

## Sur la constitution des composés oxygénés de l'azote.

En collaboration avec E. Durand.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2<sup>e</sup> sér., t. XLVI, n<sup>o</sup> 7, juillet 1878.)

Les combinaisons oxygénées de l'azote ont depuis longtemps déjà fixé l'attention des chimistes : aussi a-t-il paru, dans ces derniers temps surtout, un nombre considérable de mémoires témoignant des efforts persévérants faits en vue de connaître les relations et les fonctions chimiques de ces corps.

On peut le dire, l'histoire générale de la plupart des classes des composés dans lesquels entre l'azote est près d'être aussi satisfaisante qu'il est possible qu'elle le soit, du moins en se plaçant au point de vue des doctrines qui ont cours actuellement dans la science. Cependant, si, quittant les conceptions d'ensemble et cessant de considérer les grands groupes du tableau formé par ces corps, on s'attache davantage à pénétrer les détails intimes de chacun d'eux, on est frappé, à chaque instant, du nombre considérable de faits peu ou mal connus que l'on rencontre et, nous dirons même plus, des contradictions qui paraissent exister entre eux.

Sous ce rapport, les classes des amines et des amides ainsi que celle, si intéressante, des composés azoïques, dont le premier représentant fut déjà découvert en 1834 par Mitscherlich, pourraient donner matière à plus d'une étude. Cependant, nous n'avons pas pour objet de nous en occuper, — du moins pour le moment, — mais bien de porter notre attention sur une classe plus ancienne encore, celle des combinaisons oxygénées de l'azote. Celle-ci présente aussi plus d'une partie obscure.

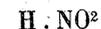
La question de la constitution des combinaisons oxygénées de

l'azote a fait l'objet, dans ces derniers temps, de travaux remarquables exécutés par l'habile et savant expérimentateur de Zurich, Victor Meyer, ainsi que par plusieurs de ses élèves (\*).

Avant ces recherches on avait pris coutume d'écrire les acides nitrique et nitreux comme il suit :



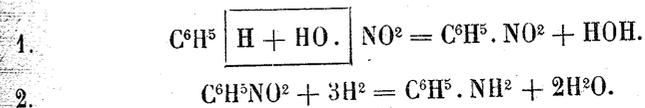
et



et, en conséquence, l'anhydrique hyponitrique



La raison de cette manière de voir se trouvait en grande partie justifiée par le fait de la génération facile des combinaisons nitrées par l'action de l'acide nitrique sur le benzol et ses dérivés. L'expérience enseignait, en effet, que ces combinaisons nitrées n'étaient pas saponifiables et de plus que les réducteurs les transformaient en amines et ne parvenaient pas à mettre de l'ammoniaque en liberté; on en a conclu que dans ce corps le groupe — NO<sup>2</sup> se trouvait uni au radical carboné directement par l'atome d'azote sans l'intermédiaire de l'oxygène, et ces réactions purent être facilement représentées par le schème suivant :

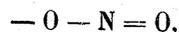


On fut tenté ensuite de croire que dans l'acide nitreux le groupe devait avoir la même structure que celle de son correspondant de l'acide nitrique et que l'anhydride hyponitrique, participant des deux, devait s'écrire NO<sup>2</sup>—NO<sup>2</sup>. Cependant, si telle avait été la vérité, le peroxyde d'azote aurait dû engendrer facilement des dérivés nitrés

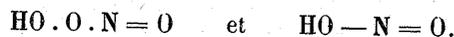
(\*) Des notes préliminaires ont paru sur ce sujet, à diverses reprises, dans les *Bulletins de la Société chimique allemande* (t. V et t. VI) et ont été refondues dans un mémoire intitulé : *Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe* von VICTOR MEYER. (ANNALEN DER CHEMIE UND PHARM., Bd 171, p. 1. Voir aussi Bd 180, p. 411.)

proprement dits en réagissant avec les hydrocarbures non saturés de la série de l'éthylène : les expériences de Kekulé, de Semenoff, de Guthrie, de Louis Henry et surtout de Victor Meyer (\*) montrèrent toutes que, dans ces conditions, il ne se forme pas trace de ces dérivés, mais plutôt des dinitroxydes de ces hydrocarbures, donnant naissance à de l'ammoniaque et à des glycols sous l'influence des réducteurs.

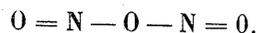
Meyer conclut de ces faits que dans l'anhydride hyponitrique les groupes  $-NO^2$  sont tous deux constitués comme il suit :



et que, par suite, les acides nitrique et nitreux devaient être exprimés respectivement par



Ce qui fortifia en lui cette manière de voir, c'est que l'anhydride nitreux ne donnait pas naissance à des dérivés nitrés par sa réaction sur les alcools, mais bien à des nitrites : ceci ne peut s'interpréter aisément, à la vérité, que si la formule de l'anhydride nitreux est la suivante :



En résumé, avant les recherches de Meyer, on ne connaissait que des dérivés nitrés proprement dits, appartenant à la série aromatique. Les premiers dérivés de la série grasse furent obtenus par ce chimiste en faisant réagir sur du nitrite d'argent les iodures des alcools monoatomiques. La réaction a lieu conformément à l'équation

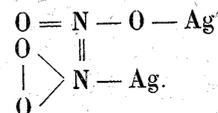


et paraît être générale ; du moins on a obtenu, jusqu'aujourd'hui, un nombre déjà assez grand de ces corps intéressants.

Pour pouvoir se rendre compte de cette action et surtout pour en tirer une conclusion relative à la constitution des nitrites, — et du

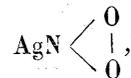
(\*) *Loc. cit.*, pp. 5 et suiv.

nitrite d'argent en particulier, — il est de la plus haute importance de noter que Meyer a obtenu, dans plusieurs cas, non pas exclusivement un dérivé nitré proprement dit, mais un mélange de ce corps et de nitrites des radicaux alcooliques. Cette circonstance a fait présumer, à Meyer, que la molécule de nitrite d'argent renferme plusieurs groupes  $-NO^2$  dont les uns auraient la structure  $-NO^2$  et les autres la structure  $-ON=O$  ; il admet même l'hypothèse que ce sel d'argent répondrait à la formule :

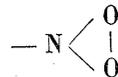


Il n'attache cependant pas la moindre portée positive à cette manière de voir, car il fait remarquer qu'elle ne permet pas de rendre compte commodément de la génération des dérivés nitrés qui se produisent sans mélange de nitrites organiques.

Ainsi, si l'on s'en tient à ce qui précède, il est visible que la question de la constitution du nitrite d'argent est loin d'être résolue et qu'elle conduit même à des contradictions manifestes, car si l'on admet que la structure de la molécule d'acide nitreux soit  $HO-N=O$ , à cause de la formation exclusive des nitrites organiques pendant la réaction de l'anhydride nitreux sur les alcools, on doit admettre, d'autre part, que tout au moins le nitrite d'argent réponde en partie à la formule



c'est-à-dire que pendant la formation de ce sel, le résidu moléculaire  $-ON=O$  se transforme en

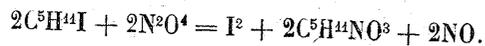


Cette supposition, sans porter en soi rien d'absurde, manque cependant de preuve expérimentale qui la rende positive.

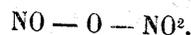
L'année même de la publication du mémoire de Meyer, L. Henry fit connaître ses vues sur la constitution de l'anhydride hyponi-

trique (\*) et, partant, celles sur la constitution des acides nitrique et nitreux.

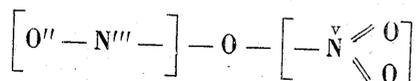
Ayant fait réagir l'anhydride hyponitrique sur l'iodure d'amyle, il constata la mise en liberté de l'iode et la formation du *nitrate d'amyle* à côté d'oxyde d'azote selon



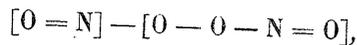
Il conclut de cette réaction que le groupe  $—NO^5$  préexiste dans la molécule  $N^2O^4$  et que celle-ci doit être  $NO (NO^3)$ , c'est-à-dire de « l'azotate d'azotyle » ou bien l'anhydride mixte nitro-nitrique



Sans vouloir s'exprimer d'une façon positive au sujet de la constitution des groupes  $—NO$  et  $—NO^5$  eux-mêmes, il paraît assez disposé à admettre que la formule suivante puisse rendre compte de la structure de  $N^2O^4$  :



où l'un des atomes d'azote serait triatomique et l'autre pentaatomique. En un mot, les deux groupes  $NO^2$  dans  $N^2O^4$  ne seraient pas identiques comme le pense Meyer. Toutefois, ne considérant pas — et avec beaucoup de raisons — la question de l'atomicité de l'azote résolue, il n'exclut pas la possibilité d'exactitude de la formule



dans laquelle les deux atomes d'azote seraient triatomiques.

On voit, par l'ensemble des considérations précédentes, que la question de savoir si le groupe  $—NO^2$  de l'acide nitrique est identique ou isomère avec le groupe  $—NO^2$  de l'acide nitreux n'est pas encore résolue. Nous avons essayé de répondre à cette question au

(\*) L. HENRY, *Sur l'anhydride hypoazotique*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 2<sup>e</sup> série, t. XXXVIII, nos 9 et 10, 1874.)

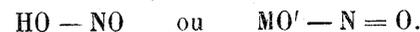
moyen d'une réaction très simple dont nous avons l'honneur de communiquer les résultats à l'Académie.

Il y a déjà longtemps que Gay-Lussac a montré que le chlore et l'oxyde nitrique s'unissaient pour engendrer le chlorure azoteux



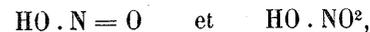
La nature chimique de ce corps fut étudiée ensuite par plusieurs chimistes : d'abord par Muller (\*), qui l'obtint par l'action du pentachlorure de phosphore ou de l'acide chlorhydrique sur  $N^2O^4$ , et puis par Geuther et Michaelis (\*\*), qui montrèrent qu'il prenait facilement naissance par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide nitreux ou sur  $N^2O^4$ ; enfin Naquet (\*\*\*) le prépara à son tour, en faisant réagir le pentachlorure sur le nitrate de potassium et montra qu'il engendrait des nitrites par son action sur les bases.

Il résulte clairement de ces faits que le corps  $Cl.N = O$  est le chlorure de l'acide nitreux et que par conséquent l'acide nitreux, ou les nitrites, présentent la structure



D'un autre côté, le chlorure de l'acide nitrique  $Cl.NO^2$  a été obtenu également par différentes réactions dont les plus intéressantes, pour la question qui nous occupe, sont l'action du chlore sur l'anhydride hyponitrique à chaud (iv), l'action du chlore sur le nitrate d'argent (v) et enfin celle de l'oxychlorure de phosphore sur le même sel (vi).

Toutes ces réactions montrent que l'on doit considérer l'acide nitrique comme formé d'un groupe  $HO—$  et d'un groupe  $NO^2$ , mais ne projettent absolument aucune lumière sur la constitution du groupe  $—N(O)^2$  lui-même. En un mot, l'état actuel de nos connaissances nous autorise à écrire les acides nitreux et nitrique comme il suit :



(\*) GMELIN, *Kraut's Handbuch der Chemie*, 6<sup>te</sup> Auflage, I, 2, 369.

(\*\*) *B. richte der deutsch. chem. Gesellschaft*, IV, 766.

(\*\*\*) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 9 mars 1860.

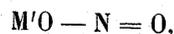
(iv) HASENBACH, *Gmelin-Kraut's Handbuch*, 6<sup>te</sup> Auflage, I, 2, 563.

(v) ODET et VIGNON, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 96.

(vi) IDEM, *Ibidem*, t. LXIX, p. 1142.

mais rien ne nous dit encore si le groupe  $\text{NO}^2$  de l'acide nitrique est isomère ou identique à celui de l'acide nitreux.

La molécule des nitrites pouvant être exprimée par



nous avons cru que si l'expérience montrait la possibilité de remplacer l'atome  $\text{M}'$  par un atome de chlore, pour transformer par là le nitrite en chlorure nitrique, on pourrait en conclure que ce  $\text{Cl}.\text{NO}^2$  doit s'écrire



et que, par conséquent, la structure de l'acide nitrique serait



A cet effet nous avons fait réagir le chlore sur le nitrite d'argent.

Nous avons préparé du nitrite de potassium en traitant une solution moyennement concentrée d'hydrate de ce métal par de l'anhydride nitreux obtenu par l'action de l'anhydride arsénieux sur l'acide nitrique. Après avoir éliminé, par cristallisation, la majeure partie du nitrate qui avait pris naissance, nous avons précipité l'acide nitreux par le nitrate d'argent en solution. Le nitrite d'argent obtenu fut parfaitement lavé à l'eau pure jusqu'à ce que les eaux de lavage, examinées à la flamme, ne donnassent plus la coloration du potassium. Ceci fait, le nitrite fut desséché provisoirement dans une étuve chauffée par la vapeur d'eau, puis introduit dans le vase où il devait subir l'action du chlore.

Ce vase, en verre, était construit au moyen d'un tube de 0<sup>m</sup>,02 de largeur et 0<sup>m</sup>,12 de haut, fermé à l'un des bouts et recevant par l'autre un tube fin, plongeant jusqu'au fond du tube large et devant servir à l'arrivée du chlore.

Pour éviter dans les assemblages toute matière sur laquelle le chlore aurait pu agir, nous avons soudé à la lampe ces deux parties de l'appareil; enfin, latéralement se trouvait soudé un troisième tube destiné au dégagement des produits de la réaction.

C'est dans cet appareil même que la dessiccation complète du sel d'argent a été opérée. Pour cela nous avons fait circuler à travers la

masse du nitrite d'argent, chauffé, un courant d'air sec et chaud pendant plusieurs heures, jusqu'à ce qu'il n'entraînât plus d'humidité.

Après cela, le tube devant donner passage au chlore fut mis en communication avec un flacon rempli de chlore d'où l'on pouvait chasser ce dernier par la chute d'un filet d'acide sulfurique. Toutes les dispositions furent prises d'ailleurs pour sécher le gaz autant que possible. Le tube de dégagement du vase renfermant le nitrite d'argent fut réuni à un second appareil identique au précédent et refroidi au moyen d'un mélange de sulfate de sodium cristallisé et d'acide chlorhydrique. Ce récipient, qui ne contenait aucun liquide, était destiné à condenser, si possible, les gaz qui se produiraient pendant la réaction. Enfin ce dernier récipient fut mis en communication avec un tube à boules renfermant de l'eau distillée, et les dispositions nécessaires furent prises également pour recueillir les gaz qui ne se seraient pas dissous dans l'eau.

Après avoir chassé l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'anhydride carbonique, nous avons déterminé l'arrivée du chlore.

L'action commence à froid. Au contact du nitrite d'argent, le chlore donne naissance à d'épaisses vapeurs brunes, *mais à aucun moment de la réaction il ne se dégage de l'oxygène*. Les vapeurs brunes étaient absorbées par l'eau contenue dans le tube à boules. Lorsque le chlore se dégagea au travers du tube à boules, le nitrite d'argent fut chauffé et aussitôt les vapeurs brunes réapparurent.

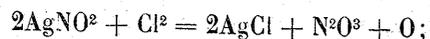
La réaction terminée, le liquide du tube à boules fut balayé pendant une demi-heure pour entraîner le plus possible de chlore dissous, après quoi l'examen du liquide eut lieu.

Une première portion, agitée fortement avec du mercure métallique pour la priver du chlore libre qu'elle contenait encore, donna un précipité de chlorure d'argent lorsqu'on la traita par le nitrate de ce métal. Ceci montre qu'elle renfermait une grande quantité d'acide chlorhydrique.

Une seconde portion décolora une solution étendue de permanganate de potassium (3 centimètres cubes décolorèrent 14 gouttes de  $\text{KMnO}_4$ ). L'acide nitreux étant le seul des acides de l'azote qui jouisse de cette propriété, nous sommes autorisés à conclure à la présence de ce corps dans le liquide. Du reste, pour ne laisser aucun doute à cet égard, une troisième portion fut additionnée d'empois d'amidon renfermant de l'iodure de cadmium (essayé au préalable)

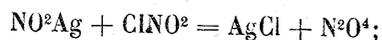
et donna lieu à une coloration et à un précipité bleu intense. Enfin nous avons constaté également la présence d'une grande quantité d'acide nitrique dans le liquide, en soumettant à la cristallisation la liqueur neutralisée par l'hydrate de potassium.

Il résulte de là que le chlore réagit avec facilité, à froid, sur le nitrite d'argent pour donner naissance à du chlorure nitrique  $\text{Cl}-\text{NO}^2$  et non à l'anhydride nitreux, comme on aurait pu le croire par analogie avec son action sur le nitrate d'argent : car dans ce cas nous aurions dû constater un dégagement d'oxygène, comme l'équation suivante met la chose en évidence :



de plus, il n'aurait pu se produire de l'acide chlorhydrique par la réaction de cet anhydride sur l'eau.

La présence d'un peu d'acide nitreux parmi les produits de la réaction nous porte à croire que le chlorure nitreux réagit sur une molécule de nitrite d'argent non encore attaquée pour donner naissance à de l'anhydride hyponitrique selon

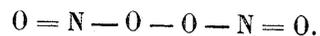


ce  $\text{N}^2\text{O}^4$ , réagissant à son tour sur l'eau, engendre de l'acide nitrique et de l'acide nitreux.

Les produits de la réaction avec l'eau, du corps qui se forme par l'action du chlore sur le nitrite d'argent étant presque exclusivement de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, il se vérifie que le chlore se substitue à l'argent du nitrite, atome par atome, pour former le chlorure nitrique. En conséquence, la structure du groupe  $-\text{NO}^2$  de l'acide nitrique est la même que celle de son correspondant de l'acide nitreux et les formules rationnelles de ces deux corps devront s'écrire respectivement



et comme corollaire immédiat la structure de  $\text{N}^2\text{O}^4$  sera



Il devient visible maintenant que l'action de  $\text{N}^2\text{O}^4$  sur les hydrocarbures de la série de l'éthylène doit engendrer des *dinitroxydes* et non des dérivés nitrés. De plus, le fait observé par V. Meyer, à savoir la production simultanée des nitrites et des dérivés nitrés, lors de l'action des iodures des radicaux alcooliques sur le nitrite d'argent, ne provient pas de ce que le sel d'argent est un mélange de deux corps isomères, mais il faudra plutôt chercher la raison du fait dans un passage des éthers nitreux aux dérivés nitrés par suite d'actions, non encore mises en évidence pour le moment, mais analogues à la transformation du cyanate d'ammonium en urée et à beaucoup d'autres de ce genre que des recherches récentes ont fait connaître. Nous sommes occupés, pour le moment, de l'examen de cette question, et si nos recherches aboutissent à des résultats positifs, nous aurons l'honneur de les faire connaître à l'Académie.

En terminant, nous attirerons encore l'attention sur la manière dont s'est comporté le chlore en présence du nitrite d'argent : il a donné lieu à un de ces phénomènes de substitution analogues à ceux que l'on constate dans la chimie organique, à savoir qu'un atome d'un élément électro-négatif prend la place, dans une molécule, d'un atome d'un élément électro-positif. On se le rappelle, ce sont des faits de cette nature qui ont contribué à faire abandonner les vues de Berzelius, et cependant il est permis de se demander si l'on n'a pas été trop loin dans les conclusions qu'on en a tirées. Ainsi les choses ne se passeraient-elles pas de la manière suivante ?

La nature électro-chimique d'un élément ou d'un groupe atomique n'étant qu'une chose relative, nous pouvons abandonner, pour l'intelligence de ces faits, la conception double de corps positifs et de corps négatifs et dire, que chaque élément ou groupe d'éléments peut être représenté par un certain niveau mesuré à partir d'une origine commune. De cette manière des corps de même niveau seraient des corps de nature électro-chimique identique et, par conséquent, sans tendance à s'unir; au contraire, des corps de niveau différent seraient doués d'énergies attractives plus ou moins considérables.

En un mot, la stabilité d'une combinaison se mesurerait à la grandeur de la différence des niveaux des groupes qui la composent. Cela étant, s'il existe une différence de niveau entre  $\text{Ag}$  et  $-\text{NO}^2$ ,  $\text{AgNO}^2$  devra exister, et si entre  $\text{Cl}$  et  $-\text{NO}^2$  il existe aussi une diffé-

rence de niveau, — qui pourra être autre que celle de Ag et NO<sup>2</sup>, soit en grandeur soit en sens —, Cl.NO<sup>2</sup> devra aussi exister, mais sa nature chimique sera inverse de celle de Ag NO<sup>2</sup>.

*Remarque.* Nous avons dans le cours de cette Note, doublé la formule de l'anhydride hyponitrique, quoique la densité de vapeur indique — NO<sup>2</sup> et non N<sup>2</sup>O<sup>4</sup>. Mais il nous paraît que les résultats que nous avons obtenus prouvent, eux aussi, que cette densité anormale est due à un phénomène de dissociation à la température ordinaire, sans quoi la génération de N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> par Cl.NO<sup>2</sup> sur AgNO<sup>2</sup> ne pourrait être interprétée : c'est ce que montre un simple examen du schème suivant :

