

# Recherches spectroscopiques sur l'acide nitreux

par

Pierre TARTE (Liège)

---

*Extrait du « Bulletin des Sociétés Chimiques Belges », N° 59, 1950.*

---

LIÈGE  
IMPRIMERIE GEORGES THONE  
1950



## Recherches spectroscopiques sur l'acide nitreux

par

Pierre TARTE (Liège)

SUMMARY. — The study of the U. V. spectrum of a gaseous mixture of  $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$  strengthens the hypothesis of the existence of gaseous nitrous acid.

The U. V. spectrum of the latter is essentially composed of 3 systems of more or less diffuse bands, which lie in the region 3,000-4,000 Å.

The relative intensity of the bands and the frequency analysis suggest the excitation of a frequency of  $1,100 \text{ cm}^{-1}$  (with a great anharmonicity coefficient), with two superimposed vibrations of 800 and  $1,300 \text{ cm}^{-1}$ .

### Introduction

Nos connaissances actuelles sur l'acide nitreux sont très limitées, ce qui est probablement dû à son caractère essentiellement instable. En particulier, on ne connaît pratiquement rien de son spectre Raman et de son spectre infra-rouge.

Quant à son spectre ultra-violet, il n'a fait l'objet que de quelques travaux seulement, dont certains ont donné lieu à des controverses restées sans conclusion.

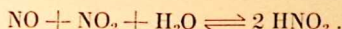
Le présent travail a pour but d'apporter une réponse, sinon définitive, du moins très probable, à la question de l'existence de l'acide nitreux gazeux.

### Les travaux antérieurs

1. C'est en 1935 que Melvin et Wulf émettent l'hypothèse qu'il existe de l'acide nitreux gazeux dans un mélange de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et vapeur d'eau [1].

Si, à une petite quantité de  $\text{NO}_2$ , on ajoute de la vapeur d'eau et un grand excès de  $\text{NO}$ , les bandes du  $\text{NO}_2$  disparaissent et sont remplacées par de nouvelles bandes situées dans

la région 3.000-4.000 Å. Ces nouvelles bandes seraient dues à  $\text{HNO}_2$  qui s'est formé selon la réaction :



L'hypothèse de Melvin et Wulf repose essentiellement sur le fait que ces bandes n'apparaissent pas dans les mélanges binaires  $\text{NO}-\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , et que leur intensité croît si l'on fait croître la pression partielle de l'un quelconque des trois constituants.

2. Cette interprétation est contestée par Newitt et Outridge [2]. Ces auteurs retrouvent les bandes observées par Melvin et Wulf dans le spectre des gaz résultant de l'explosion d'un mélange sous pression de  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , ces gaz étant secs. Comme la présence de vapeur d'eau est indispensable à la formation de  $\text{HNO}_2$ , Newitt et Outridge en concluent que le spectre observé n'est pas celui de  $\text{HNO}_2$ . Comme, d'autre part, il semble y avoir une coïncidence plus ou moins nette entre les bandes observées et certaines bandes de  $\text{NO}_2$  d'après ces auteurs, il y aurait simplement un renforcement sélectif de certaines bandes du  $\text{NO}_2$ , et le spectre observé pourrait être interprété comme provenant, soit de la molécule  $\text{NO}_2$  dans un état prédissozié, soit d'un complexe de transition  $\text{NO}-\text{O}$ .

3. Thompson [3-6] n'a pas étudié lui-même le spectre de  $\text{HNO}_2$ , mais il a fait remarquer qu'il existait des analogies profondes entre les systèmes de bandes observées par Melvin et Wulf [1], et le spectre des esters organiques de l'acide nitreux (nitrites de méthyle, éthyle, etc.).

4. Enfin, Kortüm [7] a étudié le spectre des nitrites minéraux et de l'acide nitreux en solution aqueuse diluée.

Le spectre de  $\text{HNO}_2$  en solution aqueuse consiste essentiellement en un système de bandes diffuses situées dans la région 3.000-4.000Å. Par contre, les nitrites minéraux montrent simplement une absorption continue dans cette région.

*En résumé*, il existe des analogies très nettes entre le spectre ultra-violet d'un mélange gazeux  $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$  d'une part, les spectres ultra-violet des esters nitreux gazeux et d'une solution aqueuse d'acide nitreux d'autre part.

Ces analogies appuient l'hypothèse de Melvin et Wulf selon laquelle les bandes ultra-violettes d'un mélange  $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$  sont attribuables à l'acide nitreux gazeux.

Par contre, les résultats de Newitt et Outridge [2], où ces

bandes seraient obtenues en l'absence d'eau, infirmer cette hypothèse; la coïncidence de certaines de ces bandes avec des bandes du  $\text{NO}_2$  conduit ces auteurs à supposer qu'il s'agit d'un renforcement sélectif de certaines bandes du  $\text{NO}_2$ .

Nous avons repris les expériences de Melvin et Wulf en insistant principalement sur les points litigieux, à savoir :

1. La présence d'eau est-elle indispensable à l'apparition des bandes considérées?

2. Y a-t-il réellement coïncidence entre ces bandes et celles du  $\text{NO}_2$ ?

### Technique

Nous avons utilisé un spectrographe Hilger E 1 donnant vers 3.500 Å une dispersion de 8 Å/mm. Le tube d'absorption, de 1 mètre de long, est entièrement en quartz; il est entouré d'un manchon dans lequel on peut introduire, soit un mélange réfrigérant, soit au contraire un bain chaud. Le tube est relié par un joint picéiné au système d'introduction des gaz. L'appareil est évacué par une pompe relative et une pompe à diffusion.

Le NO est préparé par action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué sur une solution de nitrite sodique. Le gaz est lavé à l'eau, à la soude et à l'acide sulfurique concentré. On le sèche parfaitement en le faisant passer dans un piège rempli de silicagel et refroidi par la carboglace ( $-78^\circ$ ). Le NO ainsi obtenu est condensé et conservé dans l'air liquide.

On obtient le  $\text{NO}_2$  en faisant réagir le NO avec de l'oxygène sec.

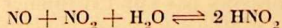
L'eau destinée aux expériences est dégazée par plusieurs distillations sous vide; elle est conservée sous vide.

Le choix des pressions partielles des trois constituants est dirigé par les considérations suivantes :

1. La vapeur d'eau et le NO sont transparents au-dessus de 3.000 Å : on peut donc en introduire un excès notable dans le tube d'absorption sans que cet excès gêne l'étude de la région 3.000-4.000 Å.

2. Le  $\text{NO}_2$  au contraire possède dans cette région des bandes nombreuses et intenses.

On a donc intérêt à travailler avec la plus petite quantité possible de  $\text{NO}_2$ , et si d'autre part, les bandes observées sont celles de  $\text{HNO}_2$ , il faut au contraire utiliser le plus grand excès possible de  $\text{H}_2\text{O}$  et NO, de façon à déplacer l'équilibre



dans le sens gauche-droite.

Un certain nombre de spectres ont été pris sur plaques Gevaert Scientia 57 A 50. Certains de ces spectres semblaient indiquer l'existence d'un troisième système de bandes très faibles (non observées par Melvin et Wulf). Les spectres définitifs ont alors été pris sur plaques Ilford Process P 40. Ces plaques sont très lentes (environ 20 fois plus lentes

que les Scientia 57 A 50), mais leur gamma est très élevé, ce qui permet d'obtenir plus de contraste dans les bandes très faibles; elles ont été développées dans un révélateur énergétique (formule D 11 de Kodak).

On a tiré de ces plaques des enregistrements microphotométriques. Spectre de référence : arc au fer.

## Résultats

### I. Spectre d'un mélange de NO et NO<sub>2</sub>

Le spectre d'un mélange (refroidi à  $-50^{\circ}$  C) de NO et NO<sub>2</sub> (3 mm NO<sub>2</sub> + 700 mm NO) parfaitement secs montre quelques bandes faibles dont la position coïncide parfaitement avec celle des bandes principales de Melvin et Wulf. Mais si l'on prend soin de dégazer convenablement l'appareil en l'évacuant pendant plusieurs jours avec une pompe à diffusion, ces bandes n'apparaissent plus. Elles réapparaissent si l'on introduit dans le tube un peu de vapeur d'eau.

On pourrait objecter que, en l'absence totale d'eau, le NO et le NO<sub>2</sub> ne se combinent plus. L'examen des spectres prouve le contraire : dans le mélange NO—NO<sub>2</sub>, il apparaît en dessous de 3.000 Å une absorption continue caractéristique de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Ces résultats démontrent que la présence de vapeur d'eau est indispensable à l'apparition des bandes de Melvin et Wulf. Ils permettent également de lever la première objection de Newitt et Outridge [2] : ces auteurs prétendent avoir desséché convenablement leurs gaz; mais d'autre part, ils reconnaissent que le spectre d'explosion d'un mélange à basse pression de NO, CO et N<sub>2</sub>O montre la bande OH à 3.064 Å. Les gaz n'étaient donc pas parfaitement secs, et il n'est pas étonnant de retrouver les bandes de Melvin et Wulf, puisque nos premières expériences montrent qu'elles apparaissent dès qu'il existe des traces d'eau dans le mélange NO—NO<sub>2</sub>.

### II. Spectre du mélange gazeux NO—NO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O

Nous ne reviendrons pas sur l'influence de la température et de la pression partielle des divers constituants : ces facteurs ont déjà été étudiés par Melvin et Wulf [1] et leurs résultats concordent parfaitement avec les nôtres.

Nous avons déterminé par tâtonnements les conditions donnant le meilleur spectre. Ces conditions sont les suivantes

dans notre cas (c'est-à-dire avec un tube d'absorption de 1 mètre de long) :

- Pression  $H_2O$  : 10 mm;
- Pression  $NO_2$  : 2,5 mm;
- Pression  $NO$  : 700 mm;
- Température :  $11^\circ C$ .

Dans le spectre ainsi obtenu, les bandes nouvelles apparaissent avec une bonne intensité, tandis qu'il ne subsiste plus, en dessous de  $3.900 \text{ \AA}$ , que des traces des bandes les plus intenses du  $NO_2$ . Il serait possible d'obtenir le spectre du mélange avec plus d'intensité encore en augmentant la pression partielle du  $NO_2$ , mais alors les bandes propres du  $NO_2$  se superposeraient au spectre du mélange, dont l'étude deviendrait évidemment fort malaisée.

Une élévation de température conduirait au même résultat : elle permettrait évidemment d'augmenter la pression partielle de la vapeur d'eau, mais d'autre part, elle déplacerait l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens de la décomposition de l'acide nitreux.

#### a) Enregistrements microphotométriques

La figure 1 montre des enregistrements microphotométriques, dans la région  $3.900-3.400 \text{ \AA}$ , des spectres suivants :

1.  $NO_2$  gazeux :  $p = 2,5 \text{ mm Hg}$ .
2. Ce que devient le spectre précédent après introduction de vapeur d'eau (10 mm) et de  $NO$  (700 mm).
3. Solution aqueuse d'acide nitreux ( $0,05 \text{ g NaNO}_2 + 9 \text{ cm}^3 H_2O + 1 \text{ cm}^3 H_2SO_4$ ). Epaisseur 4 mm.
4. Solution étherée d'acide nitreux (teneur en acide nitreux inconnue). Selon Wieland [8], l'acide nitreux réagit rapidement avec l'éther éthylique en donnant du nitrite d'éthyle. Il est facile de contrôler que ce résultat est erroné. En fait, cette réaction a lieu, mais elle est excessivement lente (après plusieurs semaines, il s'est formé très peu de nitrite d'éthyle).

Ces enregistrements microphotométriques montrent immédiatement les faits suivants :

1. Il y a un bouleversement complet du spectre quand on passe du  $NO_2$  au mélange  $NO-NO_2-H_2O$ . Non seulement il y a disparition des bandes et de l'absorption continue du  $NO_2$  et apparition de nouvelles bandes, mais la répartition et le

contour des bandes sont très différents dans les deux spectres.

2. Il existe des analogies entre le spectre du mélange gazeux  $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$  et le spectre de l'acide nitreux en solution éthérée ou aqueuse. Certes, les bandes de solutions de  $\text{HNO}_2$  sont beaucoup plus diffuses que celles du mélange gazeux,

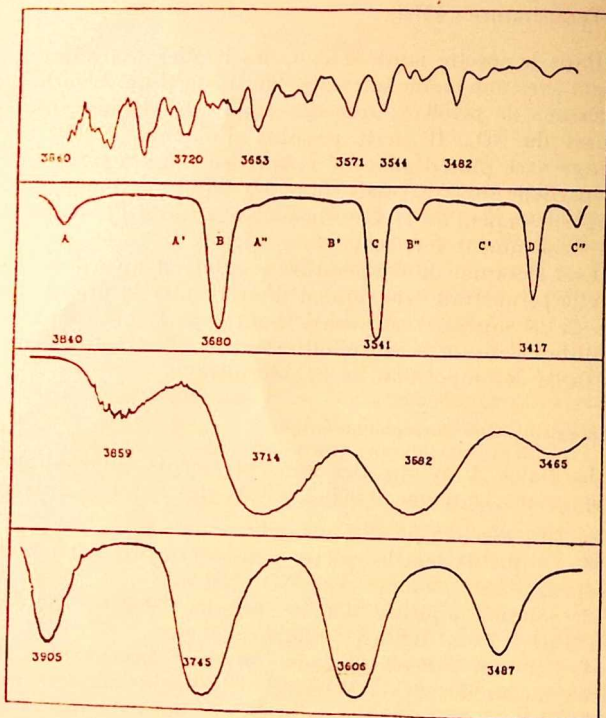


FIG. 1.

et il y a un décalage général d'un spectre à l'autre, mais ce sont des effets normaux quand on passe d'un gaz à une solution; l'important est que l'intervalle entre les bandes est à peu près le même.

#### b) Position des bandes

Les mesures de position des bandes sont consignées dans le tableau I. Le tableau II donne la position des bandes de



$\text{HNO}_2$  en solution et, pour comparaison, celle des bandes du nitrite de méthyle d'après Purkis et Thompson [5].

Les bandes entre parenthèses sont probablement des bandes résiduelles du  $\text{NO}_2$  : elles sont très faibles dans le spectre du mélange  $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$  et elles coïncident avec des bandes très intenses du  $\text{NO}_2$ .

Un astérisque indique les bandes déjà observées par Melvin et Wulf [1]; les mesures de ces auteurs concordent généralement avec les nôtres à quelques angströms près. La position de ces bandes — les plus intenses du spectre — peut être considérée comme exacte à  $\pm 1 \text{ \AA}$  près.

Un point d'interrogation indique des bandes extrêmement faibles, dont la position n'a pu être mesurée avec quelque précision. La répartition en trois groupes est basée sur l'intensité des bandes. Cette répartition sera justifiée par l'analyse des fréquences.

Signalons en passant qu'il existe une perturbation dans la série de bandes A', B', C'... On trouve en C' deux bandes au lieu d'une, et l'intervalle de fréquence entre les bandes (voir tableau III), qui décroissait régulièrement dans les deux autres systèmes, ne subit plus que des variations faibles et désordonnées. Chose curieuse, on retrouve dans le spectre du nitrite de méthyle [5] une perturbation possédant les mêmes caractères.

TABLEAU I

A	3.840 * 26.034 $\text{cm}^{-1}$	A'	3.719 26.881	A''	3.648 27.404
B	3.680 * 27.166	B'	3.572 27.987	B''	3.507 * 28.506
C	3.541 * 28.232	C'	(3.843) 3.460 28.893 3.449 28.985	C''	3.386 * 29.525
D	3.417 * 29.257	D'	(3.349) 3.342 29.913 (3.331)	D''	3.276 * 30.511
E	3.306 * 30.239	E'	3.240 30.855	E''	3.178 * 31.457
F	3.206 * 31.182	F'	3.142 31.817	F''	3.090 32.353
G	3.144 32.103	G'	3.050 ? 32.777		
H	3.030 ? 32.994				

TABLEAU II

HNO <sub>2</sub> solution éthérée		Solution aqueuse		CH <sub>3</sub> ONO
3.905	25.601	3.859	25.906	(*)
3.745	26.695	3.714	26.917	27.382
3.606	27.723	3.582	27.909	28.498
3.487	28.670	3.465	28.852	29.488
3.376	29.612	3.362	29.735	30.441
3.277	30.507			31.367
				32.257

(\*) On ne tiendra pas compte ici de la première bande du nitrite de méthyle qui comme l'ont fait remarquer Purkis et Thompson [4] et [5] est très mal définie.

Newitt et Outridge [2] avaient cru observer qu'il y avait parfois coïncidence avec des bandes du NO<sub>2</sub>. Si l'on élimine les bandes douteuses placées entre parenthèses, on constate qu'il y a coïncidence pour trois bandes seulement : les bandes A (3.840 Å), A' (3.719 Å) et B' (3.572 Å).

Or, les bandes du NO<sub>2</sub> sont très nombreuses dans cette région : il est presque fatal qu'il y ait des coïncidences, et l'on peut admettre avec une quasi-certitude que ces coïncidences sont purement accidentelles.

Si maintenant l'on compare nos chiffres avec ceux de Newitt et Outridge [2], on constate deux choses :

1. Certaines bandes de Newitt et Outridge coïncident avec les nôtres et celles de Melvin et Wulf.
2. D'autres bandes au contraire ne se retrouvent pas dans nos spectres, mais coïncident plus ou moins avec des bandes du NO<sub>2</sub>.

L'explication est simple : les bandes observées par Newitt et Outridge proviennent probablement de deux spectres superposés : l'un dû au mélange NO—NO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O, l'autre dû à du NO<sub>2</sub> en excès. Ceci élimine donc l'objection de Newitt et Outridge concernant la coïncidence entre les bandes du mélange et celle de NO<sub>2</sub>.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les intervalles de fréquence des bandes observées.

On voit immédiatement que, dans chaque série de bandes (A, B, C ... A', B', C' ... A'', B'', C'' ...) il existe une différence de fréquence qui, de 1.100 cm<sup>-1</sup> vers le côté des basses fréquences, tombe à 900 cm<sup>-1</sup> vers les hautes fréquences. Ceci a probablement pour origine le caractère anharmonique de la vibration en cause.

TABLEAU III

A—B 1.132	A'—B' 1.106	A"—B" 1.102	A—A' 847	A—A" 1.370
B—C 1.066	B'—C' 952	A"—C" 1.019	B—B' 821	B—B" 1.340
C—D 1.025	C'—D' 974	C"—D" 986	C—C' 707	C—C" 1.293
D—E 982	D'—E' 942	D"—E" 946	D—D' 656	D—D" 1.254
E—F 943	E'—F' 962	E"—F" 896	E—E' 616	E—E" 1.218
F—G 921	F'—G' 960		F—F' 635	F—F" 1.171
G—H 891			G—G' 674	

TABLEAU IV

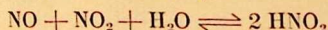
NO—NO <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O	HNO <sub>2</sub> sol. éthérée	HNO <sub>2</sub> sol. eau	CH <sub>3</sub> ONO
A—B 1.132	1.094	1.011	
B—C 1.066	1.028	992	1.116
C—D 1.025	947	943	990
D—E 982	942	883	953
E—F 943	895		926
F—G 921			890
G—H 891			

Il est intéressant de noter que l'on retrouve ces chiffres dans l'acide nitreux en solution et dans les nitrites d'alkyle. Ces similitudes sont mises en évidence dans le tableau IV.

### Interprétation du spectre

Nous pouvons à présent rassembler les arguments qui soutiennent l'hypothèse de Melvin et Wulf selon laquelle le spectre d'un mélange gazeux NO—NO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O est bien le spectre de l'acide nitreux.

1. L'influence de la température et des pressions partielles des constituants sur l'intensité des bandes est bien celle qui correspond à un équilibre chimique



(Melvin et Wulf [1].)

2. Il existe une analogie profonde entre le spectre du mélange NO—NO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O et celui des nitrites d'alkyle (Thompson [3 et 5]).

Le présent travail apporte en outre les arguments suivants :

3. La même analogie existe entre le spectre du mélange et celui de l'acide nitreux en solution.

4. La présence de vapeur d'eau est absolument indispensable à l'apparition du spectre considéré.

5. Il n'existe entre ce spectre et celui du  $\text{NO}_2$  que quelques coïncidences fortuites. Ces coïncidences étaient presque inévitables, vu le grand nombre de bandes du  $\text{NO}_2$  dans cette région.

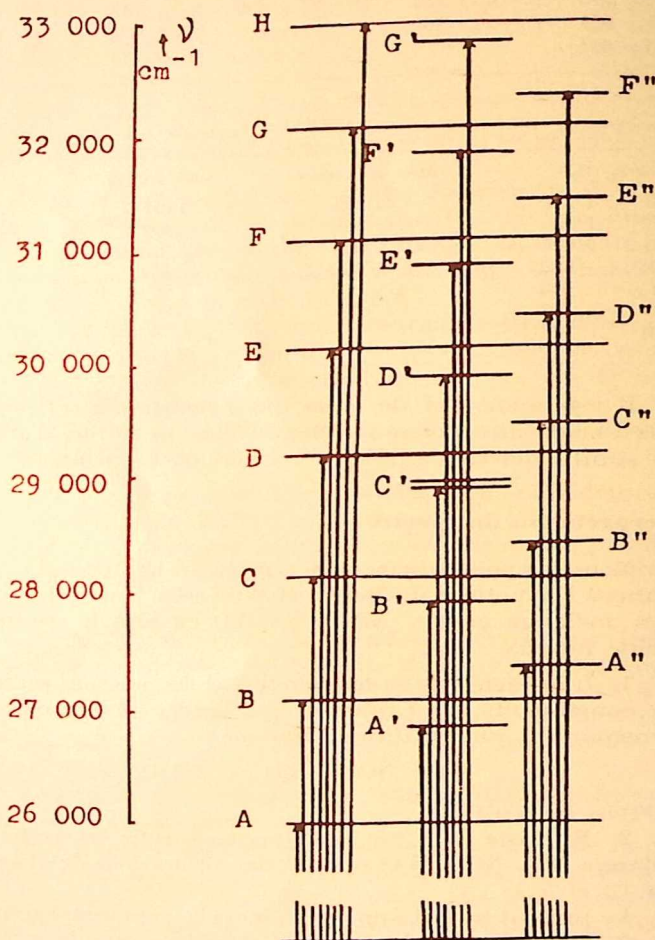


FIG. 2.

6. Les points 4 et 5 répondent aux objections de Newitt et Outridge [2]. Les résultats de ces auteurs s'interprètent facilement par la présence d'eau et d'un excès de  $\text{NO}_2$  dans leurs gaz.

L'hypothèse de Melvin et Wulf est donc largement vérifiée et l'on peut affirmer avec une quasi-certitude que le spectre observé est bien celui de l'acide nitreux gazeux.

Une certitude complète sera apportée par l'étude comparée des spectres I. R. du mélange  $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$  et des nitrites d'alkyle. Cette étude est actuellement en cours et il est encore trop tôt pour en publier un compte-rendu détaillé.

Bornons-nous à indiquer ici que le mélange gazeux  $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$  possède des bandes d'absorption I. R. qui ne sont dues à aucun de ses constituants pris isolément; de plus, certaines de ces régions d'absorption coïncident remarquablement avec des régions d'absorption communes à tous les nitrites d'alkyle (en particulier, la région de  $6 \mu$  et celle de  $12,5 \mu$ ).

Purkis et Thompson [5] ont été les premiers à mettre en évidence la fréquence de l'ordre de  $1.100 \text{ cm}^{-1}$ , commune à la fois à l'acide nitreux et aux nitrites d'alkyle. Il est certain que cette fréquence a son origine dans le groupe  $\text{O}-\text{N}=\text{O}$  et il est probable qu'elle correspond à une vibration fondamentale de ce groupement. Elle serait à l'origine des bandes les plus intenses (A, B, C, etc.). Les bandes plus faibles pourraient alors s'expliquer par la superposition, sur le système principal, de vibrations de fréquences  $700-800 \text{ cm}^{-1}$  (système A', B', C', etc.) et  $1.300 \text{ cm}^{-1}$  (système A'', B'', C'', etc.). Ce schéma des vibrations est donné par la figure 2. Il est du même type que celui proposé par Purkis et Thompson [5].

Actuellement, il est malaisé d'établir une corrélation nette entre ces fréquences et les fréquences infra-rouges.

Une connaissance précise des fréquences I. R. de l'acide nitreux et de l'attribution de ces fréquences sera nécessaire pour contrôler cette interprétation, qui n'est que provisoire.

De même, une étude à grande dispersion des bandes ultraviolettes serait souhaitable : actuellement, il n'est pas possible de dire si l'absence de structure fine dans les bandes est réelle (elle pourrait alors être attribuée à la prédissociation) ou apparente (manque de résolution du spectrographe).

Au cours de ce travail, M. le professeur D'Or nous a constamment fait bénéficier de ses conseils et de ses critiques. Qu'il en soit vivement remercié.

### Bibliographie

- [1] MELVIN et WULF, *J. Chem. Phys.*, **3**, 755-759 (1935).
- [2] NEWITT et OUTRIDGE, *J. Chem. Phys.*, **6**, 752-754 (1938).
- [3] THOMPSON, *J. Chem. Phys.*, **7**, 136 (1939).
- [4] THOMPSON et PURKIS, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 674-680 (1936).
- [5] PURKIS et THOMPSON, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1466-1474 (1936).
- [6] THOMPSON et DANTON, *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 1546-1555 (1937).
- [7] KORTUM, *Z. Phys. Chem.*, **B 43**, 418-431 (1939).
- [8] WIELAND, *Ber.*, **54**, 1782 (1921).

UNIVERSITÉ DE LIÈGE,  
Laboratoires du Centre  
d'Analyse spectrale moléculaire.

