



### *Hommage au Professeur E. BRINER*

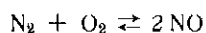
*Le 10 février 1949, le professeur E. BRINER fêtait son soixante-dixième anniversaire. Nous sommes heureux de pouvoir lui présenter aujourd'hui nos vives félicitations. Enseignant depuis trente années la chimie technique, puis la chimie théorique et l'électrochimie, à l'Université de Genève, il est parmi les professeurs suisses l'un de ceux qui ont le plus contribué au développement pris par l'étude de la chimie dans nos Hautes Ecoles. Deux de ses collaborateurs diront les principaux domaines de ses recherches et les nombreuses charges qui lui ont été confiées. Rappelons cependant que par ses relations avec l'industrie, comme ancien Président de la Société Suisse de Chimie, comme Président du Conseil de la Chimie suisse, le professeur BRINER a rendu de grands services soit en Suisse, soit dans les relations avec l'étranger.*

*Nos meilleurs vœux vont au jubilaire avec tous les souhaits que nous formons pour la suite de ses travaux.*

## Les travaux d'E. Briner

Les travaux d'E. BRINER touchent à des domaines variés : cinétique et statique chimiques, électrolyse, action chimique des différents genres de décharges électriques, photochimie, spectrochimie, catalyse, ozonides et oxydations . . . ; nous n'en donnerons qu'un aperçu.

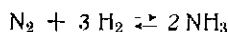
Elève et collaborateur de PH. A. GUYE dont on connaît les belles recherches sur la détermination des poids atomiques par la mesure des densités de gaz et sur la fixation de l'azote par le procédé à l'arc, E. BRINER se sert dans ses investigations des méthodes physico-chimiques et confronte les résultats de ses expériences avec les données que fournissent la mécanique et la thermodynamique chimiques. Il utilise les élégantes techniques de manipulation des gaz, mises au point sous la direction de PH. A. GUYE, et communique à ses élèves et collaborateurs l'enthousiasme et la patience nécessaires pour vaincre les difficultés. Il s'intéresse à la cinétique des réactions génératrices de l'oxyde d'azote dans l'arc et montre que le mécanisme de formation de ce corps ne peut être représenté uniquement par la réaction endothermique:



proposée par NERNST. En effet, aux hautes températures de l'arc, il doit se produire des atomes d'oxygène et d'azote libres par dissociation de ces éléments; ces atomes peuvent se combiner dans les parties relativement froides de la décharge selon une réaction exothermique:



Toute une série d'expériences montre qu'il en est bien ainsi. En particulier, en dépression, le meilleur rendement énergétique en azote fixé s'obtient pour un mélange surazoté, ce que ne laisse pas prévoir l'équation stœchiométrique de NERNST. D'autre part, si l'on envisage une synthèse purement thermique de l'ammoniac à partir de ses éléments à l'état moléculaire:

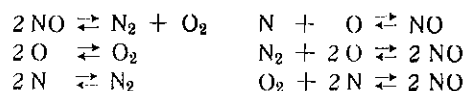


les lois des équilibres chimiques indiquent que cette synthèse ne peut s'accomplir pratiquement aux températures élevées de l'arc. Or l'expérience montre que sous l'action de l'arc, il se produit des quantités appréciables d'ammoniac et que le rendement énergétique en azote fixé croît en dépression avec l'emploi d'un mélange surazoté.

Mettant à profit les progrès de la thermodynamique chimique et ayant déterminé à 1600° avec une précision supérieure à celle des travaux de JELLINEK la constante d'équilibre de la formation de l'oxyde d'azote

$$K = \frac{p^2(\text{NO})}{p(\text{O}_2) \cdot p(\text{N}_2)}$$

E. BRINER calcule la concentration de cet oxyde que l'on peut atteindre à différentes températures en admettant dans l'arc l'existence de plusieurs équilibres simultanés:

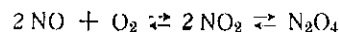


Contrairement aux prévisions de NERNST, cette concentration d'équilibre passe par un maximum à 3750—4000°.

Au nombre des particules existant dans l'arc électrique et dont on ne peut en toute rigueur négliger l'influence dans l'étude des actions chimiques exercées par les décharges se trouvent des ions et des électrons. E. BRINER s'intéresse à cet aspect de la question et entreprend une série de recherches portant sur la nature des électrodes dont le pouvoir émissif électronique peut être augmenté (emploi de recouvrements d'oxydes alcalino-terreux ou d'alliages cuivre-lithium) et sur la fréquence du courant alimentant l'arc. A des fréquences élevées (10<sup>6</sup> cycles/sec.), ce dernier peut être stabilisé dans des conditions impliquant une faible intensité et une faible tension aux bornes, ce qui correspond à une énergie moindre et à une température moyenne moins élevée que dans l'arc à 50 cycles/sec. Dans les fours de laboratoire, la concentration d'oxyde d'azote n'étant point diminuée, le rendement énergétique est augmenté et cette augmentation peut être attribuée entre autres aux actions électroniques. Ces essais ont nécessité la mise au point de méthodes de mesure des puissances électriques à haute fréquence, ce qui est délicat; le meilleur procédé et le plus sûr est celui qui fait appel à la calorimétrie. Les oscillogrammes des décharges donnent d'utiles indications et sont également étudiés.

Ces recherches ont été étendues à d'autres systèmes gazeux: hydrocarbures et azote en vue de la synthèse de l'acide cyanhydrique; hydrocarbures seuls ou additionnés d'hydrogène pour l'obtention de l'acétylène. Quelques déterminations de la nature des particules pouvant exister dans la décharge ont été faites à l'aide de procédés spectrographiques.

Un problème étroitement rattaché au précédent est celui de la peroxydation de l'oxyde d'azote:



Cette réaction, dont il est intéressant de connaître la constante de vitesse pour le calcul du volume des chambres d'oxydation dans l'industrie, présente la curieuse particularité d'être accélérée par l'abaissement de température. E. BRINER, avec différents collaborateurs, établit qu'en présence d'un excès d'oxy-

gène cette réaction est pratiquement du deuxième ordre et que sa constante de vitesse est environ 60 fois plus grande à la température de l'air liquide qu'à la température ordinaire. Pour expliquer ce comportement anormal, certains auteurs ont admis une dimérisation du NO en  $(NO)_2$  d'autant plus marquée que la température est plus basse, suivie d'une oxydation. Des recherches sur la compressibilité de l'oxyde d'azote n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence de formes polymères. En revanche elles ont montré qu'à des pressions élevées (700 atm.) ce corps subit une décomposition spontanée. Cette dernière constatation a été le point de départ d'une série d'essais sur les « faux équilibres ». Citons encore dans les travaux relatifs aux oxydes d'azote, des expériences sur l'eau régale, le chlorure de nitrosyle, la stabilisation de l'acide nitreux, les réactions entre le peroxyde d'azote et différents corps : carbonates et oxydes alcalino-terreux, ozone.

L'ozone a fait l'objet de multiples recherches d'E. BRINER, aussi bien pour sa production par étincelle, effluve, électrolyse, action des radiations ultra-violettes sur l'oxygène que pour son utilisation, principalement dans le domaine de la chimie organique.

Certains auteurs ayant supposé l'existence d'un oxozone ( $O_4$ ) et même de polymères plus élevés, E. BRINER étudie la distillation fractionnée d'ozone liquéfié produit par différents genres d'effluveurs fonctionnant soit avec du courant de basse fréquence, soit avec du courant de haute fréquence; cette étude ne révèle pas l'existence de l'oxozone ou d'autres polymères de l'oxygène relativement stables et confirme les résultats de RIESENFELD concernant la température d'ébullition de l'ozone.

D'autres essais ont porté sur la détermination du rendement énergétique de production de l'ozone dans l'effluveur, en utilisant deux méthodes indépendantes de mesure de l'énergie dépensée, l'une purement électrique, l'autre calorimétrique.

L'électrolyse de solutions aqueuses de divers acides (sulfurique, ortho-phosphorique) donne lieu à un dégagement anodique d'oxygène ozoné. Des recherches entreprises avec des solutions de potasse caustique à basse température montrent qu'il en est de même avec les alcalis. Mais, dans les conditions ordinaires, la plus grande partie de l'ozone est détruite par l'action même de ces alcalis et ne se retrouve plus, ou seulement en faible concentration, dans les gaz anodiques. On doit en conclure que cet ozone prend naissance à l'anode par la décharge d'ions communs à toutes les solutions aqueuses, les anions  $OH'$ . Des essais d'électrolyse à basse température de solutions aqueuses concentrées d'acide fluorhydrique le confirment. Le potentiel de décharge normal de l'ion  $F'$  est de 2,85 volts alors que celui de l'ion  $OH'$  est de 0,40 volt. Il en résulte que ce dernier, même à l'état de grande dilution, se décharge toujours avant

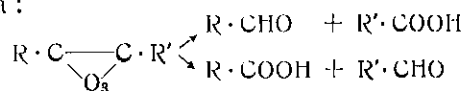
l'ion  $F'$  et que les gaz anodiques renfermeront de l'ozone dilué dans l'oxygène.

Pour analyser ces gaz, E. BRINER et ses collaborateurs ont eu recours à l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet. En effet, en plus de faibles concentrations de gaz fluorhydrique, ces gaz auraient pu contenir du fluor et du fluorure d'oxygène qui libèrent comme l'ozone de l'iode en réagissant sur l'iodure de potassium. Mais l'ozone présente une série de bandes d'absorption caractéristiques dans une région du spectre où ces autres gaz n'en montrent pas d'importantes. Et d'autre part, la liquéfaction du mélange gazeux dégagé à l'anode, refroidi à la température de l'air liquide, fait apparaître la teinte bleue caractéristique de l'ozone liquide.

MOISSAN avait pensé que l'action du fluor sur l'eau donnait naissance à de l'ozone. E. BRINER reprend ces expériences avec l'un de ses élèves. A la température ordinaire, on n'observa pas de formation d'ozone et l'erreur de MOISSAN s'explique par l'existence du fluorure d'oxygène, qui donne les mêmes réactions d'analyse et qui n'était pas connu à son époque. L'étude des spectres d'absorption combinée avec une condensation fractionnée des gaz dégagés a permis comme dans le problème précédent d'effectuer l'analyse. Mais si l'on fait réagir le fluor avec une solution de potasse caustique à la concentration eutectique, ce qui permet de refroidir à la température de  $-55^\circ C$ , on constate la production d'une faible quantité d'ozone (concentration de 1 %).

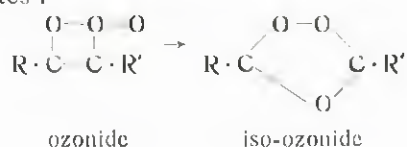
La synthèse photochimique de l'ozone dans l'air ou l'oxygène sous l'influence des radiations ultra-violettes est connue depuis fort longtemps et de nombreux travaux ont été entrepris pour déterminer avec précision les longueurs d'onde actives, ce qui permettrait de déterminer plus exactement le mécanisme de cette réaction. Les résultats obtenus jusqu'à lui étant contradictoires, E. BRINER procède à une série de recherches sur ce sujet; il a déjà établi que seules les radiations d'une longueur d'onde inférieure à 2200 Å entrent en ligne de compte pour cette synthèse.

Les travaux d'E. BRINER sur les ozonides sont nombreux, et grâce à l'emploi d'une méthode d'ozonation vraiment quantitative, ils ont permis de préciser plusieurs points qui avaient échappé à l'attention de HARRIES. La scission des ozonides peut être spontanée et aboutir à une dégradation poussée de ces corps avec dégagement d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou de gaz carbonique et non d'oxygène. En présence d'eau, cette décomposition se fait selon le schéma :



Tous les ozonides renferment de l'oxygène actif caractérisé par sa réaction avec l'iodure de potassium; la constitution proposée par STAUDINGER pour

ces corps est celles qui rend le mieux compte de leurs propriétés :



La méthode d'ozonation quantitative a servi à mettre en évidence l'action qu'exerce l'ozone comme catalyseur d'autoxydation dans l'oxydation des aldéhydes par l'air ou l'oxygène. Ce processus a été découvert presque simultanément par F. G. FISCHER, H. DULL et J. L. VOLZ, et E. BRINER. Ce dernier en collaboration avec plusieurs élèves a étudié systématiquement l'ozonation de divers aldéhydes et précisé quelles étaient les conditions dans lesquelles l'ozone manifestait au maximum ses propriétés de catalyseur d'autoxydation. Ce phénomène peut servir au dosage des faibles quantités d'ozone existant dans l'air atmosphérique et les valeurs ainsi obtenues par E. BRINER avec un appareillage simple concordent sensiblement avec celles que donne la méthode classique de la spectrophotométrie. Elles ont été confirmées en mettant à profit la capacité que possède l'ozone, même à l'état très dilué, d'être absorbé dans le gel de silice refroidi à basse température ( $-70^{\circ}$  à  $-80^{\circ}\text{C}$ ).

A côté des électrolyses destinées à l'étude de la production anodique de l'ozone, E. BRINER s'est intéressé à différents problèmes : électrolyse des chlorures et des azohydrates alcalins, réduction et oxydation électrolytiques de corps organiques. Ces phénomènes sont connus depuis longtemps, mais ils n'ont été que peu étudiés au point de vue des conditions électriques : influence de la densité de courant et de la nature des électrodes sur les sauts de potentiel (anodiques et cathodiques) et les surtensions, relation de ces derniers avec les rendements chimique et du courant.

Nous avons déjà cité quelques travaux basés sur les méthodes spectrochimiques d'absorption ou d'émission mais il faut mentionner encore que le laboratoire du Professeur E. BRINER fut le premier en Suisse à déterminer les spectres de diffusion connus sous le nom d'effet RAMAN. Ce phénomène optique permet de calculer les fréquences de vibration des atomes dans les molécules et son importance est bien connue des chimistes organiciens, en particulier dans le domaine des liaisons multiples et de l'isomérisation

trans. De nombreuses recherches sur les spectres RAMAN, dont un certain nombre sur des composés importants de la chimie des parfums, ont été effectuées dans le laboratoire de chimie théorique de Genève.

Le professeur BRINER est l'un de ces savants dont on met volontiers à contribution les talents personnels et l'inlassable dévouement à l'intérêt général, pour leur confier de nombreuses et souvent délicates fonctions. Ancien Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Genève, ancien Président de la Société suisse de Chimie (1929—1932), il fait partie du Comité de Rédaction des « *Helvetica Chimica Acta* » et de diverses commissions fédérales (Prix Benoit, Bourses suisses de chimie) ou internationales (Président de la Commission des Tables de constantes physico-chimiques). Il préside depuis dix ans le Conseil de la Chimie suisse qui assure une bonne liaison avec les associations étrangères et fut délégué officiel de la Suisse aux Congrès internationaux de chimie de Rome (1938) et de Londres (1948).

Très connu à l'étranger, le professeur BRINER est souvent invité à faire des conférences. Dès le deuxième Congrès Solvay de chimie (1925), il a été appelé à participer aux réunions de cet organisme à Bruxelles. En 1937, il a reçu la médaille Lavoisier décernée par la Société chimique de France, dont il est Membre d'honneur depuis 1946, ainsi que de celle de Belgique. L'Académie des Sciences de Paris (Institut) l'a nommé Membre correspondant étranger (1947). D'autre part les Universités de Bâle, Bruxelles et Paris lui ont conféré le diplôme de docteur *honoris causa*.

Nous ne voudrions pas terminer cet aperçu, incomplet sans doute, des travaux et des titres du professeur BRINER, sans dire en quelques mots la place importante qu'il tient à l'École de chimie de Genève. Directeur durant de longues années des études de chimie, conseiller d'innombrables étudiants, il a toujours montré à leur égard, ainsi qu'envers ses assistants, une très grande bienveillance et un intérêt constant. Pendant la guerre, pour les savants étrangers, depuis plus de quinze ans pour les étudiants genevois, il n'a pas hésité à consacrer un temps précieux à des œuvres d'entraide.

Nous voulons espérer que ces quelques lignes contribueront à exprimer au professeur BRINER la reconnaissance de ses collègues et de ses élèves.

H. PAILLARD  
B. SUSZ