

EXTRAIT DU BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES
DE LIÈGE

N^{os} 8-9-10 — 1951

Recherches spectroscopiques sur l'acide nitreux
Le spectre infra-rouge de l'acide nitreux gazeux

PAR

L. D'OR

Professeur à l'Université
de Liège

P. TARTE

Assistant à l'Université
de Liège

LOUVAIN
ETABLISSEMENTS CEUTERICK
RUE VITAL DECOSTER, 66

—
1951

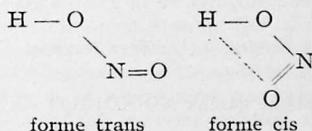
Recherches spectroscopiques sur l'acide nitreux Le spectre infra-rouge de l'acide nitreux gazeux

par L. D'OR,
Professeur à l'Université
de Liège

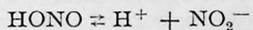
et

P. TARTE,
Assistant à l'Université
de Liège

RÉSUMÉ. — On a étudié le spectre infra-rouge de l'acide nitreux gazeux, ordinaire et deutéré, entre 1 et 23 μ . Les 6 fréquences fondamentales de HNO_2 , et 5 des 6 fréquences fondamentales de DNO_2 ont été observées et attribuées aux vibrations de la molécule. Le dédoublement des fréquences est dû à l'existence de 2 formes, cis et trans (isomérisie de rotation). La forme cis serait due à une véritable association intramoléculaire



La liaison centrale N—O est anormalement faible, ce qui justifierait l'hypothèse, émise depuis un certain temps déjà, que HNO_2 est amphotère et peut se dissocier en solution aqueuse suivant les 2 schémas :



Dans un premier travail ⁽¹⁾, nous avons démontré, par spectrographie U.V., la présence d'acide nitreux gazeux dans les mélanges de NO , NO_2 et vapeur d'eau.

Nous exposerons ici les résultats obtenus par l'étude du spectre infra-rouge des mélanges gazeux $\text{NO-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{NO-NO}_2\text{-D}_2\text{O}$.

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

En effet, dans l'abondante littérature qui existe actuellement sur la spectroscopie infra-rouge, on ne trouve que quelques lignes concernant l'acide nitreux : JONES (1), en prenant dans l'infrarouge proche (en-dessous de $2\ \mu$) le spectre du mélange gazeux $\text{NO-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$, observe vers $1,4\ \mu$ une bande à structure double qu'il considère comme la première harmonique de la fréquence OH de l'acide nitreux; il attribue la structure double de la bande à l'existence de deux isomères de la molécule d'acide nitreux.

Il s'agit d'ailleurs d'une simple remarque, et l'auteur ne propose aucun argument ou preuve en faveur de cette hypothèse.

TECHNIQUE

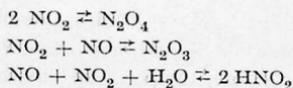
Nous avons utilisé a) pour les petits trajets optiques ($d = 90\ \text{mm}$) l'appareil Perkin-Elmer avec prisme de KBr entre 23 et $15\ \mu$, prisme de NaCl entre 15 et $6\ \mu$; b) pour les trajets optiques plus longs ($d = 1\ \text{mètre}$) l'appareil Beckman avec prisme de NaCl entre 15 et $6\ \mu$, avec prisme de LiF entre 6 et $1\ \mu$.

L'étude du mélange $\text{NO-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ s'est révélée beaucoup plus délicate dans l'infra-rouge que dans l'ultra-violet.

Nous envisagerons brièvement les difficultés rencontrées et les moyens mis en œuvre pour les surmonter.

1° *Superposition des bandes de l'acide nitreux et d'autres substances présentes*

Il existe, dans le système gazeux $\text{NO-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$, au moins trois équilibres simultanés :



lesquels font intervenir au total 6 substances.

De plus, si l'on n'utilise pas un grand excès de NO, on peut craindre la formation d'acide nitrique :



Remarquons immédiatement que nous avons toujours utilisé un très grand excès de NO (de 30 à 1000 fois la quantité exigée par l'équation stoechiométrique).

Nous avons vu que, dans l'ultra-violet, le NO_2 était la seule substance

(1) E. JONES, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 65-2274 . 2276-1943.

gênante (1); les autres (NO , H_2O , N_2O_3 , N_2O_4), ou bien n'absorbaient pas, ou bien ne possédaient qu'une absorption continue assez faible (trop faible pour masquer les bandes de l'acide nitreux).

Dans l'infra-rouge au contraire, il y a souvent superposition des régions d'absorption de HNO_2 d'une part, des autres substances du système d'autre part. A ce point de vue, les bandes du N_2O_3 sont de loin les plus gênantes : elles sont extrêmement intenses et, par un malencontreux hasard, elles se trouvent souvent au voisinage des bandes de HNO_2 .

Nous avons toutefois réussi à dégager convenablement les bandes de l'acide nitreux par une étude systématique du spectre des mélanges NO-NO_2 , $\text{NO-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO-NO}_2\text{-D}_2\text{O}$.

Cette étude a été conduite comme suit :

a) On prend d'abord le spectre du NO_2 sec (la méthode de préparation du NO et du NO_2 secs a été décrite dans l'article déjà cité (1)) sous une pression connue (une fraction de mm. à quelques mm. de Hg, pour un tube d'absorption de 1 mètre de long) : on obtient les bandes du NO_2 et du N_2O_4 , qui sont d'ailleurs bien connues (2), (3), (4), (5), (6).

b) Sans modifier la quantité de NO_2 , on introduit dans le tube un grand excès (environ 700 mm de Hg) de NO pur. Il y a un léger affaiblissement des bandes du NO_2 et du N_2O_4 , et l'on observe de nouvelles bandes : deux d'entre elles sont dues au NO (la fondamentale à $5,3 \mu$, et sa première harmonique); toutes les autres doivent être attribuées à N_2O_3 . Le spectre infra-rouge de l'anhydride nitreux n'a jamais été décrit, et sa formule de structure n'est pas encore établie; toutefois, nous ne nous attarderons pas sur cette question, sur laquelle nous nous réservons de revenir plus tard.

c) On termine enfin par le spectre du mélange $\text{NO-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$, avec les mêmes quantités initiales de NO et de NO_2 que précédemment, et de la vapeur d'eau en quantité aussi grande que possible (pression voisine de la pression de saturation).

On constate un affaiblissement, très notable cette fois, des bandes du NO_2 , du N_2O_3 et du N_2O_4 ; et il apparaît à nouveau de nouvelles bandes : celles de la vapeur d'eau (en réalité, il y a seulement renfor-

(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 59-365.376 — 1950.

(2) I. HARRIS et G. KING, *J. Chem. Phys.*, 2-51.57 — 1934.

(3) G. SUTHERLAND, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A145 278.287 — 1934.

(4) G. SUTHERLAND, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A156 678.686 — 1936.

(5) R. SCHAFFERT, *J. Chem. Phys.*, 1, 507.511 — 1933.

(6) C. BAILEY et A. CASSIE, *Nature* 131, 239 — 1933.

cement des bandes qui existent déjà dans le spectre de la cellule vide et qui sont dues à la vapeur d'eau contenue dans l'appareil), et celles de l'acide nitreux.

En faisant varier les conditions expérimentales et en choisissant convenablement les pressions partielles des différents constituants, on peut obtenir un bon spectre de l'acide nitreux, donnant la position et le contour des bandes correspondant aux fréquences fondamentales, et même certaines harmoniques et combinaisons.

Nous avons choisi, dans chaque cas particulier, les pressions partielles de NO_2 et de H_2O donnant le meilleur spectre possible.

Par exemple, si une expérience préliminaire montre la superposition d'une bande de N_2O_3 et d'une bande de HNO_2 , le spectre est repris en diminuant la quantité de NO_2 et en augmentant (si cela est possible) la quantité de H_2O , de telle sorte que le rapport des concentrations $\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_3]}$ soit aussi grand que possible.

On prendra au contraire un excès de NO_2 s'il y a superposition d'une bande de H_2O et d'une bande de HNO_2 .

Quand il y a un excès notable de l'une des substances (c'est-à-dire quand la quantité de cette substance consommée par la formation de HNO_2 est petite devant la quantité introduite dans le tube d'absorption), on prend comme I_0 , non pas l'intensité transmise par le tube vide, mais celle transmise par le tube contenant la substance en quantité égale à celle qui sera utilisée pour l'expérience. On élimine ainsi dans le calcul des transmissions toutes les bandes propres à la substance considérée.

Il y a évidemment des cas très défavorables, par exemple la superposition de 3 bandes (l'une de H_2O , l'autre de N_2O_3 , la troisième de HNO_2 , ou encore la superposition d'une bande intense de N_2O_3 et d'une bande faible de HNO_2 . On n'obtient alors qu'une position approchée de la bande de l'acide nitreux.

Dans les cas les plus défavorables, où les maxima d'absorption se superposent à peu près exactement, la bande peut même échapper complètement à l'observation. La solution est alors donnée par l'étude du mélange $\text{NO-NO}_2\text{-D}_2\text{O}$: il se forme l'acide nitreux deutéré DNO_2 , dans lequel la bande en question est décalée vers les basses fréquences : ce décalage, même s'il est faible, s'avère suffisant pour dégager la bande considérée.

2° Attaque, par l'eau et l'acide nitreux, des fenêtres de NaCl et de KBr

Les fenêtres de quartz ne permettent d'explorer qu'une petite région du proche infra-rouge ($\lambda < 2,6 \mu$); au-delà, on utilise généralement des fenêtres de NaCl (jusque 15μ) ou de KBr (jusque 25μ).

Malheureusement l'acide nitreux gazeux, en présence de vapeur d'eau (ce qui est toujours le cas, puisque l'eau intervient dans l'équilibre de formation de HNO_2), attaque assez rapidement ces fenêtres avec formation de NaNO_2 ou de KNO_2 ; la présence de nitrite sodique sur les fenêtres de NaCl a été vérifiée par voie spectroscopique et chimique, et nous avons trouvé du HCl gazeux dans le tube d'absorption après l'expérience.

Il se forme donc sur les fenêtres un film de nitrite plus ou moins opaque à la lumière visible. Cela n'affecte d'ailleurs pas la transparence des fenêtres entre 24 et 16 μ . En-dessous de 16 μ , on observe des pertes de lumière par diffusion et aussi par absorption sélective due à l'ion NO_2^- ; ces pertes sont faibles entre 16 et 9 μ ; par contre, la région de 7 à 8 μ est complètement obscurcie par une très forte bande de l'ion NO_2^- , et les pertes par diffusion rendent quasi impossible une étude convenable de la région des courtes longueurs d'ondes ($\lambda < 4 \mu$).

Nous avons tourné la difficulté en utilisant, en-dessous de 9 μ , des fenêtres de fluorine, qui ne sont pratiquement pas attaquées par l'acide nitreux (une très légère attaque a été constatée après plusieurs mois d'expériences).

3° Il subsiste une dernière difficulté, à caractère plutôt théorique cette fois; l'attribution des fréquences observées aux vibrations fondamentales de la molécule.

L'étude théorique de semblables molécules n'a jamais été faite jusqu'à présent; la géométrie de la molécule est d'ailleurs inconnue.

Les résultats obtenus dans l'ultra-violet nous donnent de sérieuses raisons de croire que la molécule d'acide nitreux possède la structure

H-O-N=O , et non $\text{H-N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$. Dans ce cas, les six fréquences fondamentales doivent être toutes actives dans l'infra-rouge et se répartir comme suit :

3 fréquences de valence : OH , N-O et N=O

2 fréquences de déformation dans le plan : H-O-N et O-N=O

1 fréquence de déformation hors plan.

Or, l'étude dans l'infra-rouge des nitrites d'alkyles ⁽¹⁾ nous a donné l'ordre de grandeur des trois fréquences du groupe O-N=O :

$$\nu_{\text{N=O}} \sim 1650 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{N-O}} \sim 800 \text{ cm}^{-1}, \delta_{\text{O-N=O}} \sim 600 \text{ cm}^{-1}.$$

Bien entendu, on ne peut considérer ces chiffres que comme de simples indications.

(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 60, 227-239 — 1951; 60, 240-250 — 1951.

D'autre part, les deux fréquences OH seront déterminées par comparaison avec le spectre de l'acide nitreux deutéré : ces deux fréquences doivent, dans ce dernier composé, subir un décalage considérable vers les basses fréquences.

De la dernière vibration (déformation hors plan de la molécule) on ne peut rien dire d'avance, sinon qu'elle doit posséder une fréquence assez basse.

RÉSULTATS.

Les figures 1a et 1b donnent, à titre d'exemple, le détail des courbes de transmission dans la région de 6μ et de 4μ respectivement.

Un spectre d'ensemble, ne contenant plus que les bandes de l'acide nitreux, est donné par la figure 2.

DISCUSSION ET INTERPRÉTATION.

a) *Vue d'ensemble.* — Le spectre d'ensemble (fig. 2) montre immédiatement cinq régions où l'absorption est très intense.

Trois de ces régions sont communes aux deux variétés d'acide nitreux (ordinaire et deutéré) : $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. *Ce sont précisément les trois fréquences du groupe O—N=O, telles qu'elles nous ont été données par l'étude des nitrites d'alkyles.*

Pour les deux autres au contraire, il existe un décalage considérable vers les basses fréquences quand on passe de HNO_2 à DNO_2 (de 3600 et 1270 cm^{-1} environ dans HNO_2 , la fréquence tombe à 2660 et 1000 cm^{-1} respectivement dans DNO_2). Ce décalage, joint aux valeurs mêmes des fréquences, donne immédiatement et avec certitude l'interprétation de ces bandes : *ce sont les deux fréquences OH, de valence et de déformation respectivement.*

Dès à présent, nous sommes donc en possession de cinq des six fréquences fondamentales de l'acide nitreux.

Parmi celles-ci, nous retrouvons les trois fréquences caractéristiques du groupe O—N=O des nitrites organiques, ce qui fournit une preuve supplémentaire de l'analogie de constitution

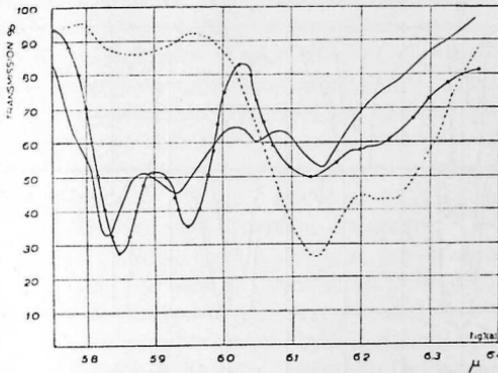


FIG. 1(a)
Fondamentale $\nu_{N=O}$

- [NO₂ : 0,5 mm
NO : 700 mm
- [NO₂ : 0,5 mm
H₂O : 13 mm
NO : 700 mm
- [NO₂ : 0,5 mm
D₂O : 15 mm
NO : 700 mm

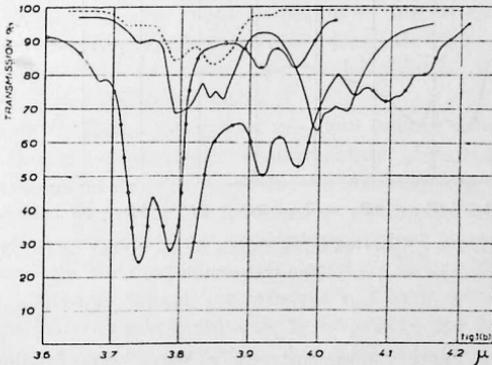


FIG. 1(b) — Fondamentale ν_{O-D}

- [NO₂ : 20 mm
NO : 700 mm
- [NO₂ : 20 mm
H₂O : 17 mm
NO : 700 mm
- [NO₂ : 5 mm
D₂O : 10 mm
NO : 700 mm] et [NO₂ : 20 mm
D₂O : 10 mm
NO : 700 mm

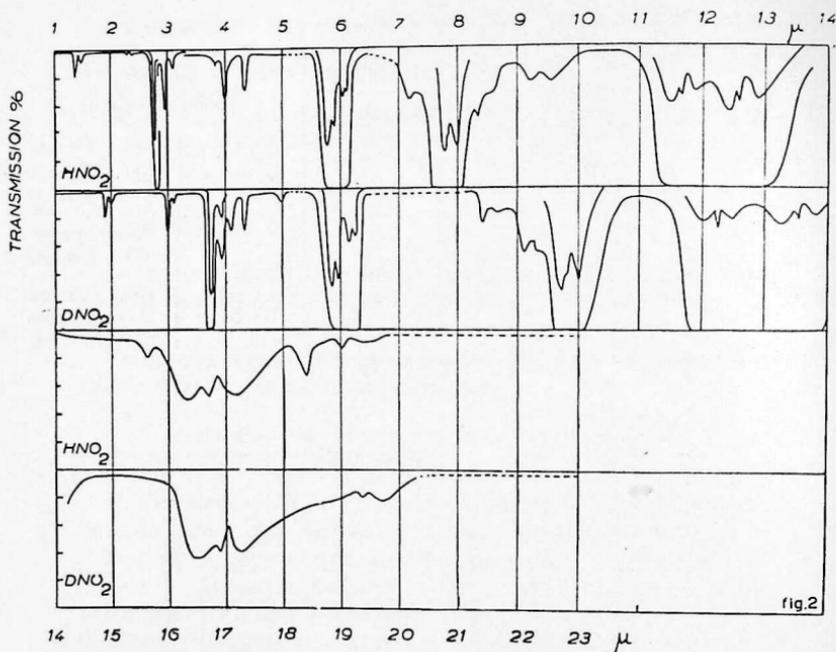


FIG. 2 — Spectres infra-rouges de HONO et de DONO
Vue d'ensemble.

qui existe entre l'acide nitreux et ses esters (analogie déjà soupçonnée d'après les résultats obtenus dans l'ultra-violet).

Ici se pose immédiatement une question : nous avons vu que l'existence d'isomères de rotation était une propriété générale des nitrites organiques. Allons-nous retrouver cette propriété chez l'acide nitreux ? Le simple aspect de la courbe d'absorption dans les régions de 6μ et de $12-14 \mu$ est en faveur de l'affirmative : on y trouve, en effet, non pas une mais deux bandes très intenses. Toutefois, ceci n'est plus évident pour les autres régions du spectre, et un examen détaillé devient nécessaire.

b) *Etude plus détaillée du spectre.* — Existence d'isomères de rotation dans l'acide nitreux gazeux.

1°) Région de 15 à 20 μ . Alors que DNO_2 montre, dans cette région, une structure assez simple (2 bandes possédant chacune une structure PQR, à 517 et 592 cm^{-1} , soit 19.32 et 16.9 μ), on trouve chez HNO_2 une structure passablement plus complexe : on y retrouve les deux bandes observées dans DNO_2 , décalées à 525 et 598 cm^{-1} (19.03 et 16.72 μ), avec, en plus, 2 bandes étroites, sans structure apparente, à 545 et 638 cm^{-1} (18.36 et 15.67 μ). Le fait qu'on ne retrouve pas ces dernières dans le dérivé deutéré (*) montre qu'elles tombent, dans celui-ci, au-delà des possibilités de notre spectromètre. Un pareil décalage n'est possible que si l'hydrogène intervient d'une façon prépondérante dans cette vibration. Or, la combinaison de l'une des fréquences OH déjà observées (ν_{OH} ou δ_{HOH}) avec l'une quelconque des autres fréquences ne donne en aucun cas une fréquence voisine de celles observées ici; l'intensité des deux bandes rend d'ailleurs assez peu vraisemblable l'hypothèse d'une fréquence de combinaison.

Ceci nous conduit à interpréter ces deux bandes comme représentant la sixième fréquence fondamentale (déformation hors plan) de la molécule. Comme il existe, dans HNO_2 , un atome beaucoup plus léger que les trois autres (l'atome d'hydrogène), c'est surtout cet atome qui se déplacera dans le mouvement de déformation de toute la molécule; d'où le grand décalage isotopique observé quand on remplace l'hydrogène par le deutérium. Nous symboliserons cette fréquence par la lettre τ .

Revenons à présent aux deux bandes communes à HNO_2 et DNO_2 . La bande la plus intense correspond évidemment à la fréquence de déformation δ_{ONO} ; l'autre, par sa faible inten-

(*) Comme on peut le voir sur la figure 2 une exaltation de la branche de basse fréquence de la bande à 517 cm^{-1} semble indiquer la superposition d'une autre bande.

Effectivement, dans une communication privée, R.M. Badger nous annonce qu'il a observé une bande à 508 cm^{-1} ainsi qu'une autre à 416 cm^{-1} dans l'acide deutéré (cette dernière fréquence n'était pas accessible au moyen de notre spectromètre).

sité, fait penser à une fréquence de combinaison; mais en pratique, on ne trouve aucune fréquence de combinaison voisine de la fréquence observée; comme nous connaissons, pour HNO_2 tout au moins, toutes les fréquences fondamentales, on ne peut pas non plus admettre que la bande à interpréter provient de la combinaison d'une fondamentale connue avec une fondamentale inconnue. Cette bande doit donc, elle aussi, être considérée comme une fondamentale et, puisque l'on possède déjà les six fréquences fondamentales de la molécule, comme un dédoublement de la fréquence δ_{ONO} .

2°) Région 11-14 μ . Ici, le dédoublement de la fréquence $\nu_{\text{N-O}}$ est évident: on observe en effet deux bandes (avec une structure P Q R), dont l'intensité est telle qu'il est impossible d'interpréter l'une d'elles comme une harmonique ou une combinaison.

3°) Région 7-11 μ . Une bande très intense de DNO_2 à 1015 cm^{-1} (9.85 μ) (fondamentale δ_{DON}) est accompagnée d'une bande notablement plus faible vers 1086 cm^{-1} (9.2 μ).

Ici encore, on ne trouve aucune fréquence de combinaison voisine de 1086 cm^{-1} , et cette seconde bande doit être considérée comme un dédoublement de la fréquence δ_{DON} .

Ceci est confirmé par le fait que l'on observe également deux bandes δ_{NON} , la bande principale à 1267 cm^{-1} (7.89 μ) étant accompagnée d'une bande plus faible vers 1370 cm^{-1} (7.3 μ) (cette seconde bande est partiellement masquée par une bande intense du N_2O_3 , et sa position ne peut être déterminée avec précision).

4°) Région de 6 μ (Fig. 1a). On trouve ici deux bandes (possédant une structure de doublet) correspondant à la fréquence $\nu_{\text{N=O}}$.

Le contour de la bande située du côté des basses fréquences est altéré par la superposition d'une bande du N_2O_3 .

5°) Région de 2.5 μ à 4 μ (Fig. 1b). DNO_2 possède, à 2658 cm^{-1} (3.76 μ), une bande intense qui correspond à la vibration ν_{OD} ; cette bande est accompagnée, à 2537 cm^{-1} (3.94 μ), d'une bande plus faible qui, une fois de plus, ne peut être interprétée comme une harmonique ou une combinaison. Nous l'interpréterons

donc comme un dédoublement de la fréquence ν_{OH} . Ceci est confirmé par le fait que l'on observe, à la position prévue pour la première harmonique de cette vibration (environ 2μ), non pas une, mais deux bandes qui correspondent bien chacune à la première harmonique de l'une des deux fréquences ν_{OH} .

Par analogie, on doit trouver, dans HNO_2 , deux bandes ν_{OH} : c'est bien ce que l'on observe : il existe une bande intense à 3590 cm^{-1} (2.78μ), et une bande plus faible à 3390 cm^{-1} (2.95μ). Mais ici surgit une complication : la bande à 3390 cm^{-1} peut s'interpréter comme étant la première harmonique de la vibration $\nu_{\text{N=O}}$, et l'on observe effectivement cette première harmonique à 2.98μ dans le cas de DNO_2 .

L'examen de la courbe d'absorption montre immédiatement que la bande en litige possède un contour complexe (alors que la bande $2 \nu_{\text{N=O}}$ de DNO_2 montre une structure de doublet très nette), dont l'interprétation est facile : il y a là deux bandes superposées l'une est la première harmonique $2 \nu_{\text{N=O}}$, l'autre correspond au dédoublement de la fondamentale ν_{OH} . Ce dédoublement est d'ailleurs confirmé, comme pour la fréquence ν_{OH} , par l'existence de deux bandes à l'emplacement prévu pour la première harmonique (vers 1.4μ).

Cette discussion nous conduit donc à une conclusion formelle : *on observe le dédoublement de toutes les fréquences fondamentales de HNO_2 et des cinq fréquences fondamentales observées de DNO_2 .*

Nous avons vérifié que ce dédoublement ne pouvait être attribué à une association intermoléculaire : comme dans le cas du nitrite de méthyle, le rapport d'intensité des deux bandes d'une paire est indépendant de la pression.

Rappelons d'ailleurs que, dans les alcools par exemple, une telle association n'affecte que la fréquence OH, les autres fréquences de la molécule restant pratiquement inchangées.

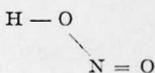
Comme pour les nitrites d'alkyles, l'hypothèse de l'existence d'isomères de rotation est la seule capable d'interpréter les faits observés.

Rappelons que Jones ⁽¹⁾ avait émis l'hypothèse de l'existence de 2 formes isomères de l'acide nitreux pour interpréter la présence de 2 maxima d'absorption dans la région de $1,4 \mu$. Cette hypothèse est donc confirmée, mais d'autre part, il est facile de montrer qu'elle repose sur une base erronée. En effet, l'intervalle de fréquence existant entre les deux maxima d'absorption observés par cet auteur est de l'ordre de 30 cm^{-1} seulement, alors que l'intervalle de fréquences existant entre les 2 bandes $2\nu_{\text{OH}}$ cis et trans, est compris entre 300 et 400 cm^{-1} . Il est très probable que les 2 bandes observées par Jones correspondent simplement à la structure de la bande $2\nu_{\text{OH}}$ trans.

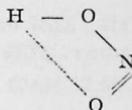
Attribution des fréquences aux formes cis et trans. — Ici malheureusement, il n'a pas encore été possible, comme dans le cas des nitrites d'alkyles, de recourir à l'influence de la température pour faire cette attribution : le système étudié est complexe et une variation de température déplace, non seulement l'équilibre entre les deux isomères de rotation, mais également les trois équilibres chimiques signalés au début de ce travail : il est très difficile de dégager, dans la variation d'intensité des bandes, la part qui revient à une variation de la proportion des isomères de rotation. Ceci nous prive de renseignements directs pour l'attribution des fréquences aux formes cis et trans de la molécule, et nous avons dû pour cela utiliser des procédés détournés.

Remarquons d'abord le décalage considérable (près de 200 cm^{-1}) entre la fréquence OH des deux formes de la molécule : ce décalage est comparable à celui que l'on observe ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) entre les deux fréquences OH, libre et associée, des alcools; ceci est également vrai pour les deux fréquences OD de la molécule deutérée. Il semble donc légitime d'admettre que nous avons affaire ici à une véritable association intramoléculaire et que les deux formes de la molécule d'acide nitreux peuvent s'écrire :

(1) E. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2274-2276, 1943.



forme trans
ou libre



forme cis
ou associée

Ceci conduit immédiatement à attribuer les fréquences ν_{OH} (ou ν_{OD}) et $\nu_{N=O}$ les plus élevées à la forme trans.

Par contre, la fréquence de déformation OH des alcools est plus élevée dans la molécule associée que dans la molécule libre.

Par analogie, nous attribuerons la fréquence δ_{HON} (et δ_{DON}) la plus élevée à la forme cis.

Des deux fréquences $\nu_{N=O}$ la plus élevée est attribuée à la forme cis, par analogie avec les nitrites organiques.

Ceci permet d'attribuer la fréquence de combinaison $\nu_{N=O} + \nu_{N=O}$ à la bande faible observée à 4.01μ (théoriquement 4.01μ , aussi bien pour la forme cis que pour la forme trans) dans HNO_2 , à 4.10μ (théorie : 4.09μ pour la forme trans, 4.10μ pour la forme cis) dans DNO_2 .

Au contraire, si l'on prenait pour $\nu_{N=O}$ cis la fréquence la plus basse, on trouverait, pour $\nu_{N=O} + \nu_{N=O}$, les valeurs suivantes :

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 3.91 μ pour HNO_2 trans | 3.98 μ pour DNO_2 trans |
| 4.11 » » cis | 4.24 » » cis |

valeurs qui ne correspondent à aucune bande observable.

L'attribution des deux fréquences δ_{ONO} est plus délicate.

Par analogie avec les nitrites, on devrait attribuer la fréquence la plus basse à la forme trans. Or, cette bande est relativement faible (beaucoup plus faible que l'autre bande δ_{ONO}), alors que les autres bandes de la forme trans sont toutes très intenses (en général, beaucoup plus intenses que les bandes cis).

D'autre part, cette attribution conduit, pour la fréquence de combinaison $\delta_{ONO} + \nu_{N=O}$, aux valeurs suivantes :

HNO₂ cis : 2237 cm⁻¹ (4.47 μ)
HNO₂ trans : 2225 cm⁻¹ (4.49 μ)
DNO₂ cis et trans : 2212 cm⁻¹ (4.52 μ)

Aucune bande ne correspond à ces valeurs : or, cette fréquence de combinaison avait été observée avec une grande intensité dans les nitrites organiques, et l'on devait s'attendre à la retrouver ici.

Par contre, si l'on attribue la fréquence la plus basse à la forme cis, on trouve pour les fréquences de combinaison $\delta_{\text{ONO}} + \nu_{\text{N=O}}$ les valeurs suivantes :

HNO₂ cis 2164 cm⁻¹ 4.62 μ
HNO₂ trans 2298 cm⁻¹ 4.35 μ observé : 4.35 μ
DNO₂ cis 2137 cm⁻¹ 4.68 μ
DNO₂ trans 2287 cm⁻¹ 4.37 μ observé : 4.35 μ

On trouve donc ici une bande dont la position correspond, aux erreurs de mesure près, à la position calculée pour la forme trans. On n'observe pas la bande similaire de la forme cis, mais cela est normal si l'on tient compte du fait que les fondamentales correspondantes sont beaucoup plus faibles dans la forme cis que dans la forme trans.

Nous attribuerons donc la fréquence la plus basse à la forme cis.

Enfin, une attribution certaine de la dernière fréquence (déformation hors plan) n'est pas possible, faute de renseignements suffisants. Tout au plus pourrait-on supposer que la fréquence la plus basse appartient à la forme trans, parce qu'elle correspond à la bande la plus intense.

Nous avons rassemblé, dans le tableau I, les fréquences fondamentales de l'acide nitreux (ordinaire et deutéré) avec leur attribution aux formes cis et trans.

TABLEAU I. — FRÉQUENCES FONDAMENTALES

| Vibration | HNO ₂ | | DNO ₂ | |
|-----------------------|------------------|-------|------------------|-------|
| | cis | trans | cis | trans |
| Déformation hors plan | 638 | 545 ? | | |
| δ_{ONO} | 525 | 598 | 517 | 592 |
| $\nu_{\text{N-O}}$ | 855 | 793 | 817 | 739 |
| δ_{DON} | | | ~1086 | 1015 |
| δ_{HON} | ~1370 | 1267 | | |
| $\nu_{\text{N=O}}$ | 1639 | 1700 | 1620 | 1695 |
| ν_{OD} | | | 2537 | 2658 |
| ν_{OH} | ~3425 | ~3590 | | |

TABLEAU II. — (HARMONIQUES ET COMBINAISONS)

| HNO ₂ | | DNO ₂ | |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| ν obs. (cm ⁻¹) | Attribution | ν obs. (cm ⁻¹) | Attribution |
| 1047 | 2 $\delta_{\text{ONO cis}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ | | |
| 1084 | 2 $\tau_{\text{HNO}_2} = 1090$ | | |
| 1196 | 2 $\delta_{\text{ONO trans}} = 1196$ | 1184 | 2 $\delta_{\text{ONO trans}} = 1184$ |
| | | 2000 | 2 $\delta_{\text{DON trans}} = 2030$ |
| 2298 | $\delta_{\text{ONO}} + \nu_{\text{N=O trans}} = 2298$ | 2298 | $\delta_{\text{ONO}} + \nu_{\text{N=O trans}} = 2287$ |
| | 2 $\delta_{\text{HON trans}} = 2534$ | | |
| ~2494 | $\nu_{\text{N=O}} + \nu_{\text{N-O trans}} = 2493$ | ~2439 | $\nu_{\text{N=O}} + \nu_{\text{N-O trans}} = 2444$ |
| | " cis = 2495 | | " cis = 2437 |
| 3247 | 2 $\nu_{\text{N=O cis}} = 3280$ | 3215 | 2 $\nu_{\text{N=O cis}} = 3244$ |
| 3367 | 2 $\nu_{\text{N=O trans}} = 3390$ | 3356 | 2 $\nu_{\text{N=O trans}} = 3390$ |
| ~6750 | 2 $\nu_{\text{OH cis}} = 6850$ | ~5000 | 2 $\nu_{\text{OD cis}} = 5074$ |
| ~7140 | 2 $\nu_{\text{OH trans}} = 7180$ | ~5235 | 2 $\nu_{\text{OD trans}} = 5316$ |

Le tableau 2 donne les harmoniques et combinaisons observées.

REMARQUES SUR L'INSTABILITÉ DES NITRITES ORGANIQUES
ET DE L'ACIDE NITREUX.

On sait que, dans les conditions normales (c'est-à-dire à la température ordinaire et en présence de lumière), il est impossible de conserver des nitrites purs.

Il se produit une série de réactions complexes, assez lentes d'ailleurs. Par exemple, dans le cas du nitrite de butyle normal, après 5 mois, le liquide ne contient plus que 20 à 25 % du nitrite original (1).

Il s'agit probablement d'une décomposition à la fois thermique et photo-chimique, la seconde étant de loin prépondérante.

Ces deux modes de décomposition ont déjà été étudiés par de nombreux auteurs, en particulier par Steacie et ses collaborateurs (2) pour la décomposition thermique, par Thompson (3) (4) (5) et Coe et Doumani (6) pour la décomposition photo-chimique.

Les produits qui résultent de cette décomposition sont différents dans l'un et l'autre cas, mais il semble bien que le processus primaire soit le même : il y aurait rupture, dans la molécule, de la liaison simple N—O :



Remarquons que la fréquence infra-rouge correspondant à cette liaison est relativement basse, de l'ordre de 800 cm^{-1} seulement.

Chose curieuse, cette fréquence est nettement plus basse

(1) *Organic Syntheses*. Vol. 16, p. 8.

(2) Steacie. Atomic and free radical reactions, 1946, pp. 141-143.

(3) H.W. THOMPSON et C.H. PURKIS, *Trans. Far. Soc.*, 32, 674-680, 1936.

(4) C.H. PURKIS et H.W. THOMPSON, *Trans. Far. Soc.*, 32, 1466-1474, 1936.

(5) H.W. THOMPSON et F. DAINTON, *Trans. Far. Soc.*, 33 1546-1555, 1937.

(6) C. COE et T. DOUMANI, *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 70, 1516-1519, 1948.

dans l'acide nitreux (793 cm^{-1}) que dans le nitrite de méthyle (814 cm^{-1}). (Nous comparons ici les fréquences de la forme trans uniquement).

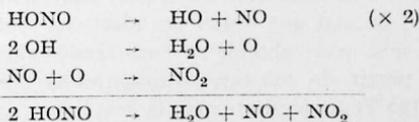
Un simple effet de masse aurait conduit, au contraire, à une élévation de fréquence dans l'acide nitreux (HONO est une molécule plus légère que CH_3ONO). Ceci indique que la liaison simple N-O est plus faible encore dans HONO que dans CH_3ONO ; le comportement anormal de cette liaison dans l'acide nitreux est encore montré par le décalage anormalement fort de cette fréquence quand on passe de HNO_2 à DNO_2 .

Par contre, la fréquence $\nu_{\text{N-O}}$ est plus élevée dans HONO (1700 cm^{-1}) que dans CH_3ONO (1681 cm^{-1}). De même, si l'on compare les fréquences OH dans les acides nitreux et nitrique, on trouve une fréquence plus élevée dans HNO_2 (3590 cm^{-1}) que dans HNO_3 (3570 cm^{-1}).

Si donc on compare l'acide nitreux à des composés analogues (CH_3ONO pour les liaisons N—O et N=O, et HNO_3 pour la liaison OH), on observe un renforcement des liaisons extrêmes OH et N=O, et un affaiblissement de la liaison centrale N—O.

Par conséquent, pour l'acide nitreux comme pour ses esters, le processus primaire de décomposition serait la rupture de la liaison simple N—O.

On aurait alors la suite de réactions :

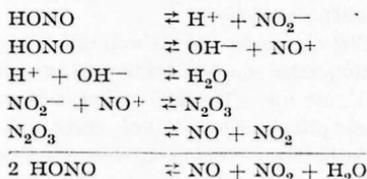


Mais on peut imaginer, en solution tout au moins, un mécanisme un peu différent.

Le processus initial serait toujours la rupture de la liaison simple N—O, mais cette rupture donnerait cette fois, non pas des radicaux, mais ainsi que l'a supposé Noyes en 1933 ⁽¹⁾, des ions OH^- et NO^+ .

(1) W. NOYES, *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 55, 3888, 1933.

Comme d'autre part, l'acide nitreux se dissocie également en ions H^+ et NO_2^- , on aurait la suite de réactions :



Le N_2O_3 apparaît ici comme un intermédiaire obligatoire. On observe effectivement la formation immédiate de N_2O_3 (coloration bleue) quand on mélange des solutions aqueuses froides de nitrite sodique et d'acide sulfurique. Cet établissement très rapide de l'équilibre s'accorde bien avec le caractère ionique des réactions proposées ci-dessus.

RÉACTION RAPIDE DE L'ACIDE NITREUX AVEC LES ALCOOLS.

Comme nous venons de le rappeler, l'hypothèse de la dissociation de HNO_2 en ions OH^- et NO^+ n'est pas nouvelle : elle a été émise par Noyes (1), pour expliquer la réaction de formation des esters nitreux à partir d'acide nitreux et d'alcool.

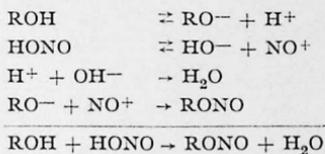
Le schéma général $ROH + HONO \rightarrow RONO + H_2O$ semble indiquer qu'il s'agit tout simplement d'une estérification du type ordinaire. Or, on sait que toutes ces réactions sont lentes et incomplètes et que, pour obtenir de bons rendements, il est indispensable de partir de substances anhydres et d'éliminer autant que possible l'eau produite par la réaction.

La réaction de l'acide nitreux avec les alcools semble réellement l'antithèse de ces réactions d'estérification : non seulement la réaction est très rapide et presque complète (rendements de l'ordre de 90 % ou plus), mais encore les réactifs peuvent être dilués dans un grand volume d'eau, sans que cela affecte sérieusement le rendement de l'opération : on retrouve ici les caractères principaux des réactions ioniques.

Noyes suppose donc que l'acide nitreux se dissocie en ions

(1) W. NOYES, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 55, 3888, 1933.

OH^- et NO^+ . Comme d'autre part l'alcool subit une dissociation faible, mais non négligeable, en ions H^+ et RO^- , le schéma de la réaction devient :



Les considérations exposées dans le paragraphe précédent constituent un argument supplémentaire en faveur de cette hypothèse.

Nous remercions le F. N. R. S. et le Patrimoine de l'Université de Liège pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée et qui nous a permis de compléter de manière adéquate notre appareillage.

Université de Liège
Laboratoires de Chimie Générale et de
Chimie Physique
Centre d'Analyse spectrale moléculaire.
