

Die im Bombenrohr ausgeführten Versuche wurden fortlaufend mit B 1, B 2 . . . , diejenigen im Glasautoklav mit G 1, G 2 . . . bezeichnet. Die Öffnung der Druckgefäße erfolgte jeweils wiederum bei Temperaturen unter $-14,5^{\circ}$. Die Polymerisate halten hartnäckig Lösungsmittelreste zurück; sie dürfen jedoch nicht bei erhöhter Temperatur getrocknet werden, da Polyvinylchlorid temperaturempfindlich ist. Die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz erfordert 4—10 Tage ununterbrochener Hochvakuumbehandlung (0,01—0,1 mm) bei Zimmertemperatur.

Nähere Angaben über diese Versuche sowie über diejenigen, welche die Wirkung der Inhibitoren betreffen, finden sich in der Diss. *Zollinger*, ETH. 1945.

Zusammenfassung

1. Zur Lösungspolymerisation von Vinylchlorid mit Peroxydkatalysatoren eignen sich besonders jene Lösungsmittel, welche das Polymere praktisch überhaupt nicht lösen.

2. Durch Wasserzusatz zum Dispersionsmittel werden Produkte mit höherem Polymerisationsgrad erhalten.

3. Polymerisationsgrad und Lösungsmittelmenge stehen im umgekehrten Verhältnis zueinander.

4. Ein hoher Polymerisationsgrad lässt sich ausserdem durch Anwendung tiefer Reaktionstemperaturen ($35-40^{\circ}$) und mit Acetyl-benzoyl-peroxyd als Katalysator erzielen.

5. Jod, sowie mehrere aliphatische, aromatische und heterocyclische Amine hemmen die Polymerisation in verschieden starkem Masse. Brom wirkt kaum auf den Polymerisationsvorgang ein, es wird an das Monomere angelagert.

Organisch-technisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

155. Observations sur la photolyse de l'oxyde diazotique¹⁾ (protoxyde d'azote) à l'état comprimé

par E. Briner et H. Karbassi.

(1er IX 45)

Dans de précédentes publications²⁾, nous avons étudié, en nous servant d'un appareillage approprié, l'action des radiations ultraviolettes sur l'oxygène, plus ou moins comprimé, en vue de la production de l'ozone. Il a été constaté dans les essais que, contrairement à ce que l'on avait cru, la compression de l'oxygène n'était pas favorable à la formation d'ozone. Voulant nous rendre compte si cet effet présentait une certaine généralité, nous avons soumis, dans des conditions expérimentales semblables, le gaz oxyde diazotique (protoxyde d'azote) à la photolyse.

Celle-ci a fait l'objet de quelques travaux de la part d'auteurs, notamment *J. Y. Macdonald*³⁾ et *Noyes*⁴⁾, qui ont opéré à des pressions inférieures à la pression atmosphérique.

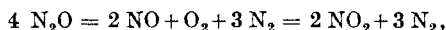
¹⁾ Pour la nomenclature comparer *Helv.* **23**, 1014 (1940).

²⁾ *Helv.* **28**, 496 et 1014 (1945).

³⁾ *Soc.* **1928**, 1.

⁴⁾ *J. Chem. Physics* **5**, 807 (1937).

Macdonald a utilisé, comme source de radiations ultraviolettes, soit la lampe à vapeur de mercure, soit l'étincelle condensée entre électrodes d'aluminium. Les produits de décomposition trouvés répondent à l'équation :



avec cependant un petit excès d'oxygène sur ces quantités. Cette équation justifierait approximativement la valeur 3,9 calculée pour le rendement quantique. Quant aux radiations actives, l'arrêt de la décomposition constaté lorsqu'une lame de gélatine est interposée démontre qu'elles doivent avoir des longueurs d'onde inférieures à 2000 Å.

Noyes, qui s'est servi aussi de l'étincelle de l'aluminium, conclut à l'intervention, comme processus primaire, de la décomposition selon $\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{O}$, mais avec possibilité du processus $\text{N}_2\text{O} = \text{NO} + \text{N}$.

Au sujet de l'influence de la pression, nous relevons, dans le tableau des résultats des essais de *Macdonald*, que le gaz étant soumis aux radiations pendant 10 minutes à des pressions initiales variant de 21 à 607 mm. Hg, les quantités de N_2O décomposées (mesurées en mm. de pression) commencent par augmenter, pour passer par un maximum (8,3 mm.) à la pression initiale de 553 mm.

Il y a lieu de relever ici, à titre de comparaison, comme l'a fait aussi *Macdonald*, les caractéristiques de la décomposition thermique de N_2O au-dessus de 500°. La plupart des auteurs qui l'ont étudiée ont envisagé surtout la décomposition selon l'équation $2 \text{ N}_2\text{O} = 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$. Ainsi, *Hunter*¹⁾ a constaté que la décomposition correspondait bien à ce processus bimoléculaire. Cet expérimentateur, de même que *Hinshelwood* et *Burk*²⁾, ont cependant noté la production de faibles proportions d'oxydes supérieurs qui sont formés à partir de NO. De fait dans un travail effectuée dans ce laboratoire³⁾, il a été reconnu que les proportions d'oxyde d'azote formé pouvaient être relativement fortes puisque, en augmentant la température, elle correspondent, dans les conditions des expériences, à plus de 20% de N_2O détruit à 1300° pour diminuer ensuite rapidement aux températures supérieures.

Dans nos expériences, nous nous sommes servis de la lampe à vapeur de mercure et avons opéré dans des conditions qui seront exposées plus loin, dans la partie expérimentale. Il convient cependant de noter ici que les quantités de N_2O décomposées étant relativement faibles, on a eu recours, pour les mesurer, à une méthode très sensible et suffisamment exacte: le procédé de dosage colorimétrique de l'ion NO_2' par le réactif de *Gries-Ilosvay*. Mais cette méthode ne peut fournir des indications sur les quantités de NO produites que si celles-ci se trouvent en présence d'assez d'oxygène pour donner lieu à leur absorption, dans une solution alcaline, sous forme de nitrite ou d'un mélange de nitrite et de nitrate. Le procédé nous a conduits cependant aux données nécessaires pour nous fixer sur le caractère de la décomposition de l'oxyde diazotique et sur l'effet qu'il éprouve du fait de la compression. C'est ainsi que les quantités d'oxyde d'azote obtenues attestent la présence, dans les produits de la photolyse, de l'oxyde d'azote et de l'oxygène. Cette constatation est donc en faveur d'une décomposition du protoxyde d'azote simultanément en azote et oxygène et en oxyde d'azote et azote.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **53**, 441 (1895).

²⁾ Proc. Roy. Soc. [A] **105**, 284 (1924).

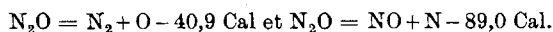
³⁾ *Briner, Meiner et Rothen*, J. Chim. phys., **23**, 608 (1926) et Helv. **9**, 409 (1926).

En ce qui concerne l'effet de la compression, les résultats trouvés sont semblables à ceux qui ont été enregistrés dans le cas de la production photochimique de l'ozone: dans l'intervalle de pression exploré (5 à 40 atm.), les quantités de N_2O décomposées, après des durées d'éclairement égales et mesurées comme on vient de l'indiquer, diminuent notablement avec l'accroissement de la pression. Il semble donc que, d'une façon générale, de trop fortes compressions des gaz ne sont pas favorables à leur transformation photochimique.

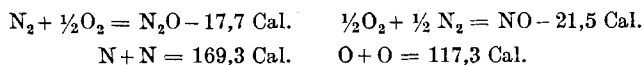
D'autre part — et c'est un résultat que nous avons également observé dans le cas de la production de l'ozone — l'interposition d'un filtre, arrêtant les radiations de longueurs d'onde inférieures à 2200 Å, annule pratiquement l'effet photochimique. Relevons ici que, dans ces régions du spectre, l'absorption de la lumière par le protoxyde d'azote comporte¹⁾ précisément, à la pression ordinaire, des bandes continues. En nous référant aussi aux résultats enregistrés par *Macdonald*, nous sommes amenés à attribuer l'effet photochimique aux deux raies de l'arc au mercure 1942 et 1849 Å, qui sont particulièrement intenses.

Quant au mécanisme de la photolyse, il a fait l'objet de discussions dans les mémoires précités²⁾. Les remarques suivantes préciseront cependant quelques points d'un problème, qui demande encore d'autres études pour être complètement élucidé.

D'après les résultats expérimentaux, il paraît vraisemblable que les deux processus chimiques primaires déclenchés simultanément par les radiations sont, avec leur tonalité énergétique:



Ces tonalités thermiques ont été calculées à partir des données énergétiques suivantes:



Les radiations actives devant avoir des longueurs d'onde inférieures à 2000 Å, le quantum d'énergie qui leur correspond, rapporté à une molécule-gramme, est $E = 142,4 \text{ Cal.}$; il est calculé par la relation $E = 284\,800/\lambda$ (E en Cal. et λ en Å) déduite du principe d'équivalence photochimique d'*Einstein*.

Les processus photochimiques primaires doivent donc être plus endoénergétiques que ceux indiqués plus haut. Il faut alors admettre que les produits de ces réactions se trouvent à l'état activé, comme c'est le cas dans la dissociation photochimique des molécules d'iode

¹⁾ Voir à ce sujet notamment *Wulf et Melwin*, *Phys. Rev.* **39**, 180 (1932); *Manning et Noyes*, *Am. Soc.* **54**, 3907 (1932).

²⁾ *Macdonald*, loc. cit.; *Noyes*, loc. cit.

ou de brome, où l'un des deux atomes ressort activé de la dissociation. Notons même que, dans le premier des deux processus ci-dessus il ne serait pas suffisant que l'atome O soit à l'état actif (1D) souvent pris en considération¹⁾ car, l'énergie correspondant à cette activation étant de 45,7 Cal., on obtient un total de 86,6 Cal., bien inférieur encore à la valeur requise (égale ou supérieure à 142,4). Les deux particules issues du processus doivent être donc à l'état activé; ou, si une seule des deux l'est, il s'agira alors d'un état d'activation supérieur. Mais en se basant toujours sur le fait expérimental que les radiations actives ont des longueurs d'onde inférieures à 2000 Å, il faut admettre que l'action photochimique qui est à l'origine des processus chimiques, c'est-à-dire l'absorption, par la molécule N_2O , d'un quantum d'énergie $E \geq 142,4$ Cal. (rapporté à la molécule/gramme), doit la porter à un niveau d'activation particulièrement élevé. Dès lors, l'effet défavorable exercé par une trop forte compression du gaz sur les transformations photochimiques dont il est le siège s'expliquerait par des processus de désactivation par choc; ces processus sont, en effet comme on le sait, favorisés jusqu'à un certain point par les accroissements de concentration²⁾, résultant dans le cas des gaz de l'élévation de pression.

Comme dans la production photochimique de l'ozone — et c'est ce que montrent bien, dans l'un et l'autre cas, les courbes représentant (voir les figures) les concentrations des produits formés (NO ou O_3) en fonction des durées d'éclairement — les concentrations atteignent des limites réalisées lorsque la lumière détruit autant de molécules de NO (ou de O_3) qu'elle n'en forme. La décomposition de NO donne en effet surtout de l'azote et un peu de N_2O ³⁾.

Il faut relever enfin que, dans les deux cas, les concentrations limites des produits formés sont plus faibles et atteintes après des durées d'éclairement plus courtes aux fortes pressions qu'aux faibles pressions; ceci s'interprète aussi par une diminution, avec la pression croissante, de la vitesse de production de l'un et l'autre corps telle que cette diminution résulte de l'influence des chocs désactivants envisagés plus haut.

¹⁾ Plusieurs auteurs (voir sur ce sujet *Briner et Karbassi*, *Helv.* **28**, 496 (1945)) le font intervenir pour expliquer la production photochimique de O_3 .

²⁾ On peut rapprocher cette constatation de l'optimum de concentration observé dans les phénomènes de fluorescence et que l'on explique aussi par l'intervention des processus de désactivation.

³⁾ *Macdonald*, loc. cit. Il faut rappeler à ce sujet que la décomposition thermique de NO aux hautes pressions — elle est rapide déjà à la température ordinaire si la pression est suffisamment élevée, supérieure à 300 atm. — donne aussi de l'oxyde diazotique (*Briner et Boubnoff*, *J. Chim. phys.* **11**, 592 (1913)) alors que, à la pression ordinaire, il ne se forme pas de N_2O (*Briner, Meiner et Rothen*, loc. cit.).

Partie expérimentale.

Le dispositif expérimental est celui qui a été décrit dans un mémoire précédent¹⁾.

Le tube de silice transparente ayant servi de chambre de réaction a les dimensions suivantes: longueur 15 cm., diamètre intérieur 0,6 cm., diamètre extérieur 1 cm.

La longueur éclairée par la lampe à vapeur de mercure étant de 12,5 cm., le volume éclairé v est égal à 3,53 cm³. Le gaz circule dans la chambre à la pression p (en atm.) et le volume du ballon dans lequel le gaz est recueilli à la pression atmosphérique étant V (5000 cm³), la durée de remplissage du ballon étant Θ en minutes, on en déduit la durée T en minutes, pendant laquelle le gaz a été soumis aux radiations, par la formule:

$$T = \frac{3,53 p \Theta}{v}$$

L'oxyde biazotique utilisé est le produit préparé pour les anesthésies; il a donc été spécialement bien purifié. Il est extrait d'un tube²⁾ qui le renferme à l'état liquide, pour le remplissage d'un petit cylindre, d'où il parvient dans la chambre à réaction, à la pression p . Comme on l'a dit plus haut, le mode d'analyse employé consiste à déterminer les quantités d'oxyde d'azote formée donnant du nitrite de sodium par réaction avec l'oxygène et contact avec une solution de soude caustique. Le dosage se fait par le procédé colorimétrique de *Gries-Ilosvay*³⁾.

Il faut relever que la présence de nitrite est en accord avec la production par la photolyse d'oxyde d'azote, d'oxygène et d'azote, selon les processus indiqués plus haut. Il y a lieu cependant de remarquer que, si l'oxygène est en excès sur les proportions $\text{NO} - \frac{1}{2} \text{O}_2$ et si la durée pendant laquelle les deux gaz sont en présence est suffisamment longue, NO sera entièrement à l'état peroxydé et la réaction avec la soude caustique donnera une molécule de nitrate et une molécule de nitrite. C'est le cas réalisé dans nos opérations après la durée de contact de 24 heures. En effet, une addition d'oxygène au système n'a pas modifié les quantités d'oxyde d'azote trouvées. Dès lors, nous avons été amenés à doubler les quantités d'oxyde d'azote correspondant au nitrite trouvé.

Si l'oxygène est en quantité insuffisante, ou si la durée de contact avec l'oxyde d'azote n'est pas assez longue, on pourra trouver davantage de nitrite pour une même quantité de NO , car il y aura moins de nitrate formé. C'est ce que nous avons constaté dans des essais où la durée de contact n'avait été que d'une demi-heure.

Du fait de ces réactions, les quantités de nitrite trouvées et les concentrations de NO formé qui en sont déduites, ne sont pas exactes en valeurs absolues; mais leurs valeurs relatives sont suffisantes pour fournir, ainsi qu'on l'a relevé plus haut, les indications désirées quant à l'allure de la photolyse de N_2O et à l'influence exercée sur elle par la compression du gaz.

Les résultats de nos essais sont condensés dans le tableau I, dans lequel les abréviations ont les significations suivantes:

N° , numéro d'ordre de l'essai;

p , pression en atmosphères;

Θ , durée en minutes de l'essai;

T , durée pendant laquelle le gaz a été soumis aux radiations; elle a été calculée par la formule indiquée plus haut;

V , volume du gaz recueilli à la fin de l'essai dans le ballon collecteur; ce volume est constant, égal à 5000 cm³;

¹⁾ *Briner et Karbassi*, *Helv.* **28**, 496 (1945); voir aussi, pour plus de détails, la thèse de *H. Karbassi*, Genève, 1944.

²⁾ Ce tube a été mis obligeamment à notre disposition par la *Société Carba*, à Berne-Liebefeld, que nous tenons à remercier ici.

³⁾ Il est indiqué dans le *Traité de chimie analytique de Treadwell*, traduction française, 1932, **2**, 321; un exposé détaillé est donné aussi dans la thèse de *H. Karbassi* déjà signalée.

n, nombre de cm³ d'une solution de nitrite de sodium; 0,01816 gr./litre correspondant à la quantité de ce corps formée par réaction entre le gaz après qu'il a été soumis aux radiations avec la solution de soude caustique; pour tous ces essais la durée de contact entre le gaz et la solution a été de 24 h.;

C, concentration volumétrique de l'oxyde d'azote évaluée d'après le nitrite trouvé, ainsi qu'il a été indiqué plus haut; la concentration volumétrique en % s'obtiendrait naturellement en multipliant C par 100.

La température du tube soumis aux radiations est un peu plus élevée que la température ordinaire du fait de la chaleur dégagée par la lampe à vapeur de mercure. Cette température est de 30° environ.

Tableau I.

N°	p	Θ	T	n	C × 10 ²
1	40	414	11,7	600	14,1
2	40	170	4,8	360	8,5
3	40	94	2,66	300	5,6
4	40	52	1,47	128,6	3,0
5	20	410	5,8	940	22
6	20	213	3	555	13
7	20	114	1,61	250	5,8
8	20	74	1,04	175	4,1
9	10	122	0,86	266,6	6,3
10	5	282	1,0	667	15,6
11	40	—	0	0,1	—

L'essai à blanc (n° 11), c'est-à-dire sans éclaircissement, donne une valeur de n très faible par rapport à celle enregistrée lorsque le gaz est soumis aux radiations; cette valeur est de l'ordre des erreurs de dosage par la méthode employée.

Ce tableau fait apparaître les particularités de l'action exercée par la compression, soit: 1° la diminution, avec l'élévation de pression et après des durées d'éclaircissement égales, des quantités de N₂O décomposées, mesurées par les quantités de NO formées; 2° la tendance à la limitation des concentrations de NO produites par la photolyse lorsque la durée d'éclaircissement s'accroît. Ces caractères se manifestent d'une façon plus visible dans le graphique de la figure 1, où l'on a porté en abscisse les durées en minutes et en ordonnée les concentrations de l'oxyde d'azote; la courbe A se rapporte à la pression 40 atm. et la courbe B à la pression 20 atm. (voir page 1210).

D'après ces courbes, la limite de réaction correspond à des concentrations plus faibles de NO, atteintes après des durées plus courtes à 40 atm. qu'à 20 atm.

Le tableau II met en évidence l'effet exercé par l'interposition du filtre VG8¹⁾, qui supprime les radiations de longueur d'onde inférieures à 2200 Å.

Tableau II.

N°	p	Θ	T	n	C	Observations
12	40	91	2,5	0,30	7 × 10 ⁻⁷	avec filtration
13	40	87	2,5	233	5,6 × 10 ⁻⁴	sans filtration

¹⁾ Fourni par *Schott & Gen.*, Iéna.

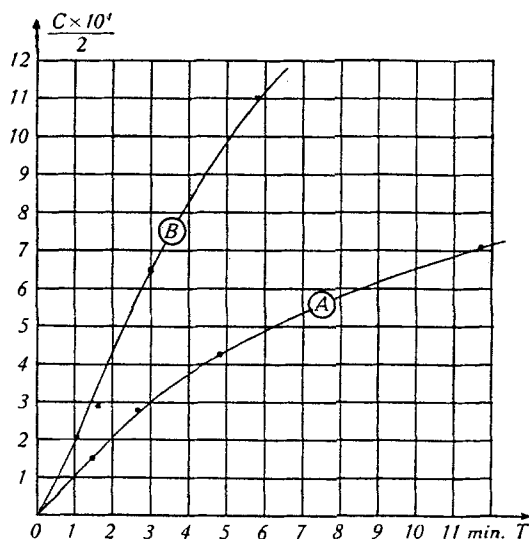


Fig. 1.

Ainsi les radiations actives sont celles dont la longueur d'onde est inférieure à 2200 Å. On peut conclure de ces résultats et de ceux trouvés par *Macdonald* dans ses essais avec filtration que les deux raies de la lampe à mercure qui sont responsables de la photolyse de N_2O sont les raies 1942 et 1849 Å, particulièrement intenses.

RÉSUMÉ.

En nous servant de la lampe à vapeur de mercure comme source de rayons ultraviolets, nous avons étudié la photolyse de l'oxyde diazotique (protoxyde d'azote) comprimé à des pressions allant de 5 à 40 atm.

Comme pour la production de l'ozone par action des radiations ultraviolettes sur l'oxygène comprimé, on a constaté qu'à durée égale d'éclairage, les quantités de substance transformées diminuent avec la pression croissante, que la réaction est limitée et que la limite est abaissée par l'élévation de la pression. L'interposition d'un filtre a montré que la photolyse est due à des radiations de longueurs d'onde inférieures à 2200 Å. Tenant compte des observations faites par un autre auteur¹⁾, on peut conclure que les radiations actives de la lampe à vapeur de mercure sont celles qui correspondent aux longueurs d'onde 1942 et 1849 Å.

Le quantum d'énergie — rapporté à une molécule/gramme — correspondant à la région active du spectre étant de $E = 142,4$ Cal., on est conduit à admettre que les deux réactions simultanées provoquées par la lumière (décomposition en azote et en oxygène et décomposition en oxyde d'azote et azote) doivent fournir des produits à l'état actif.

¹⁾ *Macdonald*, loc. cit.

Les particularités de l'action de la pression peuvent s'interpréter par des processus de désactivation des molécules d'oxyde diazotique portées à des niveaux d'activation supérieurs par l'action des radiations ultraviolettes.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, Août 1945.

156. Beitrag zum Problem der Decarboxylierung

1. Mitteilung

von H. Schenkel und A. Klein.

(3. IX. 45.)

Einleitung.

Das Thema der Decarboxylierung hat schon mannigfache Bearbeitung erfahren. Die zahlreichen Beobachtungen des präparativen Chemikers über die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Carbonsäuren wurden von den verschiedensten Gesichtspunkten aus genauer untersucht.

Ausgehend von der klassischen Lehre über den Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Molekeln wurden substituierte Benzoe- und Naphtoesäuren auf ihre Fähigkeit zu decarboxylieren untersucht¹⁾²⁾³⁾.

Die Tautomerielehre gab Anlass zu der Frage, ob bei den leicht zersetzlichen Ketosäuren die Decarboxylierung mit der Enolisierung zusammenhänge⁴⁻⁷⁾.

Auf dem Gebiete der physikalischen Chemie hat die Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu vergleichenden Untersuchungen geführt über die CO₂-Abspaltung von undissoziierter Säure und Säureanion. Speziell wurde dazu die p_H-Abhängigkeit der Decarboxylierungsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen untersucht⁵⁾⁶⁾⁸⁻¹⁶⁾.

¹⁾ M. P. Cazeneuve, Bl. [3] 7, 550 (1892).

²⁾ M. P. Cazeneuve, Bl. [3] 15, 72 (1896).

³⁾ F. v. Hemmelmayr, M. 34, 365 (1913).

⁴⁾ J. Bredt, Ann. Acad. sci. Fenn. [A] 29, No. 2 (1927).

⁵⁾ K. J. Pedersen, Am. Soc. 51, 2089 (1929).

⁶⁾ K. J. Pedersen, Am. Soc. 58, 240 (1936).

⁷⁾ N. O. Engfeld, Diss. Stockholm 1920.

⁸⁾ H. v. Euler und A. Ölander, Z. anorg. Ch. 147, 295 (1925).

⁹⁾ K. J. Pedersen, Trans. Faraday Soc. 23, 316 (1927).

¹⁰⁾ J. F. Heuberger, Svensk. kem. Tidskr. 38, 364 (1927); Diss. Upsala 1928.

¹¹⁾ K. J. Pedersen, Am. Soc. 53, 18 (1931).

¹²⁾ K. J. Pedersen, J. Phys. Chem. 38, 559 (1934).

¹³⁾ J. Muus, J. Phys. Chem. 39, 343 (1935).

¹⁴⁾ A. Locke, Am. Soc. 46, 1246 (1924).

¹⁵⁾ E. M. P. Widmark, Acta med. Skand. 53, 393 (1920).

¹⁶⁾ F. v. Hemmelmayr, Sber. Akad. Wien [IIb] 124, 13 (1915).