

Sur les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux

Autor(en): **Briner, E. / Lunge, G.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **9 (1927)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740970>

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.

E. Briner et G. Lunge. — *Sur les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux.*

Comme suite à leur précédente communication sur ce sujet ¹, les auteurs font part de différents résultats nouveaux. Le corps de composition $S_2O_9N_2$ qui se forme très facilement par la réaction de l'anhydride sulfureux liquide sur le peroxyde d'azote liquide a été analysé au point de vue de sa réactivité vis-à-vis du permanganate de potasse et de la soude caustique. Il a été trouvé que la molécule-gramme $S_2O_9N_2$ comporte 6 acidités normales, sur lesquelles deux sont des acidités nitreuses. Quant au nombre et à la nature des acidités, le corps $S_2O_9N_2$ est en tous points comparable à 2 molécules d'acide nitrosyle sulfurique. Il peut donc être considéré comme un anhydride de l'acide nitrosyle sulfurique ou comme un anhydride mixte $N_2O_3 \cdot [SO_3]_2$.

Selon les mesures calorimétriques, la réaction de formation de $S_2O_9N_2$ à partir de SO_2 et de NO_2 dégage 93 Cal., ce qui représente une très forte exothermicité et explique l'allure explosive que peut prendre la réaction aux fortes pressions. Chauffé à 200° et au-dessus, le corps $S_2O_9N_2$ dégage un peu de peroxyde d'azote en se transformant partiellement, probablement dans le composé $(SO_3)_2NO(S_2O_7N)$, signalé récemment par Manchot.

Les auteurs ont examiné ensuite les particularités des réactions entre SO_2 et NO_2 à l'état gazeux, à l'aide d'un dispositif expérimental spécial. Il a été constaté que la réaction était assez irrégulière et qu'elle dépendait dans une large mesure des concentrations (pressions) initiales, dans ce sens que la réaction subit un ralentissement très marqué, presque un arrêt alors qu'une faible partie seulement du mélange a réagi. D'ailleurs, le corps solide formé dans ces conditions ne possède pas une composition constante comme c'est le cas dans la réaction entre l'anhydride sulfureux et le peroxyde d'azote liquide; la teneur en azote varie de 7 à 13 %. Plusieurs réactions simul-

¹ C. R. séances Soc. Phys. et Hist. Nat., Vol. 43, p. 168, (1926).

tanées sont donc possibles: formation du corps $S_2 O_9 N_2$, formation de $S_2 O_7 N_2$ et même formation de SO_3 .

Le fort ralentissement constaté pourrait s'expliquer par le fait de réactivités différentes de NO_2 ou $N_2 O_4$ vis-à-vis de SO_4 . La présence de catalyseurs tels que l'amiante platiné influence très fortement la réaction qui s'accomplit rapidement, même à de faibles pressions.

En ce qui concerne la participation des réactions entre le gaz sulfureux et le peroxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres, elle est peu probable en raison de la forte dilution du gaz sulfureux et des gaz nitreux et de la très grande lenteur des réactions, dans ces conditions, de ces deux corps l'un sur l'autre.

E. Briner et A. Morf. — *Sur quelques nouveaux composés d'addition des phénols avec l'ammoniac.*

Les auteurs rappellent le principe de la méthode (les systèmes doivent être placés en présence de l'ammoniac à une pression convenable qui les stabilise), décrite dans de précédentes publications¹. Les systèmes examinés ont fourni les résultats suivants:

Système β -naphтол-ammoniac. Une première absorption de $\frac{1}{2}$ molécule d'ammoniac se produit à 17 mm de mercure et à la température ordinaire; elle est suivie d'une deuxième absorption de $\frac{1}{2}$ molécule de NH_3 à 400 mm. La formation du composé $C_{10} H_7 OH. \frac{1}{2} NH_3$ est difficile à expliquer à l'aide des théories proposées pour les composés ammoniacaux (théorie classique de la tri- et pentavalence de l'azote et théorie de Werner). Les chaleurs d'ammoniacation ont été calculées à partir des tensions de dissociation $p_1 p_2$ aux températures $T_1 T_2$, par la formule bien connue:

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1} .$$

¹ C. R. séances Soc. Phys. et Hist. Nat., vol. 43, p. 169, (1926).
E. BRINER et O. AGATHON. Helvetica Chimica Acta, vol. 9, p. 905, (1926).