

Sur l'activité chimique de l'acide nitrique en solution

Autor(en): **Bolle, P. / Briner, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **14 (1932)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740828>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

P. Bolle et E. Briner. — *Sur l'activité chimique de l'acide nitrique en solution.*

Ces dernières années l'attention des chimistes a été tout particulièrement attirée par l'étude de la constitution des acides en général, et plus spécialement de l'acide nitrique, tels qu'ils se trouvent en solution. Nous rappellerons à ce propos les idées de Hantzsch sur la constitution des acides. Selon lui, les acides oxygénés en général, à l'état pur ne sont pas des composés hétéropolaires avec l'hydrogène lié ioniquement, mais des combinaisons homéopolaires dans lesquelles l'hydrogène fait partie du groupe hydroxyle. Sous cette forme, que Hantzsch désigne du nom de pseudo-acide, ils ne seraient donc pas des électrolytes.

Pour élucider des problèmes de ce genre, on a eu recours à l'examen de propriétés physiques, notamment à l'absorption de la lumière par les corps de constitution à étudier. C'est ainsi que von Halban et Eisenbrand ont montré que les spectres d'absorption des solutions aqueuses étendues d'acide nitrique sont identiques à ceux des solutions aqueuses de nitrates. Les solutions d'acide nitrique dans l'hexane donnent le même spectre que celles du nitrate d'éthyle; l'acide serait alors sous forme non dissociée (homéopolaire).

La connaissance de l'état de l'acide nitrique en solution se rattache donc au problème général de la dissociation des électrolytes dans l'eau et dans d'autres dissolvants. D'après la théorie électrostatique des solutions, les électrolytes forts seraient à peu près totalement dissociés dans l'eau, même en solution concentrée. Cependant certains auteurs, Nernst notamment, soutiennent qu'à côté des ions libres il se trouve toujours une certaine proportion non négligeable de molécules non dissociées. Cette opinion paraît justifiée par les études récentes des solutions, faites en déterminant leur spectre Raman.

A côté de ces procédés purement physiques d'appréciation de l'état des corps en solution, il nous a paru intéressant d'avoir

recours à des méthodes fondées sur l'étude des propriétés chimiques elles-mêmes. Il est bien certain, en effet, que les propriétés réactionnelles des corps dissous doivent dépendre dans une large mesure de l'état de ces corps en solution. Si par exemple on a des raisons de croire que certaines propriétés chimiques sont attribuables aux molécules non dissociées, on trouvera, dans l'examen de l'intensité avec laquelle se manifestent ces propriétés, un moyen de prouver l'existence des molécules non dissociées en solution et d'évaluer approximativement leur proportion. C'est là l'idée directrice principale qui nous a guidés dans nos recherches.

Le problème a donc été ramené à la recherche de réactions qui peuvent être considérées comme caractérisant les molécules d'acide nitrique non dissocié. Dans notre travail nous avons considéré deux de ces réactions: la réaction de l'oxyde d'azote sur l'acide nitrique, et la nitration. La première a déjà fait l'objet d'une étude dans les laboratoires de chimie technique et théorique. Le point de départ de ces recherches a résidé dans l'attribution, aux molécules d'acide nitrique, du pouvoir réactionnel vis-à-vis de l'oxyde d'azote. Nous avons repris cette étude, d'abord pour elle-même, et en second lieu en vue d'en comparer les résultats avec ceux enregistrés dans l'examen de la nitration. Les réactions de nitration ont été examinées dans un très grand nombre de recherches, surtout par les chimistes organiciens, qui ont principalement considéré les rendements atteints, sans se préoccuper de les relier à l'état de l'acide nitrique en solution. C'est à ce dernier point de vue que nous nous sommes placés en supposant, comme l'avait déjà présumé divers auteurs, que l'action nitrante de l'acide nitrique était due à la forme pseudo qui n'est pas dissociée. Nous avons procédé à une étude systématique de la nitration du phénol en solution aqueuse et en solution acétique.

Cet examen des particularités de la nitration nous a amenés à envisager aussi l'état de l'acide nitrique en solution dans l'acide sulfurique, car, comme on le sait, les nitrations organiques se font principalement avec les mélanges sulfonitriques. Pour avoir quelques précisions à ce sujet, nous avons eu recours à l'examen des bandes d'absorption caractérisant les solutions

renfermant différentes proportions d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Voici, brièvement résumées, quelques-unes des principales constatations que nous avons eu l'occasion de faire.

La mesure de l'équilibre entre l'oxyde d'azote et l'acide nitrique n'ayant pas donné de résultat suffisamment net, nous avons porté notre attention sur la vitesse d'absorption de l'acide nitrique en solution aqueuse et en solution acétique. L'absorption par l'acide nitrique en solution acétique, qui est un dissolvant beaucoup moins dissociant que l'eau, a été très rapide. On en a conclu que l'absorption du NO devrait être due à la partie non dissociée de l'acide nitrique.

L'examen des courbes de vitesse d'absorption nous a fourni des indications sur les valeurs absolues des coefficients de dissociation de l'acide nitrique dans l'eau. Ces coefficients sont beaucoup plus grands que ne le laisse prévoir la méthode de mesure ordinaire basée sur les conductibilités. Nous trouvons en effet un coefficient de dissociation de 0,900 pour une solution aqueuse 10N d'acide nitrique, alors que d'après la méthode ancienne et classique, fondée sur les mesures de conductibilité électrique, on trouve 0,172. La solution 5N aurait, selon cette méthode, un coefficient de 0,415 et nous trouvons 0,999.

C'est à des résultats semblables que l'on est arrivé par la méthode des spectres Raman.

L'étude des vitesses de nitration a montré aussi, qu'à concentrations égales, l'activité nitrante de l'acide nitrique était beaucoup plus marquée en solution acétique qu'en solution aqueuse. Il résulte donc aussi de cette deuxième série d'essais, que l'action nitrante de l'acide nitrique est due à la fraction non dissociée¹.

Dans la troisième partie de nos recherches, nous avons examiné les spectres d'absorption des mélanges sulfonitriques, lesquels sont généralement utilisés pour les nitrations. De l'examen comparatif des spectrogrammes des acides nitriques et sulfuriques, seuls ou mélangés, il ressort que l'addition d'acide

¹ Une étude semblable est en cours au laboratoire de chimie technique et théorique pour établir que l'action sulfonante de l'acide sulfurique est attribuable aux molécules non dissociées.

sulfurique a pour effet d'augmenter les proportions non dissociées de l'acide nitrique, ce qui explique en partie la forte activité nitrante des mélanges sulfonitriques.

Nous terminerons ici en faisant ressortir combien les méthodes physico-chimiques appliquées à l'étude des réactions chimiques peuvent rendre de grands services. C'est, en effet, à l'aide du calcul des constantes d'équilibre, des vitesses de réaction, et enfin grâce aux spectres d'absorption en lumière ultra-violette que nous avons pu énoncer les quelques conclusions auxquelles ont abouti ces recherches.

E. Briner et H. Biedermann. — *Particularités de la réactivité chimique de l'ozone en l'absence d'oxygène.*

Le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation a été défini dans de précédentes publications¹. Il consiste en une mobilisation, pour l'oxydation, de molécules d'oxygène qui, en l'absence d'ozone, n'eussent pas réagi. L'origine de cette activation de l'oxygène a été recherchée dans l'énergie qui devient disponible en plus grande quantité lorsque, dans un processus d'oxydation, on remplace l'oxygène par l'ozone, lequel, comme on sait, est un composé endothermique.

Un point important restait à préciser: la réactivité chimique propre à l'ozone en l'absence d'oxygène. Cette réactivité n'a pas été étudiée jusqu'à présent car, selon son mode de production habituel — effluation de l'oxygène ou de l'air — l'ozone est toujours accompagné d'un très grand excès d'oxygène. Dans ce but, les auteurs se sont servis des basses températures, réalisées avec l'air liquide, pour liquéfier l'ozone et le séparer de l'oxygène par fractionnement dans une atmosphère d'azote en dépression. L'ozone a ensuite été entraîné dans un courant d'azote dans le ballon à réaction où se trouvait le corps, aldéhyde

¹ C. R. Soc. Phys. et Hist. natur., Genève, 27 avril 1931; *Helv. chim. Acta*, Vol. 14, p. 794 (1931); E. BRINER, S. NICOLET et H. PAILLARD, *ibid.*, Vol. 14, p. 804 (1931); E. BRINER, A. DÉMOLIS et H. PAILLARD, *ibid.*, Vol. 15, p. 201 (1932).