

EXTRAIT DU BULLETIN  
DE LA  
SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES  
DE LIÈGE

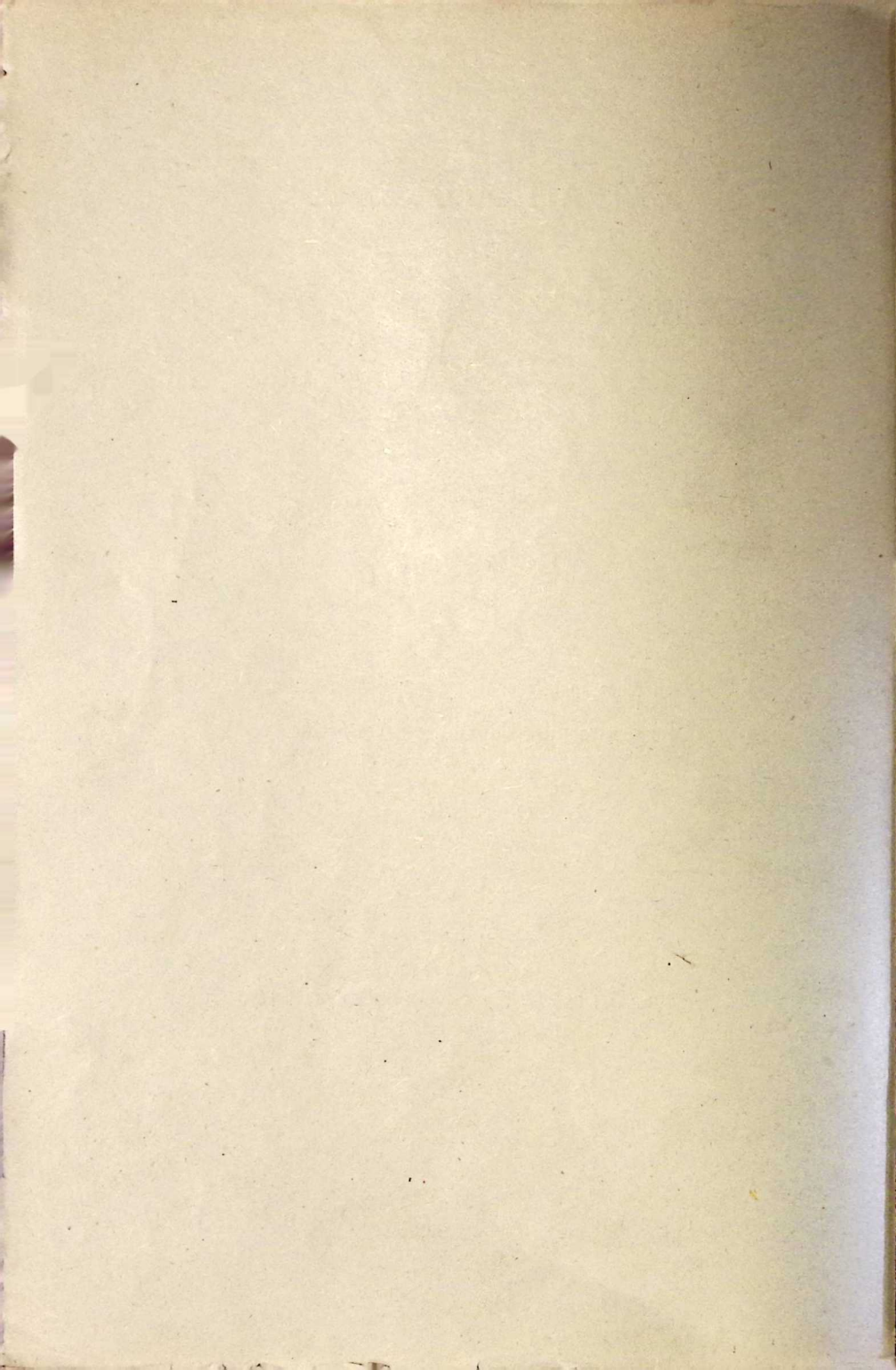
N° 12 — 1951

Recherches spectroscopiques sur l'acide nitreux  
Le spectre ultra-violet et son interprétation

par  
L. D'OR et P. TARTE

LOUVAIN  
ETABLISSEMENTS CEUTERICK  
RUE VITAL DECOSTER, 66

—  
1951





**Recherches spectroscopiques sur l'acide nitreux  
Le spectre ultra-violet et son interprétation**

par L. D'OR et P. TARTE.

Dans un premier mémoire (1), nous avons montré que les bandes apparaissant dans le spectre U.V. du mélange gazeux  $\text{NO-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$  étaient dues à l'acide nitreux gazeux; nous avons également tenté d'interpréter le spectre, en insistant toutefois sur le fait que cette interprétation était provisoire.

Un second mémoire (2) a été consacré au spectre infra-rouge de l'acide nitreux.

Nous étudierons ici le spectre U.V. de l'acide nitreux deutéré et nous reviendrons sur l'interprétation du spectre, en nous basant cette fois sur les données fournies par le spectre I.R. Nous comparerons nos résultats avec ceux exposés dans un travail tout récent de Porter (3).

1° SPECTRE U.V. DE L'ACIDE NITREUX « LÉGER »  $\text{NO}_2\text{H}$

Les résultats détaillés ont été exposés dans notre premier mémoire (1)\*. La figure 1a permet la comparaison de ces résultats avec ceux de Porter (3). Il s'en dégage immédiatement deux conclusions :

a) Porter a seulement retrouvé les deux systèmes de bandes déjà décrits par Melvin et Wulf (4). Il n'a observé, ni les bandes

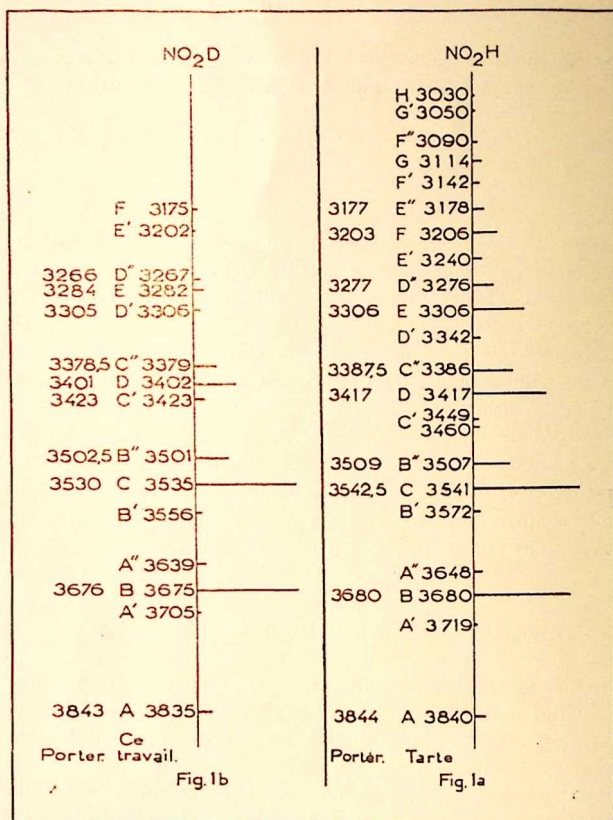
(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 59, 365-376, 1950.

(2) L. D'OR et P. TARTE, *J. Chem. Phys.*, 19, 1064, 1951; *Bull. Soc. Roy. Sci. Lg.*, 1951, 478-496.

(3) G. PORTER, *J. Chem. Phys.*, 19, 1278-1281, 1951.

(4) MELVIN et WULF, *J. Chem. Phys.*, 3, 755-759, 1935.

\* Le tableau I de ce premier travail contient une erreur typographique : la longueur d'onde de la bande G est 3114, et non 3144 Å.



faibles de ces deux systèmes, ni le 3<sup>e</sup> système de bandes (A', B', C', ...) décrit dans notre premier mémoire.

b) Dans le cas des bandes observées simultanément par Porter et par nous-mêmes, les mesures de longueurs d'onde concordent généralement à 2 Å près, ce qui est, pensons-nous, le maximum de précision que l'on puisse obtenir ici (bandes diffuses, dégradées dans les deux sens).

2° SPECTRE U.V. DE L'ACIDE NITREUX « LOURD » NO<sub>2</sub>D

L'eau lourde utilisée pour réaliser les mélanges NO-NO<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O a été fournie par la Norsk Hydro; elle contenait 99.3 % de D<sub>2</sub>O.

Les résultats donnés ici ont déjà été exposés partiellement dans le mémoire de doctorat de l'un de nous (1). Ils sont schématisés dans la figure 1b.

Les mesures de position des bandes et leur classification sont consignées dans le tableau I. Signalons immédiatement l'existence possible d'un 4<sup>e</sup> système de bandes (A''', B''', C''' ...) très faibles : l'attribution des bandes 3453 (B''') et 3242 (D''')

TABLEAU I

A	3835 Å 26068 cm <sup>-1</sup>	A'	3705 26983	A''	3639 27472	A'''	3583 27901
B	3675 27203	B'	3556 28113	B''	3501 28555	B'''	3453 28952
C	3535 28280	C'	3423 29206	C''	3379 29586	C'''	3335 29976
D	3402 29386	D'	3306 30239	D''	3267 30600	D'''	3242 30836
E	3282 30460	E'	3202 ? 31221				
F	3175 31487						

TABLEAU II

A B	1135 cm <sup>-1</sup>	A'B'	1130	A''B''	1083	A'''B'''	1051
B C	1077	B'C'	1093	B''C''	1031	B'''C'''	1024
C D	1106	C'D'	1033	C''D''	1014	C'''D'''	860
D E	1074	D'E'	982				
E F	1027						

(1) P. TARTE, Thèse de Doctorat, Liège, mai 1951.



à  $\text{NO}_2\text{D}$  est certaine; par contre, les bandes 3583 ( $A'''$ ) et 3335 ( $C'''$ ) pourraient être dues à  $\text{NO}_2$ ; toutefois on retrouve entre toutes ces bandes un intervalle de fréquence (tableau II) analogue à celui des trois autres systèmes.

Notons également quelques remarques de détail :

a) Porter observe, dans  $\text{NO}_2\text{D}$ , deux bandes assez faibles à 3305 et 3423 Å. On voit immédiatement que ces bandes font partie du système  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  ..., déjà observé dans le spectre de  $\text{NO}_2\text{H}$ ;

b) Les mesures de position de la première bande sont quelque peu discordantes; il faut toutefois tenir compte du fait que cette première bande est beaucoup plus diffuse que les autres;

c) L'intensité des bandes décroît beaucoup plus rapidement dans le spectre de  $\text{NO}_2\text{D}$  que dans celui de  $\text{NO}_2\text{H}$ .

Par contre l'anharmonicité est plus faible dans  $\text{NO}_2\text{D}$  que dans  $\text{NO}_2\text{H}$  (diminution moins rapide de l'intervalle de fréquence entre les bandes).

d) La perturbation signalée (1) dans le système  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  ... de  $\text{NO}_2\text{H}$  n'existe pas dans le système correspondant de  $\text{NO}_2\text{D}$ .

### 3° INTERPRÉTATION DU SPECTRE

a) Attribution de l'intervalle de fréquence de  $1100\text{ cm}^{-1}$

On trouve, entre les premières bandes de chaque système, un intervalle de fréquence de  $1100$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Cet intervalle reste sensiblement le même lorsque l'on passe de  $\text{NO}_2\text{H}$  à  $\text{NO}_2\text{D}$ ; d'autre part, on le retrouve dans le spectre U.V. des nitrites organiques (2) (1) : on peut donc affirmer que cette fréquence a son origine dans le groupement  $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ .

Ceci posé, on se heurte à une difficulté fondamentale : il n'existe aucune corrélation directe entre l'intervalle de fréquence observé dans l'ultra-violet, et les fréquences fondamentales du groupe  $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ , que nous avons trouvées par

(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 59, 365-376, 1950.

(2) THOMPSON et PURKIS, *Trans. Far. Soc.*, 32, 674-680, 1936.

l'étude du spectre infra-rouge, soit des nitrites organiques (1) (2), soit de l'acide nitreux lui-même (2) (3).

En effet, nous avons obtenu dans l'I.R. les valeurs 1650, 800 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations  $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{N}-\text{O}}$  et  $\delta_{\text{O}-\text{N}=\text{O}}$ . On voit de suite qu'il est bien malaisé de raccorder la fréquence U.V. à l'une des fréquences I.R.

Nous pouvons écarter de suite la fréquence I.R. 600  $\text{cm}^{-1}$ , beaucoup trop basse. D'autre part, il est difficile d'admettre que la fréquence I.R. 800  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ ) puisse donner 1100  $\text{cm}^{-1}$  dans un état électronique excité : on constate presque toujours un léger abaissement de la fréquence quand on passe de l'état fondamental à un état électronique excité; une élévation de fréquence aussi forte que celle obtenue ici est très improbable. Peut-on enfin attribuer la fréquence U.V. à la vibration  $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ ? Cela correspondrait bien à un abaissement de fréquence, mais cet abaissement est considérable (de 1650 à 1100  $\text{cm}^{-1}$ ) et dépasse de très loin ce qui est généralement observé. De plus, on ne retrouve pas le système de bandes U.V. dans d'autres composés qui contiennent, eux aussi, des doubles liaisons NO. On peut d'ailleurs formuler cette dernière remarque sous la forme beaucoup plus générale que voici : le système de bandes observé dans le spectre U.V. des nitrites organiques et de l'acide nitreux est unique parmi les composés contenant des liaisons NO : on ne le retrouve, ni dans les nitrites alcalins (qui ont une structure du type  $-\text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ ), ni dans l'acide nitrique et les nitrates (minéraux ou organiques), ni dans les dérivés nitrés ou nitrosés.

Il semble donc bien que l'on ne puisse l'attribuer à l'une ou l'autre liaison NO, mais bien au groupe  $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$  tout entier. Ceci nous conduit à proposer l'interprétation suivante de la fréquence U.V. : il y aurait, dans l'état électronique excité, formation d'un groupe  $\text{O}=\text{N}::\text{O}$ , possédant une fréquence intermédiaire entre les fréquences d'une simple et d'une double liaison NO.

(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 60, 227-250, 1951.

(2) L. D'OR et P. TARTE, *J. Chem. Phys.*, 19, 1064, 1951.

(3) L. D'OR et P. TARTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 1951, 478-496.



Ainsi se trouveraient expliqués, et l'intervalle de fréquence du spectre U.V., et l'absence d'un pareil spectre dans d'autres composés contenant également des liaisons N—O ou N=O.

b) *Existence de plusieurs systèmes de bandes*

L'existence de plusieurs systèmes de bandes, situés dans la même région spectrale et possédant le même intervalle de fréquence, pose un autre problème. Porter <sup>(1)</sup> admet que l'intervalle de  $250\text{ cm}^{-1}$ , qui existe entre les bandes du système principal (A, B, C, ...) et les bandes immédiatement voisines appartenant au système secondaire (A'', B'', ...) correspond à une fréquence fondamentale dans l'état excité, fréquence fondamentale qui serait attribuable à l'oscillation de torsion du groupe OH (ou OD).

Cette hypothèse doit être écartée, les 6 fréquences fondamentales de l'acide nitreux étant toutes supérieures à  $500\text{ cm}^{-1}$  <sup>(2)</sup>. Nous proposerons, pour les systèmes A, B, C, ... et A'', B'' C'' ... une autre interprétation basée sur le raisonnement suivant :

1° Le spectre I.R. des nitrites organiques démontre l'existence, chez ces substances, de deux formes (probablement cis et trans) dont la proportion est régie par la nature du radical alkyle portant la fonction —O—N=O <sup>(2)</sup>.

2° Le spectre U.V. de ces mêmes nitrites comporte deux systèmes de bandes, et non pas un système unique comme on l'avait admis jusqu'ici. L'intensité relative de ces deux systèmes est en relation étroite avec la proportion des isomères cis et trans (qui est donnée par le spectre I.R.). Ceci conduit à attribuer les deux systèmes observés, dans l'U.V. aux formes cis et trans de la molécule <sup>(\*)</sup>.

3° Le même raisonnement peut être appliqué à l'acide nitreux lui-même, chez lequel l'existence de formes cis et trans est également démontrée <sup>(3)</sup>. Le système A, B, C, serait dû à la

<sup>(1)</sup> G. PORTER, *J. Chem. Phys.*, 19, 1278-1281, 1951.

<sup>(2)</sup> P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 60, 227-250, 1951.

<sup>(3)</sup> L. D'OR et P. TARTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 1951, 478-496.

(\*) Ces résultats ont été exposés dans la thèse de doctorat précitée; ils seront publiés sous peu.



forme trans, la plus abondante; le système A'', B'', C'' ... à la forme cis. Ceci est d'ailleurs en bon accord avec le fait que le spectre U.V. de NO<sub>2</sub>H en solution aqueuse ou éthérée ne montre plus qu'un seul système de bandes (1). Dans une telle solution en effet, l'association intra-moléculaire responsable de l'existence de la forme cis est détruite par les associations inter-moléculaires (qui sont beaucoup plus fortes) : la forme cis disparaît, et l'on ne doit plus observer qu'un système de bandes : celui de la forme trans (associée au solvant).

Toutefois, ceci ne permet pas l'interprétation de toutes nos observations : il faudrait également rendre compte de la présence du troisième système de bandes (A', B', C' ...). Ici encore, diverses hypothèses peuvent être envisagées, mais aucune ne paraît particulièrement convaincante, et nous pensons que de nouvelles recherches expérimentales sont nécessaires pour résoudre cette question.

Remarquons pour terminer que l'intensité des bandes (fig. 1) varie d'une façon identique dans les systèmes A, B, C... et A'', B'', C'' ... (augmentation très rapide de l'intensité, suivie d'une décroissance progressive), et par contre d'une manière très différente dans le système A', B', C' ... (variations d'intensité beaucoup plus faibles).

Il nous semble donc légitime d'interpréter par un même processus les 2 systèmes semblables (A... et A'' ...), mais d'attribuer au troisième système (A'...) une origine différente.

### c) Décalage isotopique

Le décalage observé dans le spectre U.V. quand on passe de NO<sub>2</sub>H à NO<sub>2</sub>D est anormalement élevé : en effet, comme nous l'avons vu plus haut, c'est le groupement —O—N=O qui est responsable des bandes, et il ne devrait se produire qu'un décalage minime quand on remplace l'hydrogène par le deutérium.

Porter (2) suppose que ce décalage est dû à une perturbation causée par l'interaction de la fréquence observée dans l'U.V.

(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 59, 365-376, 1950.

(2) G. PORTER, *J. Chem. Phys.*, 19, 1278-1281, 1951.

( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) avec une autre fréquence voisine, cette dernière n'existant que dans la molécule deutérée : il s'agirait en fait de la fréquence de déformation OD qui possède, d'après nos mesures dans l'infra-rouge <sup>(1)</sup>, une fréquence de  $1015\text{ cm}^{-1}$ .

Il se peut que l'explication proposée par Porter soit la bonne, mais ce n'est pas la seule possible.

En effet, nous avons observé dans le spectre I.R. de l'acide nitreux <sup>(1)</sup> un autre décalage isotopique anormal : la fréquence de la liaison simple N—O passe de  $793$  à  $739\text{ cm}^{-1}$  dans la forme trans, de  $855$  à  $817\text{ cm}^{-1}$  dans la forme cis, quand on remplace l'hydrogène par le deutérium.

Outre les difficultés d'interprétation que nous venons d'exposer, il reste divers points de détail à élucider. Par exemple, le caractère diffus des bandes pourrait être attribué à une pré-dissociation; à première vue, cette hypothèse semble corroborée par le fait que les dernières bandes (du côté des courtes longueurs d'onde) sont plus diffuses que les premières; mais alors, on ne comprend pas pourquoi la toute première bande (bande A, à  $3840\text{ Å}$ ) est nettement plus diffuse que les suivantes. L'étude expérimentale de l'acide nitreux avait déjà montré qu'il s'agissait d'une substance particulièrement intéressante, tant par la possibilité d'étudier la molécule deutérée que par l'existence d'isomères de rotation (il est à remarquer que cette molécule ne contient que 4 atomes, c'est-à-dire le minimum en-dessous duquel il ne peut y avoir d'isomères de rotation).

Il apparaît dès maintenant que l'étude théorique de l'acide nitreux sera aussi malaisée et aussi intéressante que son étude expérimentale.

Nous exprimons au Fonds National de la Recherche Scientifique et au Centre National Belge de Chimie-Physique Moléculaire nos sincères remerciements pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

Centre d'Analyse Spectrale Moléculaire  
de l'Université de Liège

<sup>(1)</sup> L. D'OR et P. TARTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 1951, 478-496.



