'ozone.*

Ces recherches ont été entreprises en vue d'examiner dans quels groupes de réactions se manifeste l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone, telle qu'elle a été établie et étudiée récemment¹. Dans une ozonation où intervient cette action catalytique, il importe en effet d'établir la part qui revient dans l'oxydation à l'ozone et à l'oxygène. Et pour cela, il y a lieu d'opérer avec de l'ozone débarrassé de l'oxygène dans lequel il se trouve à l'état dilué lors de sa préparation. Dans l'oxydation du peroxyde d'azote en anhydride nitrique, qui est particulièrement difficile et qui ne peut être réalisée avec l'oxygène seul, l'ozone réagit exactement selon l'équation:



donc, comme on l'a remarqué et vérifié, sans action catalytique².

¹ Voir notamment E. BRINER, A. DEMOLIS et H. PAILLARD, C. R. Soc. phys., t. 48, p. 77 (1931) et J. Ch. phys., t. 29, p. 339 (1932); FISCHER, DULL et VOLZ, Lub. An., t. 486, p. 81 (1931).

² E. BRINER et H. PAILLARD, Helv., t. 15, p. 1233 (en note), 1932.

Les réactions dans lesquelles une action catalytique d'oxydation de l'ozone s'est manifestée sont des oxydations faciles, dites autoxydations, telles que l'oxydation des aldéhydes ¹ en acides et l'oxydation des sulfites ² en sulfates. Ce caractère de facilité conditionne-t-il l'intervention d'une catalyse d'oxydation exercée par l'ozone ? Dans ce cas, on devrait s'attendre à la rencontrer dans l'oxydation, particulièrement facile, de l'oxyde d'azote en peroxyde.

Les expériences ont consisté à mettre en présence, dans un appareillage approprié et à des débits et concentrations bien déterminés, de l'oxyde d'azote, de l'oxygène, de l'ozone et de l'azote; ce dernier gaz est ajouté en fortes proportions pour ralentir par dilution les réactions et permettre la mesure de leur vitesse par l'analyse des proportions de NO peroxydé. Le pouvoir d'oxydation de l'ozone est donné par son coefficient d'utilisation, ce coefficient étant 1 si l'ozone réagit à raison d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommée ³. Ci-après nous transcrivons quelques-uns des chiffres obtenus dans ces recherches:

| Conc. O ₃ | Conc. NO | Conc. O ₂ | Coef. d'utilisation de O ₃ |
|----------------------|----------|----------------------|---------------------------------------|
| 0,049% | 0,3% | 3-4% | 1,2 |
| 0,063 | » | » | 1,1 |
| 0,061 | » | » | 1,1 |
| 0,015 | » | » | 1 |
| 0,16 | » | » | 0,95 |

A des concentrations d'ozone inférieures, on a trouvé, pour le coefficient d'utilisation, des valeurs supérieures à 1. Mais

¹ E. BRINER, S. NICOLET et H. PAILLARD, *Helv.*, t. 14, p. 804 (1931).

² E. BRINER et H. BIEDERMANN, *ibid.*, t. 15, p. 1227 et t. 16, p. 548.

³ Par les travaux précédents (E. BRINER et H. BIEDERMANN, *passim* dans *Helv.*), il a été démontré qu'une action catalytique intervient dès que ce coefficient est supérieur à 1.

cette différence est attribuable aux difficultés caractérisant l'analyse chimique de l'ozone très dilué.

Ces résultats démontrent donc l'absence d'une action catalytique. Cependant, on pouvait se demander si les concentrations d'oxygène, réduites afin de faciliter les mesures, n'étaient pas trop faibles pour une intervention appréciable d'une action catalytique de l'ozone sur l'oxygène. Pour lever ce doute, nous avons procédé à quelques essais dans l'installation semi-industrielle du laboratoire de Chimie technique théorique et d'Electrochimie de Genève, dans laquelle il est possible d'opérer à des débits gazeux très élevés, ce qui diminue la durée de contact entre les gaz. En faisant circuler¹, à des débits de 14 m³ à l'heure, de l'air renfermant de l'oxyde d'azote à 1,5% environ, et de l'ozone à 0,02 % environ, aucune action catalytique d'oxydation de l'ozone ne s'est manifestée d'une manière appréciable à l'analyse.

Ce n'est donc pas la facilité d'une oxydation qui détermine une action catalytique de la part de l'ozone. Différentes considérations nous ont amenés à penser que l'action catalytique se manifeste dans les réactions d'oxydation s'accomplissant par le mécanisme dit des chaînes. Par exemple, le processus d'oxydation du sulfite est caractérisé² par une chaîne, dans laquelle le corps promoteur est le radical acide monothionique SO₃H. Or ce radical peut être considéré comme un produit d'oxydation de l'acide sulfureux H₂SO₃ et sa formation peut donc être favorisée par l'action de l'ozone³. De même les autoxydations des aldéhydes ont été expliquées par des réactions en chaînes. Cette constatation conduit à rechercher et à étudier une action catalytique d'oxydation de la part de l'ozone, plus spécialement dans les oxydations se produisant selon le mécanisme des chaînes; à ce groupe d'oxydation appartiennent notamment certaines oxydations biologiques.

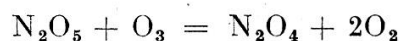
Quant aux réactions de peroxydation de l'oxyde d'azote

¹ Essais avec la collaboration de Ch. Wakker.

² HABER et FRANCK, *Naturwissenschaften*, t. 19, p. 450 (1931).

³ Effectivement (E. BRINER et H. BIEDERMANN), l'action catalytique de O₃ est la plus forte aux P_H faibles, c'est-à-dire dans les conditions favorables aux molécules H₂SO₃ non dissociées.

elle ne semble pas avoir lieu selon le mécanisme des réactions en chaînes, en sorte que la participation de l'ozone sera soumise aux équations ordinaires représentant les oxydations. Il y a lieu cependant de tenir compte de la réaction bien connue ci-dessous, lorsque l'ozone est en grand excès:



qui donne lieu à une destruction simultanée de l'anhydride nitrique et de l'ozone.

M. Gysin. — *Les roches éruptives basiques de la Haute-Lufira (Congo belge).*

Dans une précédente communication ¹, nous avons esquissé la géologie du bassin de la Haute-Lufira et nous avons indiqué l'existence de nombreux pointements de roches éruptives basiques au voisinage des failles et des zones de brèches. Ces roches éruptives sont holocristallines grenues; elles sont formées de grandes plages de pyroxène et d'amphibole gris-vert foncé, de baguettes de plagioclase plus clair, de mouches d'ilménite gris-violacé et de petits grains de pyrite. Sous le microscope, on distingue deux types de roches: a) les diabases en voie d'ouralitisation, b) les diabases ouralitisés passant aux amphibolites épidotiques.

a) *Diabases en voie d'ouralitisation.* — Ces roches présentent une belle texture ophitique; elles sont constituées par de nombreuses baguettes entrecroisées de labrador, enrobées dans de larges plages de pyroxène monoclinique. Ce pyroxène est partiellement épigénisé par des amphiboles; le labrador est légèrement décomposé sur les bords en un mélange grenu de quartz, de séricite, d'épidote ou de zoïsite, et parfois de dipyre.

¹ M. GYSIN, *Sur la présence du dipyre dans les formations métamorphiques du Kundelungu de la Haute-Lufira*. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, vol. 51, n° 3, 1934.