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

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 95 (1912)

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

Autor: Briner, E.; Durand, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90233

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

« 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 :

$$3NO_2H \rightleftharpoons 2NO + H_2O + NO_3H$$

est réversible, d'où :

$$\text{const.} = \frac{C^3_{NO_2H}}{C^2_{NO} \cdot C_{H_2O} \cdot C_{NO_3H}} \quad 1)$$

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 :

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2NO_2H\,,$$

d'où :

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

Dans la phase aqueuse il y a donc N_2O_3 libre coloré en présence de NO_3H 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 :

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_3H} \cdot C^4_{NO}}{C_{H_2O} \cdot C^3_{N_2O_3}}\,,$$

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

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_3H} \cdot P^4_{NO}}{C_{H_2O} \cdot C^3_{N_2O_3}}$$

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

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_3H} \cdot P^4_{NO}}{C_{H_2O}}$$

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

$NO - NO_3H$, à diverses conc., $NO_2 - H_2O$ et $N_2O_3 - H_2O$,

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 :

$$NO + NO_3H \rightleftharpoons NO_2H + NO_2 \text{ et } NO_2H + NO_3H \rightleftharpoons 2NO_2 + H_2O$$

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

$$NO - NO_3H \text{ conc. et } NO_2 - NO_3H \text{ conc.}$$

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, 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 $M(NH_3)_6X_2$ 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 $M(NH_3)_6X_2 \rightleftharpoons M(NH_3)_5X_2 + NH_3$ verläuft, nicht aber etwa nach dem Schema $M(NH_3)_6X_2 \rightleftharpoons M(NH_3)_4X_2 + 2NH_3$. 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 $(NH_3)_1$ bis $(NH_3)_6$ auch wirklich, wenn auch nur vorübergehend, existieren.*

Dies steht im Widerspruch mit den bei den Hydraten gesam-