

Formation des acides nitreux et nitrique à partir des oxydes d'azote et de l'eau

Autor(en): **Briner, E.; Durand, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **95 (1912)**

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90233>

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.

« nitro » mobile : l'éther phénylique de la dinitro-2-6-p-anisidine, l'amino-3-dinitro-2-6-p-anisidine ainsi que son dérivé acétylé, etc.

Des recherches parallèles ont été faites dans la série de la p-phénétidine, avec la collaboration de M. FÜRSTENBERG. On a obtenu par un procédé analogue, en partant de la toluène sulfonyl-p-phénétidine et dans des conditions qui paraissent au premier abord plus avantageuses, une trinitro-p-phénétidine qui possède des caractères très semblables à ceux de la trinitro-2-3-6-p-anisidine.

Elle cristallise en belles aiguilles rouges, f. à 124-125°, son dérivé acétylé en aiguilles blanches, f. à 241-245°.

Cette nouvelle combinaison renferme, de même que la trinitro-anisidine un groupe « nitro » mobile, ce qui a permis, en admettant la même constitution, d'obtenir les dérivés suivants : méthylamino-3-dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 169-170°; hydroxy-3-dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 167°; éther phénylique-3- de la dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 151°; amino-3-dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 243-246°, etc.

Les auteurs se réservent de poursuivre les recherches dont il vient d'être question.

5. E. BRINER et E. DURAND (Genève). — *Formation des acides nitreux et nitrique à partir des oxydes d'azote et de l'eau.*

Plusieurs expérimentateurs ont déjà étudié ces systèmes, mais en opérant sur des solutions relativement diluées ou à des pressions d'oxyde d'azote ne dépassant pas 1 atm. Ces essais ont montré que la réaction :



est réversible, d'où :

$$\text{const.} = \frac{C^3_{\text{NO}_2\text{H}}}{C^2_{\text{NO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{NO}_3\text{H}}} \quad 1)$$

En étudiant ce problème dans toute sa généralité, c'est-à-dire en opérant également sur des solutions concentrées et à des pressions plus élevées que 1 atm., les auteurs ont été ame-

nés, pour expliquer les résultats obtenus, à formuler les suppositions suivantes, qui d'ailleurs sont confirmées par de nombreux faits : dans tous ces systèmes, le corps qui est l'origine des teintes vertes ou bleues est l'oxyde N_2O_3 , lequel à l'état liquide possède une coloration bleue très foncée. Mis en présence de l'eau, il y est soluble et réagit suivant :



d'où :

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H}}{C_{N_2O_3} \cdot C_{H_2O}} \quad 2)$$

Dans la phase aqueuse il y a donc N_2O_3 libre coloré en présence de NO_2H incolore. Lorsque la concentration de N_2O_3 atteint la limite de solubilité, il y a séparation d'une phase N_2O_3 liquide. N_2O_3 se comporte donc à l'égard de l'eau comme SO_2 ou CO_2 , à la seule différence qu'à l'état gazeux N_2O_3 se dissocie en oxyde et peroxyde. En combinant les relations 1) et 2) on arrive à :

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H} \cdot C^4_{NO}}{C_{H_2O} \cdot C^3_{N_2O_3}},$$

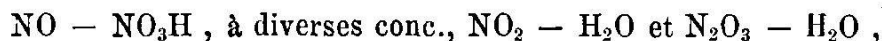
ou puisque la pression de NO est proportionnelle à C_{NO}

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H} \cdot P^4_{NO}}{C_{H_2O} \cdot C^3_{N_2O_3}}$$

ou encore si N_2O_3 forme une nouvelle phase à l'état pur :

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H} \cdot P^4_{NO}}{C_{H_2O}}$$

Ces relations permettent d'interpréter très facilement les phénomènes qui se manifestent dans les systèmes :



soit les variations des concentrations des différents constituants, les changements de teintes et les apparitions de phases nouvelles.

Si l'on opère sur de l'acide nitrique pur ou très concentré, il faut envisager en outre les deux relations :



qui expliquent les processus (formation d'une phase NO_2) dans les systèmes :



Au point de vue de la loi de phases, ces systèmes comportent trois constituants indépendants.

D'autres gaz liquéfiés (NOCl) ou d'autres corps liquides aux température et pression ordinaires (SO_2Cl_2 , SOCl_2 , etc.) donnent également lieu avec l'eau à des réactions équilibrées, qui feront l'objet de recherches ultérieures.

6. Fritz EPHRAIM (Bern). *Ueber die thermische Dissociation von Einlagerungsverbindungen.*

Es wurde eine Anzahl von Druck-Temperaturkurven von Verbindungen des Typus $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ aufgenommen und aus diesen nach der Formel

$$Q = \frac{2T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{p^1}{p^2}$$

die Bildungswärme berechnet. Die so erhaltenen Zahlen für die Bildungswärme sind in befriedigender Uebereinstimmung mit denjenigen, die sich nach der Formel

$$\log p = - \frac{Q}{4,571T} + 1,75 \log T + 3,3$$

ermitteln lassen, letztere Formel besteht aber nur dann zu Recht, wenn die Dissociation nach dem Schema $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}_2 + \text{NH}_3$ verläuft, nicht aber etwa nach dem Schema $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2 + 2\text{NH}_3$. Es geht also hieraus hervor, dass die Hexammine primär stets in Pentammine übergehen und da die Kurven der niederen Ammine denen der Hexammine analog sind, so ist zu schliessen, dass ein allmählicher Abbau durch Fortnahme je eines Ammoniakmoleküls möglich ist, dass also alle stöchiometrisch denkbaren Ammine von $(\text{NH}_3)_1$ bis $(\text{NH}_3)_6$ auch wirklich, wenn auch nur vorübergehend, existieren.

Dies steht im Widerspruch mit den bei den Hydraten gesam-