

4

EXTRAIT DU BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES
DE LIÈGE

N° 1 — 1951

Recherches sur la structure de l'acide nitreux
et de ses esters

PAR
P. TARTE

LOUVAIN
ETABLISSEMENTS CEUTERICK
RUE VITAL DECOSTER, 66

1951

Recherches sur la structure de l'acide nitreux et de ses esters

par P. TARTE

Assistant à l'Université de Liège

Alors que de nombreux auteurs ⁽¹⁾ ont étudié la structure des nitrites alcalins, l'acide nitreux lui-même et ses esters n'ont fait l'objet que de quelques travaux seulement.

Kohlrausch ⁽²⁾ trouve deux fréquences Raman communes aux nitrites d'alkyles étudiés : 1660 et 600 cm^{-1} ; il observe que dans le nitrite de méthyle (et dans ce nitrite seulement), chacune de ces deux fréquences est doublée, mais jusqu'à présent, cette anomalie est restée tout à fait inexplicquée.

Lenormant et Clément ⁽³⁾ ont publié une étude comparative des nitrites, nitrates, formiates, carbonates, etc... d'alkyles et de différents métaux, mais leurs spectres infra-rouges ne couvrent que le petit domaine compris entre 5 et 8 μ .

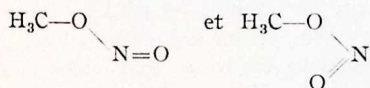
Nous avons repris l'étude du spectre infra-rouge d'une série de nitrites d'alkyles entre 2 et 23 μ . Tous ces spectres montrent des absorptions très intenses dans les 3 régions 1650, 800 et 600 cm^{-1} ; nous les attribuons aux trois fréquences fondamentales du groupe $\text{O}-\text{N}=\text{O}$, c'est-à-dire respectivement, deux vibrations de valence $\text{N}=\text{O}$ et $\text{N}-\text{O}$, et à la vibration de déformation $\text{O}-\text{N}=\text{O}$.

Beaucoup plus important est le fait que dans *tous* les nitrites étudiés, il y a, non pas une, mais deux bandes vers 1650 et 600 cm^{-1} ; de plus, dans les premiers termes de la série (méthyle, éthyle et propyle), il y a également deux bandes vers 800 cm^{-1} ; enfin, dans le nitrite le plus simple (nitrite de méthyle), toutes les bandes apparaissent dédoublées.

D'autre part, le rapport d'intensité des deux bandes d'une paire peut varier fortement d'un nitrite à l'autre. Dans le nitrite

de méthyle, les deux bandes à 6 μ ont à peu près la même intensité; dans le nitrite d'éthyle, la première bande (celle qui se trouve du côté des hautes fréquences) est augmentée en intensité, tandis que la seconde est diminuée, et ce rapport d'intensité reste à peu près le même dans les autres nitrites d'alcools primaires; dans les nitrites d'alcools secondaires, l'intensité de la première bande est à nouveau augmentée et celle de la seconde bande à nouveau diminuée; enfin, dans les nitrites d'alcools tertiaires, la seconde bande est tellement affaiblie qu'elle n'apparaît plus que comme une inflexion sur l'aile de la première bande.

Toutes ces particularités peuvent être expliquées par une hypothèse très séduisante : l'existence de deux formes de la molécule de nitrite (isomérisie de rotation), par exemple, pour le nitrite de méthyle,



Pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de la température sur l'intensité des bandes. L'expérience a été faite avec le nitrite de méthyle, dont la grande volatilité permet encore une étude à l'état gazeux à -80°C . On a effectivement trouvé une influence de la température pour les paires de bandes ci-après (*a* représente une augmentation, *d* une diminution de l'intensité de la bande lorsque la température décroît) :

1680 (*d*) — 1631 (*a*); 1445 (*a*) — 1375 (*d*); 1197 (*a*) — 1131 (*d*);
1045 (*d*) — 993 (*a*); 844 (*a*) — 814 (*d*).

Un tel résultat est particulièrement net et constitue un argument de poids en faveur de l'hypothèse émise ci-dessus.

Une étude de l'acide nitreux lui-même HONO et du composé deutéré correspondant DONO est actuellement en cours; dans le cas de HONO, on a observé les bandes ou paires de bandes ci-après (certaines de ces fréquences n'ont pas pu être relevées

avec précision, par suite de la superposition des bandes intenses du N_2O_3) :

3600 — 3390 cm^{-1} , 1700 — 1640, 1270 ,855-793, 612-544.

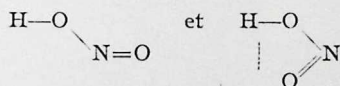
Ces chiffres appellent quelques remarques :

1^o) On reconnaît immédiatement les trois fréquences du groupe O-N=O (1700, 800 et 600 cm^{-1}), encore une fois dédoublées.

2^o) Les fréquences restantes (1270 et la paire 3600-3390 cm^{-1}) correspondent bien aux fréquences (de déformation et de valence respectivement) du groupe OH.

3^o) La paire 3600-3390 cm^{-1} disparaît dans le composé deutéré, où elle est remplacée par une paire à 2800-2680 cm^{-1} (chiffres approximatifs). Il s'agit donc bien de deux bandes OH, dont les positions sont d'ailleurs comparables aux deux bandes OH (libre et associée respectivement) des alcools.

4^o) Dans le cas des alcools, la bande OH associée correspond à une association intermoléculaire. Cela n'est guère possible ici, parce que l'acide nitreux était gazeux et sous faible pression (quelques mm de Hg). Nous nous sommes d'ailleurs assuré que le rapport d'intensité des deux bandes est indépendant de la pression. Il s'agit donc, dans le cas de l'acide nitreux, d'une véritable association interne et l'on peut écrire les deux formes de la molécule :



Les résultats obtenus dans l'infra-rouge confirment donc l'analogie de constitution entre l'acide nitreux gazeux et ses esters, analogie déjà soupçonnée d'après la ressemblance des spectres ultra-violet (4-6). Par contre, la structure des nitrites minéraux (ou du moins de certains d'entre eux) doit être entièrement différente.

Nos plus vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur D'Or pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) Voir par exemple : D. WILLIAMS. *J. Am. Chem. Soc.* 61-2987-1939.
- (²) K. KOHLRAUSCH et al. *Monatshefte.* 58 - 428, 1931; 61 - 397, 1932.
- (³) H. LENORMAND et P. CLÉMENT. *Bull. Soc. Chim. France* 1946 - 559.
- (⁴) E. MELVIN et O. WULF. *J. Chem. Phys.* 3 - 755, 1935.
- (⁵) H. THOMPSON. *J. Chem. Phys.* 7 - 136, 1939.
- (⁶) P. TARTE. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 59 - 365, 1950.

Laboratoires du Centre d'Analyse Spectrale
Moléculaire de l'Université de Liège.