

# Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine

Autor(en): **Duparc, L. / Wenger, P. / Urfer, C.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **7 (1925)**

PDF erstellt am: **19.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740749>

## **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.

la roche largement cristallisée, la matière vitreuse réduite. La composition chimique des roches de ces trois affleurements est donnée par les analyses suivantes :

Analyse N° 28.		Analyse N° 37.		Analyse N° 36.	
SiO <sub>2</sub>	= 50,68	SiO <sub>2</sub>	= 53,71	SiO <sub>2</sub>	= 53,44
TiO <sub>2</sub>	= 1,07	TiO <sub>2</sub>	= 1,27	TiO <sub>2</sub>	= 1,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 15,52	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 13,85	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 15,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 2,44	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 3,49	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 4,69
FeO	= 7,26	FeO	= 7,25	FeO	= 5,45
MnO	= —	MnO	= —	MnO	= —
CaO	= 10,28	CaO	= 10,37	CaO	= 9,75
MgO	= 8,50	MgO	= 6,46	MgO	= 7,18
K <sub>2</sub> O	= 0,58	K <sub>2</sub> O	= 0,90	K <sub>2</sub> O	= 1,35
Na <sub>2</sub> O	= 2,38	Na <sub>2</sub> O	= 2,47	Na <sub>2</sub> O	= 2,46
H <sub>2</sub> O	= 2,12	H <sub>2</sub> O	= 0,49	H <sub>2</sub> O	= 1,07
	100,85		100,10		101,91

Il résulte de ce qui précède que toutes les roches d'épanchement triasique de cette partie de l'Atlas sont d'un type absolument uniforme, rattachable aux mélaphyres à texture intersertale, avec passage latéral aux types ophitiques hypocristallins.

L. DUPARC, P. WENGER et C. URFER. — *Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine.*

Le mémoire relatif à toutes nos recherches sera publié *in extenso* dans les Helvetica Chimica Acta et la présente communication a pour but de faire ressortir les points essentiels de notre travail.

Nous avons divisé les recherches en deux groupes :

a) celui des phénomènes d'oxydation.

b) celui des phénomènes de réduction.

Le premier groupe comprend l'oxydation de l'anhydride sulfureux et l'oxydation du gaz ammoniac.

Le second, la réduction de l'oxyde carbone, de l'anhydride carbonique, du protoxyde et du bioxyde d'azote.

Nous ne parlerons pas du dispositif expérimental qui ne présente aucune différence essentielle avec ceux que l'on utilise d'ordinaire, dans des expériences analogues.

Par contre, nous insisterons plus particulièrement *sur le mécanisme des réactions* en prenant comme exemple certains de nos essais, ne voulant pas rendre cet exposé fastidieux par l'énumération d'un trop grand nombre de chiffres.

### I. Phénomènes d'oxydation.

Traisons, tout d'abord, l'oxydation de l'anhydride sulfureux. Nous avons étudié l'action comparée du noir de platine et du noir de rhodium, sur support d'amiante. Nous avons trouvé que dans les meilleures conditions le noir de platine permet une oxydation pratiquement complète de l'anhydride sulfureux, alors que le noir de rhodium nous a donné des rendements de 91 % environ.

Avant d'aborder le mécanisme de ces réactions, nous devons dire quelques mots de la fixation de l'oxygène par les noirs :

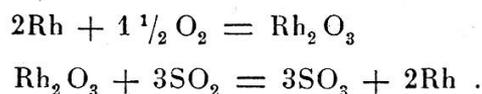
Selon Claus et Berzélius, le rhodium métallique donne au rouge avec l'oxygène, un sesquioxyde  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ; quant au noir, il s'oxyde déjà à la température ordinaire. Sous l'influence de la température, la vitesse d'oxydation s'accroît.

On sait, d'autre part, que Wöhler a oxydé du platine en lames dans l'oxygène pur à  $450^\circ$ . Il a trouvé que cet oxyde se détruit complètement à  $560^\circ$ .

Le noir de platine, comme le noir de rhodium, d'ailleurs, s'oxyde à froid, déjà; aussi de l'avis de tous ceux qui ont étudié le problème, le noir de platine est un mélange de métal et de protoxyde ( $\text{PtO}$ ).

Entre  $350^\circ$  et  $400^\circ$  le noir de platine absorbe encore selon Wöhler et Engler 30 à 40 volumes d'oxygène et donne un mélange d'oxyde et de peroxyde ( $\text{PtO}$  et  $\text{PtO}_2$ ). Remarquons que ces oxydes ne sont nullement hypothétiques; ils ont été isolés, analysés.

Passons maintenant au mécanisme d'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence du rhodium. Nous avons chauffé du noir de rhodium à une température de  $600^\circ$  dans de l'oxygène et avons formé le sesquioxyde  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Nous avons observé qu'à  $600^\circ$ , cet oxyde est réduit par le gaz sulfureux qui s'oxyde ainsi en anhydride sulfurique, nous avons répété ces deux réactions un grand nombre de fois.



Comme dans un mélange des deux gaz, la production d'anhydride sulfurique est continue, on doit nécessairement admettre que les deux réactions que nous venons d'indiquer sont concomitantes.

Nous avons répété des expériences analogues avec le platine: A 260°, le mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène donne en présence du platine 50% d'anhydride sulfurique; à 362°, *température à laquelle le noir de platine se peroxyde*, le rendement en anhydride sulfurique, saute brusquement à 94%. Il va sans dire, dans ces conditions, que le mécanisme de la réaction est identique à celui que nous avons indiqué pour le rhodium. Nous faisons observer immédiatement que par le fait de la concomitance des réactions dont nous venons de parler, les oxydes bien définis que nous avons indiqués n'ont pas le temps de se former, l'expérience nous ayant montré, par exemple, que le sesquioxyde de rhodium n'est pas réduit à l'état de métal, mais bien sous forme de mélanges de protoxyde et de sesquioxyde et ce sont ces mélanges qui devraient figurer dans nos équations.

Un phénomène semblable se produit lorsqu'on chauffe dans un gaz réducteur des oxydes de fer, vanadium, plomb, cérium, etc. On sait qu'à partir d'une certaine température les rendements diminuent; ce fait est en rapport étroit selon nous, avec la dissociation des oxydes de platine et de rhodium: nous rappellerons, par exemple, qu'en présence du platine, la température de réversibilité de la réaction est dans le voisinage de 450°; pour le rhodium, cette température est d'environ 600°, alors que l'anhydride sulfurique ne se dissocie qu'à partir de 800°. Nous ne pouvons pas ici nous étendre davantage sur ce sujet, très long à développer et que l'on trouvera dans notre mémoire des *Helvetia Chimica Acta*.

Prenons maintenant l'*oxydation du gaz ammoniac*. Les rendements les meilleurs ont été obtenus avec de l'amianté platinée à 3%; en présence de ce catalyseur, nous avons eu 98% d'acide nitrique, tandis qu'avec le rhodium les rendements ont atteint

95% mais, disons de suite, que l'amiante rhodiée était à 0,1%, c'est-à-dire 30 fois plus faible que l'amiante platinée.

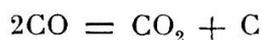
Le mécanisme de cette oxydation sera expliqué en même temps que celui des phénomènes de réduction.

## II. Phénomènes de réduction.

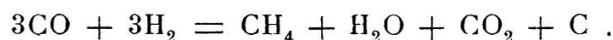
### A. Réduction de l'oxyde de carbone.

Deux séries d'expériences ont été faites; l'une utilisant comme mélange gazeux des volumes égaux de CO et de H; l'autre, un mélange composé de 1 volume de CO et 3 volumes de H.

La teneur de l'amiante en rhodium était de 5%. Dans le premier cas, nous observons que, lorsque le débit gazeux est très faible, nous obtenons un dépôt de charbon (dû à la dissociation de CO)



et un mélange de méthane, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau.



Si le courant gazeux est rapide, la dissociation de CO ne peut se produire. La réaction donne alors un mélange de méthane et de vapeur d'eau, avec de l'oxyde de carbone en excès



Les rendements atteignent 96%. Dans tous les cas on obtient un peu d'anhydride carbonique dû à l'oxydation du méthane par la vapeur d'eau, ainsi que l'a montré Lang.

Lorsque le mélange est composé de 1 volume de CO et 3 volumes de H, le rendement en méthane est presque théorique, si le courant est suffisamment rapide.

### B. Réduction de l'anhydride carbonique.

Les essais ont été faits avec le mélange théorique des gaz dans le but de produire du méthane et avec un catalyseur contenant 5% de rhodium. Les rendements sont mauvais et atteignent tout au plus 20-25%.

*C. Réduction du bioxyde d'azote.*

Un mélange gazeux formé de 2 volumes de NO et 5 volumes de H dirigé à 320° sur de l'amiante rhodiée, dont la teneur a varié entre 5 et 0,5%, porte le catalyseur à l'incandescence et se transforme quantitativement en ammoniacque. Au-dessous de 0,5% de catalyseur, la réaction est incomplète et l'on obtient un mélange d'ammoniacque et de nitrite et nitrate d'ammonium.

*D. Réduction du protoxyde d'azote.*

Le mélange gazeux employé est de 1 volume de N<sub>2</sub>O pour 4 volumes d'H<sub>2</sub>O. Le catalyseur est le même. Contrairement à ce qui se passe pour le bioxyde d'azote, on n'obtient ici que de l'eau et de l'azote et pas trace d'ammoniacque.

*Mécanisme des réactions.*

Avant d'aborder cette question, nous allons dire quelques mots de l'absorption de l'hydrogène par le platine et le rhodium.

Le platine métallique n'absorbe pas l'hydrogène à froid; par contre la mousse absorbe 50 volumes de ce gaz et le noir 114 volumes. Berthelot a trouvé que l'absorption de ces 114 volumes donnent deux hydrures successifs; le premier est destructible au rouge, tandis que le second, plus riche en H, s'oxyde déjà à froid; à chaud, il s'oxyde avec incandescence.

La mousse de rhodium ne fixe pas d'hydrogène, le noir absorbe ce gaz à froid en donnant un hydrure oxydable à la température ordinaire. Gutbier et Maisch ont montré que le noir de rhodium existe sous 3 formes, l'une d'elles absorbe 206 volumes d'hydrogène à 0° et 80 volumes à 200°; les deux autres formes fixent un peu moins de ce gaz; sous l'action de la température, les hydrures de platine et de rhodium se dissocient.

La preuve permettant de montrer que nous avons affaire à des hydrures et non à une occlusion d'hydrogène serait beaucoup trop longue à donner et nous laissons à chacun le droit de considérer que nous sommes en présence d'hydrures ou d'un métal hydrogéné, ce qui ne change rien au mécanisme que nous allons exposer.

De l'oxyde de carbone passant, à une température conve-

nable, sur du noir de rhodium préalablement hydrogéné se transforme en méthane; il se forme, en outre, de la vapeur d'eau et du rhodium, capable d'être hydrogéné à nouveau. De même, du bioxyde d'azote réagit avec le rhodium hydrogéné en donnant de l'ammoniaque, de la vapeur d'eau et du métal; le protoxyde d'azote, lui, donne *uniquement* de l'azote et de l'eau.

Il ressort clairement de ces expériences que c'est par l'intermédiaire des hydrures (ou des métaux hydrogénés) que les métaux du groupe du platine agissent comme agents catalytiques réducteurs.

Le fait que le protoxyde d'azote ne donne que de l'azote libre, alors que le bioxyde donne de l'ammoniaque, jette un jour très particulier sur les conditions dans lesquelles l'azote peut s'unir facilement à l'hydrogène. Dans la destruction de la molécule  $N_2O$ , l'azote, mis en liberté, se trouve d'emblée à l'état de  $N_2$ , autrement dit, à l'état moléculaire; or, chacun sait que l'azote à cet état ne réagit pas, dans les conditions de nos expériences, avec l'hydrogène.

Au contraire, dans la destruction de la molécule de  $NO$ , l'azote est libéré à l'état atomique, ce qui permet sa combinaison avec l'hydrogène. Les nombreuses publications de M. le professeur Briner, relatives à la fixation de l'azote par l'arc électrique, tendent, elles aussi, à montrer que, seul, l'azote atomique est doué d'un pouvoir de combinaison pour l'oxygène ou l'hydrogène.

En terminant, disons quelques mots de l'oxydation de l'ammoniaque. Le fait que la température du rendement maximum en présence du platine est de  $530^\circ$ , alors que dans le cas de l'oxydation de l'anhydride sulfureux cette température est de  $400^\circ$ , nous a amené à concevoir un autre mécanisme. Des expériences nombreuses nous ont prouvé que, dans ce cas encore, le platine et le rhodium agissent comme métaux hydrogénables ou plus exactement comme métaux de deshydrogénation. Nous renvoyons à notre prochain article des *Helvetica Chimica Acta* pour l'exposé détaillé de cette oxydation et nous nous bornerons à indiquer que de l'ammoniaque passant sur du noir de platine ou de rhodium réagit avec ces métaux en donnant des hydrures, tandis que l'azote qui, ici aussi, se trouve à l'état atomique,

se transforme, au contact de l'oxygène du mélange gazeux, en oxyde azotique. Les hydrures sont oxydés au fur et à mesure de leur formation en donnant de l'eau et du métal; c'est à cette dernière réaction qu'est due, ainsi qu'il est facile de le vérifier expérimentalement, l'incandescence continue de la masse de contact.

Cet exposé montre, en outre, d'une façon très claire, pourquoi les résultats que nous obtenons avec les noirs de platine et de rhodium ne concordent pas toujours avec ceux obtenus au moyen des métaux purs et compacts.

*Genève, Laboratoire de Chimie analytique.*

E. BRINER, H. BIEDERMANN et A. ROTHEN. — *Compressibilité et décomposition de l'oxyde d'azote.*

La connaissance des compressibilités des gaz est intéressante par elle-même, mais elle emprunte un intérêt particulier lorsqu'il s'agit de l'oxyde d'azote, gaz qui présente plusieurs singularités. Les chimistes le considèrent généralement comme non saturé, c'est-à-dire comportant des valences libres. C'est ce caractère spécial qui a amené certains auteurs à supposer que l'oxyde d'azote pouvait être polymérisé. Mais les déterminations de la densité de ce gaz, faites par Ph. A. Guye et Davila à 0°, par Dacomo et V. Meyer et par Adventowsky aux basses températures, ont démontré que ses molécules répondaient à la formule NO. Restait encore comme dernière éventualité une polymérisation trop faible pour être décelée à la pression ordinaire. Il convenait donc d'étudier ce gaz à des pressions aussi élevées que possible, car sa polymérisation présumée en (NO)<sub>2</sub>, doit, selon la loi d'action des masses, augmenter à peu près proportionnellement à la compression.

La compressibilité de l'oxyde d'azote a été mesurée par les procédés usuels dans l'intervalle de température de +9 à -80° et dans les limites de pression de 20 à +160 atm. Si l'on compare les isothermes tracées sur les valeurs ainsi trouvées aux isothermes correspondantes des gaz normaux tels que l'acide carbonique, l'éthylène et l'air, on constate que l'oxyde d'azote est, à