

# Le spectre Raman des mélanges d'acide et d'anhydride nitriques

Autor(en): **Susz, B. / Briner, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **17 (1935)**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741564>

## **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.

un maître : *Considérations sur les équilibres photochimiques ; La stabilité des équilibres thermodynamiques et la mécanique statistique ; Sur l'équation d'un gaz dégénéré ; La dégénérescence du magnétisme aux températures élevées ; Essai d'une théorie d'émission des rayons B par les noyaux radioactifs* (avec H. Saini), etc.<sup>1</sup>.

Plus récemment, Shidlof s'était intéressé à l'une des questions qui préoccupent le plus actuellement les physico-mathématiciens : celle de la constitution des noyaux atomiques, et avait émis à ce propos une intéressante hypothèse concernant la constitution des noyaux lourds.

Enfin, tout dernièrement, en collaboration avec le professeur Juvet de Lausanne, il avait publié un mémoire très important sur l'une des questions les plus délicates et les plus élevées de la physique mathématique, relative aux *nombres de Clifford et à l'analyse vectorielle*.

Telle est, brièvement résumée, la belle carrière scientifique d'Arthur Schidlof. La mort est venue l'atteindre en pleine vigueur intellectuelle, à l'heure où l'on pouvait espérer le voir poursuivre longtemps encore sa belle et féconde activité.

Mais, à côté du savant modeste et de grande valeur, il y avait aussi l'homme, le collègue et l'ami. Tous ceux qui ont connu Arthur Schidlof et tout particulièrement l'auteur de ces lignes qui, plus spécialement, s'est trouvé à même d'apprécier ses grandes qualités, n'oublieront pas cette nature si sympathique et lui conserveront dans leur cœur un souvenir ému.

C.-E. GUYE.

#### Séance du 7 février 1935.

**B. Susz et E. Briner.** — *Le spectre Raman des mélanges d'acide et d'anhydride nitriques.*

Au cours d'un ensemble de recherches sur les rapports entre les propriétés réactionnelles et la constitution des acides sulfurique et nitrique, nous avons dû étudier le spectre Raman des oléums. En particulier, nous avons déjà fait une série

<sup>1</sup> Voir la liste complète des travaux d'Arthur SCHIDLOF au Catalogue des Publications des Professeurs de l'Université de Genève.

d'études sur le spectre Raman des solutions d'anhydride nitrique dans l'acide nitrique absolu. Le nom d'« oléum nitrique » a été donné à ces solutions par Ph.-A. Guye, E. Briner et leurs collaborateurs qui en ont étudié les propriétés dans des recherches restées inédites.

Il n'existe actuellement que peu de travaux sur le spectre Raman de l'acide nitrique absolu. Dadiou et Kohlrausch<sup>1</sup> et, d'autre part, Médard et Volkringer<sup>2</sup> ont obtenu des résultats légèrement divergents. D'autres auteurs, Aderhold et Weiss<sup>3</sup>, n'ont pas été au delà d'une concentration de 90%. Aussi notre premier travail a-t-il été de préparer et d'étudier à ce point de vue particulier l'acide nitrique absolu.

Nous nous sommes servis de la méthode habituelle: dans un appareil entièrement en verre, nous avons distillé sous le vide un mélange à volumes égaux d'acide nitrique concentré pur et d'acide sulfurique concentré monohydrate. Nous avons pris soin de distiller très lentement dans un ballon à long col, avec interposition d'un tampon de laine de verre pour empêcher autant que possible l'entraînement de l'acide sulfurique. Nous n'avons d'ailleurs pas constaté de réaction du produit distillé avec le nitrate de baryum.

Le contrôle de l'acidité a été fait selon la méthode volumétrique, d'une précision suffisante. Le titre de l'acide obtenu a varié entre 99,6 et 100,3%.

L'oléum nitrique a été préparé lui aussi dans un appareil entièrement en verre, par distillation très lente sous le vide de parties égales en poids d'acide nitrique absolu et d'anhydride phosphorique. On recueille ainsi un liquide plus ou moins riche en un dépôt blanc et qui peut contenir jusqu'à 50% en poids d'anhydride nitrique. Des solutions claires se forment jusqu'à la teneur de 30% environ d'anhydride nitrique, mais par suite de la décomposition continue de l'anhydride, des spectres Raman corrects n'ont été obtenus que jusqu'à la concentration de 21% environ. La détermination de la richesse

<sup>1</sup> DADIEU et KOHLRAUSCH. *Naturwissenschaften*, 19, 690, 1934, aussi Smekal-Raman Effekt, p. 376.

<sup>2</sup> MEDARD et VOLKRINGER. *C. R.* 197, 833, 1933.

<sup>3</sup> ADERHOLD et WEISS. *Zeit. f. Phys.*, 88, 83, 1934.

du mélange en anhydride a été faite aussi par analyse volumétrique, la précision relativement faible atteinte ici (environ  $\pm 1\%$  de  $N_2O_5$ ) nous étant suffisante.

Les spectres ont été pris tantôt avec un dispositif du type Baer (environ  $100\text{ cm}^3$  de solution), tantôt avec un autre appareil du type Wood ( $5\text{ cm}^3$ ). Le spectrographe était le GH de Steinheil <sup>1</sup>, avec la dispersion de  $30\text{ A}^\circ/\text{mm}$  pour la longueur d'onde  $4600\text{ A}^\circ$ , les plaques des Super-Isodux de Herzog. La détermination des fréquences Raman, dont nous n'avons pas voulu pousser la précision pour cette recherche, a été faite à l'aide du microphotomètre de l'Institut de Physique. Construction de la Société Genevoise des Instruments de Physique, selon les indications du professeur Weigle. Nous estimons la précision à  $6\text{ cm}^{-1}$ .

Voici, pour l'acide nitrique absolu (100%), les résultats des auteurs cités plus haut, comparés avec les nôtres (fréquences en  $\text{cm}^{-1}$ ):

Dadiou-Kohlrausch	607	667	916	—	—	1292	—	1665	1687
Médard-Volkringer	612	674	922	1048	1103	1295	1537	1679	
Susz-Briner . . .	606	668	921	1041	—	1297	1538	1665	1683

Nous ne voulons pas discuter pour le moment des détails concernant le dédoublement de certaines raies, que les premiers des auteurs cités ont déjà signalé et nous nous contentons comme eux de donner ici la moyenne des fréquences observées.

D'autre part, voici nos résultats pour différentes concentrations pondérales d'anhydride nitrique dans l'oléum:

Acide nitrique 100%	606	668	921	1041	1297	—	1538	1665	1683
Oleum 7% $N_2O_5$	608	678	921	1050	1298	1399	—	1669	1681
10%	—	667	923	1046	1296	1391	1538	1667	—
16%	607	667	925	1045	1302	1395	1540	1668	1675
17%	610	671	932	1044	1302	1395	1535	1674	
21%	610	677	930	1046	1306	1399	—	1679	

<sup>1</sup> Cet instrument a été acquis grâce à une subvention accordée au Laboratoire de Chimie théorique par la Société Académique, qui l'a prélevée sur le fond de souscription « Pour l'Université ». Nous exprimons ici de nouveau notre reconnaissance à son Comité.

Au point de vue de l'intensité, nous nous bornerons à indiquer ici que lorsque la concentration de l'anhydride nitrique augmente, l'intensité des fréquences 1046 et 1396  $\text{cm}^{-1}$  augmente considérablement, tandis que celle de la fréquence 1538  $\text{cm}^{-1}$  reste très faible.

Ces recherches étaient en cours lorsque très récemment Médard<sup>1</sup> a publié une note d'après laquelle une addition de 1/20.000 en volume d'acide sulfurique dans l'acide nitrique absolu suffirait à faire apparaître une fréquence d'environ 1400  $\text{cm}^{-1}$ , qui est attribuée par cet auteur à un complexe sulfonitrique. Nous avons vérifié, en effet, qu'une concentration de 17% en volume, par exemple, d'acide sulfurique dans l'acide nitrique absolu, fait apparaître avec beaucoup de netteté les fréquences 1048 et 1392  $\text{cm}^{-1}$ . Par contre, dans un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique monohydrate et d'acide nitrique 66%, la fréquence 1392  $\text{cm}^{-1}$  est absente. Cette dernière donnée est extraite de nos séries de mesures encore inédites sur les mélanges sulfonitriques.

Nous pensons que les fréquences 1048 et 1396  $\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité croit avec la teneur en anhydride nitrique sont liées à la présence de ce corps. Nous n'avons constaté qu'une fois la fréquence 1395  $\text{cm}^{-1}$  dans notre acide nitrique absolu, fréquence que Médard signale comme due à la présence de l'acide sulfurique entraîné lors de la préparation. Mais soit dans le cas de l'acide nitrique concentré, soit dans le cas des mélanges sulfonitriques, soit dans le cas des oléums, on peut admettre qu'un certain nombre de molécules sont sous la forme  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Notre étude de l'oléum rend cette hypothèse très vraisemblable.

A la suite des résultats de Médard, nous allons poursuivre nos recherches dans une voie un peu différente: préparation de l'acide nitrique absolu et de l'oléum nitrique en l'absence complète de l'acide sulfurique.

<sup>1</sup> MÉDARD, C. R. 199, 1615, 1934.