

## Étude infra-rouge de quelques composés du type $K_2SO_4$ et $BaSO_4$

P. TARTE\* et G. NIZET

Université de Liège, Institut de Chimie, Liège, Belgique

(Received 10 September 1963)

**Abstract**—The relationships between infra-red spectra and isomorphism have been studied for the compounds  $K_2XO_4$  and  $BaXO_4$  ( $X^{VI} = S, Se, Cr$  and  $Fe$ ). Isomorphous compounds give very similar patterns in the high frequency regions including the stretching frequencies of the anion. These similarities are observed for pure compounds and also for dilute solid solutions. In the latter case, the triply degenerate mode  $\nu_3$  is represented by 3 narrow bands of approximately equal intensity, thus establishing the lowering of symmetry of the anion  $XO_4^{2-}$  in the crystal. A given anion present in dilute solid solution in a series of *isomorphous* compounds gives essentially the same infra-red pattern, irrespective of the chemical nature of the host crystal.

### INTRODUCTION

AU COURS d'une étude systématique du spectre infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates, l'un de nous a montré que des substances *isomorphes* contenant le même anion complexe  $XO_4$  donnent généralement des spectres extrêmement semblables, au moins dans le domaine des hautes fréquences correspondant aux vibrations de valence de l'anion considéré [1-3]. Cependant, cette règle n'est pas toujours applicable à des composés isomorphes contenant des anions *différents*. En plus du décalage de fréquence que l'on observe habituellement en pareil cas, on note parfois une altération de l'allure générale du spectre, altération dont l'origine a été discutée dans un autre travail [4].

Des phénomènes analogues se retrouvent lorsque l'on étudie le spectre d'un anion complexe en solution solide diluée. Mais, à l'encontre des phénomènes observés avec les substances pures, l'allure des bandes ne change pas, même lorsque l'on s'adresse à des anions différents. Par exemple, pour les composés isomorphes  $Zn_2SiO_4$  et  $Zn_2GeO_4$ , l'allure des bandes  $\nu_3 SiO_4$  du silicate pur est différente de l'allure des bandes  $\nu_3 GeO_4$  du germanate pur; mais les bandes  $\nu_3 SiO_4$  en solution solide diluée dans  $Zn_2GeO_4$  ont exactement le même profil que les bandes  $\nu_3 GeO_4$  en solution solide diluée dans  $Zn_2SiO_4$  [5].

Nous exposerons dans cet article les résultats fournis par l'étude spectrale des séries isomorphes  $K_2SO_4$ - $K_2CrO_4$ - $K_2FeO_4$  et  $BaSO_4$ - $BaSeO_4$ - $BaCrO_4$ - $BaFeO_4$ .

\* Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

[1] P. TARTE, *Nature* **186**, 234 (1960).

[2] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **19**, 25 (1963).

[3] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **19**, 49 (1963).

[4] P. TARTE, *Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur, sous presse*.

[5] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **18**, 467 (1962).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

(a) *Préparation des substances*

$K_2SO_4$ ,  $K_2SeO_4$  et  $K_2CrO_4$  sont des substances pures pour analyse.  $K_2FeO_4$  a été préparé en oxydant l'ion  $Fe^{3+}$  par l'ion hypochlorite en milieu fortement basique [6]; le ferrate est inévitablement contaminé par une petite quantité (1 à quelques pour cent) de carbonate potassique. Les composés de baryum (qui sont tous insolubles dans l'eau) ont été préparés par une double décomposition en solution aqueuse entre le chlorure de baryum et le sel potassique. Les solutions solides ont été obtenues, soit par cristallisation (pour les sels de potassium), soit par précipitation (pour les sels de baryum) de solutions contenant les deux anions nécessaires.

(b) *Prise des spectres*

Les spectres ont été obtenus au moyen d'appareils Perkin-Elmer 21 et 112 équipés de prismes de NaCl, KBr et CsBr. La méthode des pastilles de KBr a été utilisée systématiquement; toutefois, dans le cas du ferrate de potassium, il est indispensable d'enregistrer le spectre aussitôt après préparation de la pastille; en effet, la coloration des pastilles KBr- $K_2FeO_4$  commence à s'altérer après quelques jours, ce qui indique des réactions, vraisemblablement complexes, d'hydrolyse et d'oxydo-réduction.

## RÉSULTATS

A. *Substances pures*

Les spectres des 3 composés isomorphes  $K_2SO_4$ ,  $K_2CrO_4$  et  $K_2FeO_4$  sont représentés Fig. 1. L'allure des spectres est manifestement la même dans le domaine des

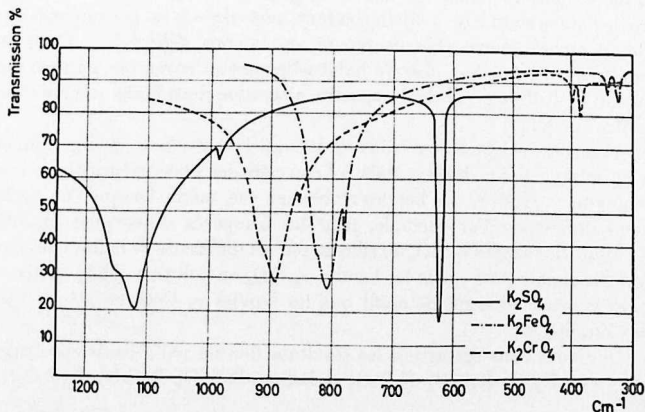


Fig. 1. Spectres comparés des composés isomorphes  $K_2SO_4$ ,  $K_2CrO_4$  et  $K_2FeO_4$

hautes fréquences, correspondant aux modes  $\nu_3$  et  $\nu_1$ . Il apparaît par contre des différences non négligeables dans le domaine des basses fréquences: le sulfate donne

[6] G. W. THOMPSON, N. T. ACKERMAN et J. SCHREYER, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1379 (1951).

une bande unique correspondant à  $\nu_4$ , tandis que le chromate et le ferrate donnent deux bandes de faible intensité. L'étude du spectre de vibration de l'ion  $CrO_4^{2-}$  en solution, publiée par STAMMREICH *et al.* [7] montre que les deux modes  $\nu_4$  et  $\nu_2$  sont situés vers 370 et 350  $cm^{-1}$ : il y a donc, pour les deux bandes 397 et 384  $cm^{-1}$  de  $K_2CrO_4$  solide, deux attributions possibles: ou bien il s'agit de deux composantes de  $\nu_4$ ; ou bien l'une des deux bandes correspond à  $\nu_4$  tandis que l'autre est due à  $\nu_2$  (ce dernier mode est normalement interdit en absorption, mais l'existence d'une bande attribuable à  $\nu_1$  montre que les règles de sélection ne sont pas respectées). Bien que la première attribution nous paraisse la plus probable, la seconde ne peut être exclue.

Il n'existe, sur le spectre de vibration des ferrates, aucune donnée spectrale susceptible de fournir des attributions indiscutables; l'extrême similitude des spectres de  $K_2CrO_4$  et  $K_2FeO_4$  nous autorise cependant à proposer des attributions identiques pour les bandes de basse fréquence (Tableau 1).

Tableau 1

$K_2SO_4$	$K_2CrO_4$	$K_2FeO_4$
$\sim 1145$ $f\acute{e}$ ] $\nu_3$	$\sim 915$ $f\acute{e}$ ] $\nu_3$	$\sim 825$ $f\acute{e}$ ] $\nu_3$
1117 ] $\nu_3$	893 ] $\nu_3$	809 ] $\nu_3$
981 $\nu_1$	853 $\nu_1$	782 $\nu_1$
617 $\nu_4$	397 ] $\nu_4$ ou	340 ] $\nu_4$ ou
	384 ] $\nu_4$ et $\nu_2$	322 ] $\nu_4$ et $\nu_2$

*f\acute{e}*: faible épaulement

Les résultats donnés par la série isomorphe  $BaSO_4$ ,  $BaSeO_4$ ,  $BaCrO_4$  et  $BaFeO_4$  se présentent de manière analogue: allure presque identique des spectres dans le domaine des hautes fréquences, différences non négligeables dans le domaine des basses fréquences (Fig. 2). Pour ces 4 composés,  $\nu_3$  est chaque fois représenté par un groupe de 3 bandes intenses nettement séparées, tandis que  $\nu_1$  apparaît comme une bande fine (cette bande paraît manquer dans le spectre du ferrate, mais elle est vraisemblablement masquée par la composante 783  $cm^{-1}$  de  $\nu_3$ ; cette composante comporte d'ailleurs vers 793  $cm^{-1}$  une inflexion qui pourrait correspondre à  $\nu_1$ ).

Dans le domaine des basses fréquences correspondant aux vibrations de déformation,  $BaSO_4$  possède seulement 2 bandes, attribuables toutes deux au mode  $\nu_4$ ; en effet, d'après les spectres Raman de solutions [8],  $\nu_2$  est situé vers 450  $cm^{-1}$ . Ce mode de vibration reste inobservable dans le spectre I.R. de  $BaSO_4$ , même lorsque l'on utilise des quantités de substance relativement considérables (10 mg pour une pastille de KBr de 12 mm de diamètre).

Par contre, le spectre de basse fréquence de  $BaSeO_4$  est plus complexe: outre un groupe de bandes relativement intenses attribuables à  $\nu_4$ , on observe vers 350  $cm^{-1}$  deux bandes faibles correspondant vraisemblablement à  $\nu_2$ .

Les attributions sont moins évidentes pour le chromate et le ferrate; par analogie

[7] H. STAMMREICH, D. BASSI et O. SALA, *Spectrochim. Acta* **12**, 403 (1958).

[8] G. HERZBERG, *Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* Van Nostrand, New York (1947).

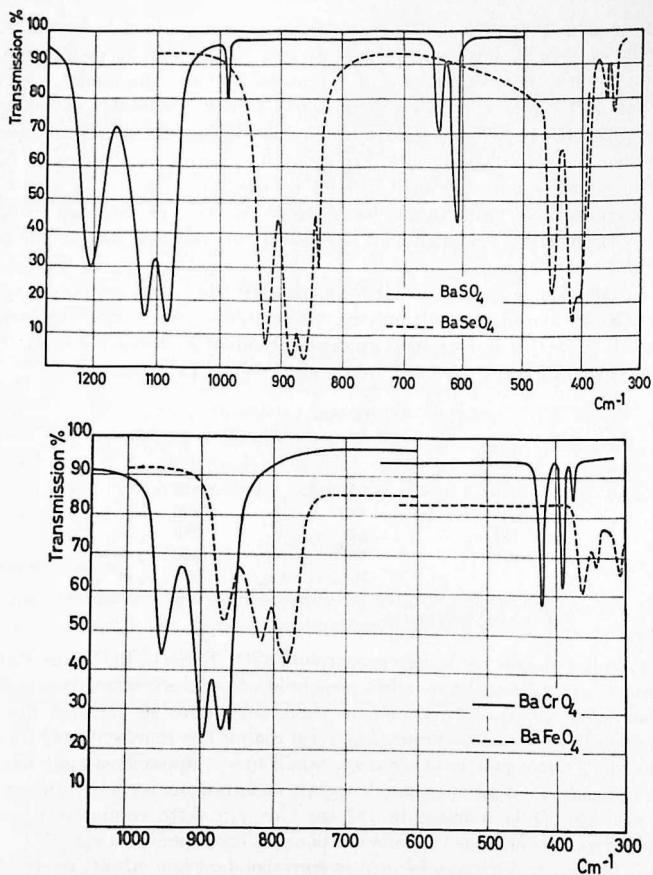


Fig. 2. Spectres comparés des composés isomorphes  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaSeO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$  et  $\text{BaFeO}_4$

Tableau 2

$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSeO}_4$	$\text{BaCrO}_4$	$\text{BaFeO}_4$
1200	926	949	870
1116	884	894	818
1080	862	873	783
985	840	860	~790
640	452	419	362
610	416	389	340
	402?	375	300
	357		
	344		

avec les composés correspondants de potassium, les 3 bandes de basse fréquence sont attribuées, soit à  $\nu_4$ , soit à  $\nu_4$  et  $\nu_2$ , sans qu'il soit actuellement possible de départager la contribution éventuelle de chacun de ces deux modes de vibration (Tableau 2).

### B. Solutions solides diluées

La présence, dans le spectre, de bandes correspondant à des modes normalement inactifs en absorption ( $\nu_1$  et  $\nu_2$ ) et, dans le cas des sels de baryum, la multiplicité des bandes correspondant aux modes dégénérés  $\nu_3$  et  $\nu_4$  suggèrent que les anions ne possèdent plus la symétrie  $T_d$ .

Cependant, l'un de nous a précédemment montré [5] que la complexité d'un tel spectre résulte de la superposition d'au moins 2 effets: la déformation des ions complexes d'une part, des interactions vibrationnelles entre anions identiques d'une même maille d'autre part.\* Pour observer l'effet de déformation seul, il est indispensable d'étudier les spectres de solutions solides diluées.

La Fig. 3(a) montre le profil des bandes correspondant au mode  $\nu_3$  de l'ion  $SO_4^{2-}$  dans  $K_2SO_4$  pur d'une part, et en solution solide diluée (approximativement 1 pour cent molaire) dans les composés isomorphes  $K_2XO_4$  ( $X^{VI} = Fe, Cr$  et  $Se$ ): l'absorption diffuse de la substance pure est remplacée, dans les solutions solides diluées, par 3 bandes fines, d'intensités comparables, correspondant manifestement à la disparition de la dégénérescence triple du mode  $\nu_3$ .

La Fig. 3(b) indique un comportement identique des bandes correspondant au mode  $\nu_4$ , qui est également triplement dégénéré.

La même allure est observée pour les ions  $CrO_4^{2-}$  et  $FeO_4^{2-}$  en solution solide diluée dans  $K_2SO_4$  (Fig. 4). Dans ce cas, seul le comportement du mode  $\nu_3$  a pu être étudié; la très faible intensité intrinsèque des bandes correspondant aux modes  $\nu_4$  et  $\nu_2$  ne permet pas d'en faire une étude détaillée dans les solutions solides diluées.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les fréquences observées. Pour un anion défini, on observe des différences de fréquences relativement importantes suivant que l'anion considéré se trouve dans une substance pure ou dans une solution solide diluée; dans ce dernier cas, on observe en outre de petites variations de fréquences en fonction de la nature du cristal support.

Ces résultats établissent clairement l'existence d'une déformation des anions tétraédriques dans les composés du type  $K_2SO_4$ . De plus, la quasi-identité du profil et de la disposition des bandes observées dans le cas des solutions solides diluées indique que le type et le degré de déformation des tétraèdres sont les mêmes pour tous ces composés isomorphes.

Un comportement similaire se retrouve pour les composés correspondants de baryum, comme le montre l'examen des Figs. 5 et 6 et du Tableau 4. La comparaison de ces résultats avec ceux donnés par les sels de potassium appelle cependant deux remarques: (a) l'écart entre les composantes de  $\nu_3$  est plus grand dans le cas des sels de baryum: ceci suggère une déformation plus importante des groupes tétraédriques; (b) l'ion  $SO_4$  en solution solide diluée dans  $BaCrO_4$  ne donne pour  $\nu_4$  que deux bandes

\* Une troisième cause de complexité réside dans la présence éventuelle de bandes dues aux liaisons cation-oxygène. Cet effet n'intervient pas dans le cas actuel.

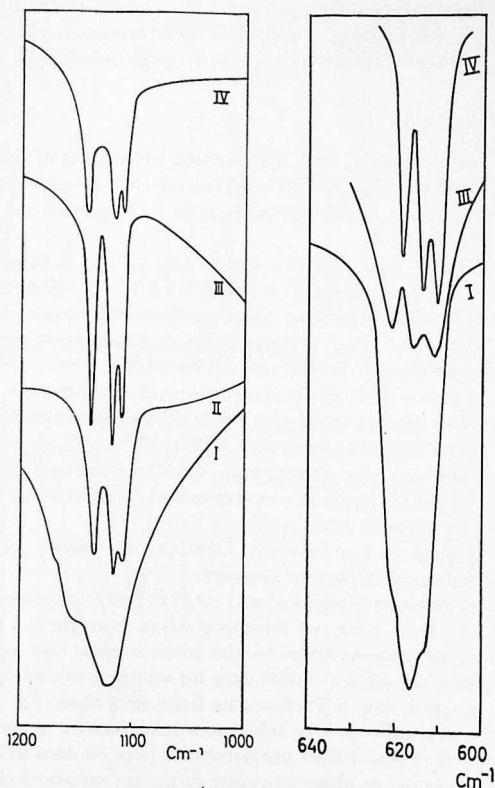


Fig. 3. Bandes correspondant aux modes  $\nu_3$  (Fig. 3(a), à gauche) et  $\nu_4$  (Fig. 3(b)), à droite) de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ : Courbe I: dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pur. Courbes II, III, IV: en solution solide diluée dans  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  respectivement.

(contre 3 dans le cas des sels de potassium), mais l'une de ces bandes est approximativement deux fois plus intense que l'autre, ce qui indique la superposition de deux des composantes.

#### Origine de la bande attribuée à $\nu_1$

L'existence d'une déformation non négligeable des tétraèdres  $\text{XO}_4$  peut expliquer la présence constante, dans les spectres, d'une bande attribuable à  $\nu_1$ . Les résultats suivants semblent cependant montrer que cette interprétation est sujette à caution, au moins dans le cas de  $\text{BaSO}_4$ .

Si l'on compare le spectre de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  dans  $\text{BaSO}_4$  pur et dans des solutions solides  $\text{BaSO}_4$ - $\text{BaSeO}_4$  de plus en plus diluées en sulfate, et si, en outre, on enregistre

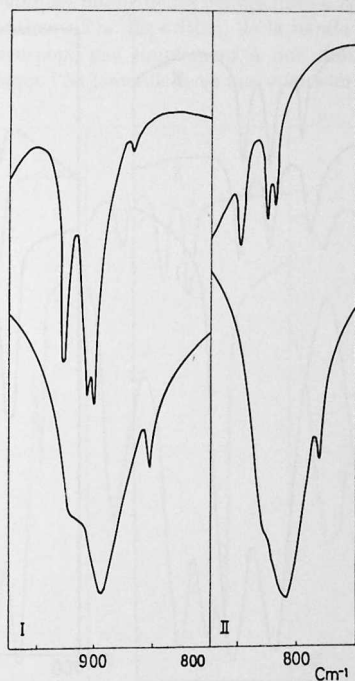


Fig. 4. Bandes correspondant aux modes  $\nu_3$  et  $\nu_1$  des ions  $CrO_4^{2-}$  (I) et  $FeO_4^{2-}$  (II), (a) dans la substance pure (courbe inférieure) (b) en solution solide diluée dans  $K_2SO_4$  (courbe supérieure).

Tableau 3

Fréquences $\nu_3$ de l'ion $SO_4^{2-}$	$CrO_4^{2-}$	$FeO_4^{2-}$
dans $K_2SO_4$ pur ~1145, 1117	dans $K_2CrO_4$ pur ~915, 893	dans $K_2FeO_4$ pur ~825, 809
en solution solide diluée dans:	en solution solide diluée dans	en solution solide diluée dans
$K_2SeO_4$ : 1139 1114 1105	$K_2SO_4$ : 925 905 900	$K_2SO_4$ : 848 826 819
$K_2CrO_4$ : 1134 1116 1108		
$K_2FeO_4$ : 1131 1114 1105		

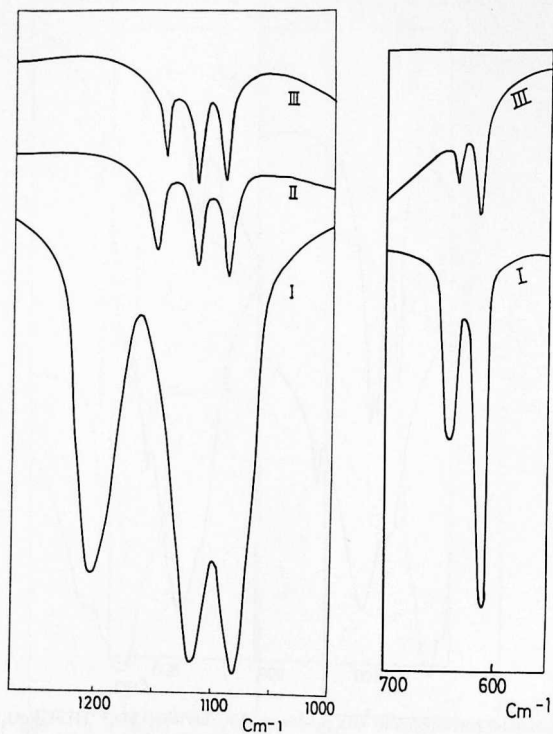


Fig. 5. Bandes correspondant aux modes  $\nu_3$  (Fig. 5(a), à gauche) et  $\nu_4$  (Fig. 5(b), à droite) de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ : Courbe I: dans  $\text{BaSO}_4$  pur Courbes II et III: en solution solide diluée dans  $\text{BaSeO}_4$  et  $\text{BaCrO}_4$  respectivement.

Tableau 4. Fréquences  $\nu_3$  des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{FeO}_4^{2-}$

$\text{SO}_4$	$\text{SeO}_4$	$\text{CrO}_4$	$\text{FeO}_4$
Dans $\text{BaSO}_4$ pur:	dans $\text{BaSeO}_4$ pur	dans $\text{BaCrO}_4$ pur:	dans $\text{BaFeO}_4$ pur:
1200 1116 1080	926 884 862	949 894 873	870 818 783
en solution solide	en solution solide	en solution solide	en solution solide
diluée dans:	diluée dans:	diluée dans:	diluée dans:
$\text{BaSeO}_4$ : 1149 1115 1090	$\text{BaSO}_4$ : 928 890 875	$\text{BaSO}_4$ : 942 907 886	$\text{BaSO}_4$ : 872 828 799
$\text{BaCrO}_4$ : 1142 1116 1093			
$\text{BaFeO}_4$ : 1150 1119 1088			



les spectres avec des quantités croissantes de substance de manière à maintenir approximativement constante l'intensité des bandes dues à  $\nu_3$ , on observe la diminution de l'intensité, et finalement la disparition, de la bande attribuée à  $\nu_1$  (Fig. 7). Cette disparition ne correspond pas simplement à une diminution de la quantité totale d'ions  $SO_4^{2-}$ , puisque l'on travaille avec une épaisseur telle que l'intensité des

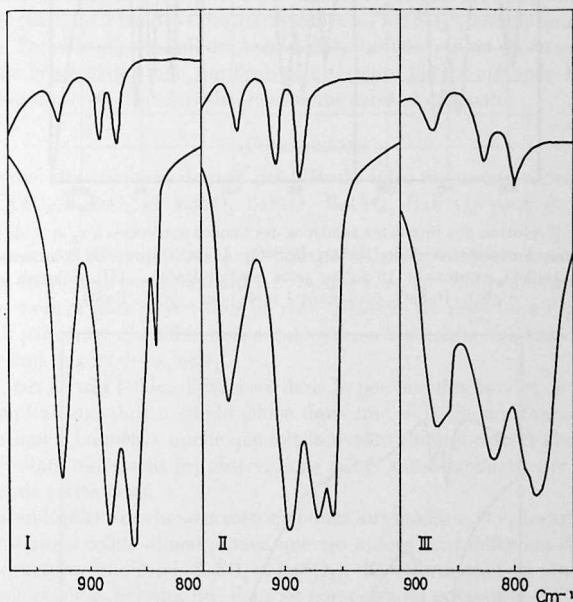


Fig. 6. Bandes correspondant aux modes  $\nu_3$  et  $\nu_1$  des ions  $SeO_4^{2-}$  (I),  $CrO_4^{2-}$  (II) et  $FeO_4^{2-}$  (III): (a) dans la substance pure (courbe inférieure) (b) en solution solide diluée dans  $BaSO_4$  (courbe supérieure).

bandes  $\nu_3$  reste approximativement constante: la diminution d'intensité, et enfin la disparition de la bande attribuée à  $\nu_1$ , accompagnent la dilution des ions  $SO_4^{2-}$  dans la structure. Ce résultat suggère que l'on ne peut simplement attribuer cette bande au mode  $\nu_1$  (qui correspond, strictement parlant, à la vibration *totale* ment symétrique, soit d'un anion donné, soit d'un ensemble d'anions); elle correspond vraisemblablement à une vibration résultant du couplage *antisymétrique* des modes  $\nu_1$  de plusieurs anions identiques voisins.

#### Détection spectroscopique de l'ion $SO_4^{2-}$ dans un séléniate

L'intensité des bandes de l'ion  $SO_4^{2-}$  dans la solution solide  $BaSO_4$ - $BaSeO_4$  1 pour cent molaire en sulfate indique que la spectrométrie infra-rouge offre une méthode très rapide et relativement sensible pour détecter l'ion  $SO_4^{2-}$  présent comme impureté dans un séléniate. La Fig. 8 reproduit un fragment du spectre d'un échantillon de

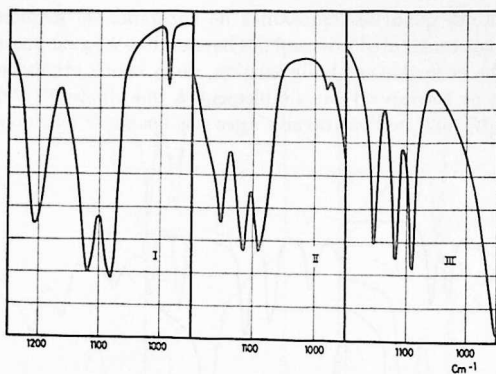


Fig. 7. Evolution des intensités relatives des bandes attribuées à  $\nu_3$  et  $\nu_1$  de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les solutions solides  $\text{BaSO}_4$ - $\text{BaSeO}_4$ . I:  $\text{BaSO}_4$  pur. II: Solution solide  $\text{BaSO}_4$ - $\text{BaSeO}_4$  contenant 10 moles pour cent de  $\text{BaSO}_4$ . III: Solution solide  $\text{BaSO}_4$ - $\text{BaSeO}_4$  contenant 1 mole pour cent de  $\text{BaSO}_4$ .

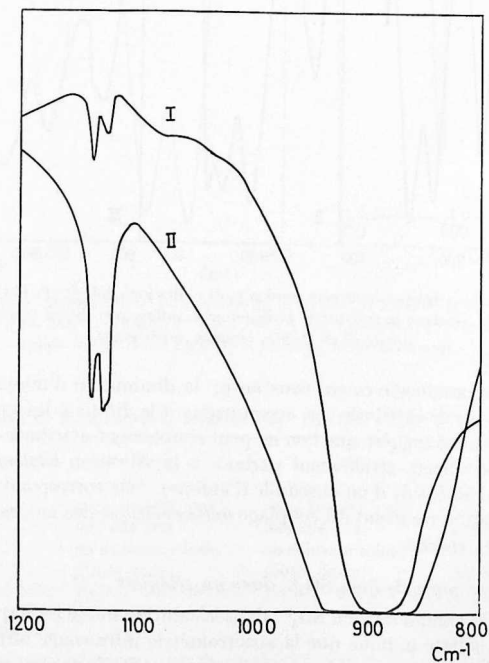


Fig. 8. Détection spectroscopique de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  dans du séléniate sodique "pur": I  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (préparation dans le nujol). II le même produit déshydraté à  $80^\circ$  (pastille NaCl).

séléniate sodique pur (pour analyse), et certifié contenir moins de 0.05 pour cent (en poids) de sulfate. Les bandes de la région  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la présence d'ions  $SO_4^{2-}$ , car: (1) leur intensité relative augmente lorsque l'on fait recristalliser la substance d'une solution à laquelle on a ajouté une petite quantité de  $Na_2SO_4$  (1 pour cent en poids par rapport à la quantité de  $Na_2SeO_4$  dissoute); (2) Le spectre du séléniate de baryum précipité à partir de ce produit montre, dans la région  $1100\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ , les 3 bandes fines attribuables à l'ion  $SO_4^{2-}$  en solution solide diluée (Fig. 5a). Par ailleurs, le profil des bandes  $SO_4$  indique que cet anion est en solution solide dans le séléniate: une purification ultérieure par la méthode habituelle de recristallisation serait donc fastidieuse et manquerait d'efficacité.

#### CONCLUSIONS

L'essentiel des résultats donnés par l'étude infra-rouge des séries isomorphes  $K_2SO_4\text{--}K_2CrO_4\text{--}K_2FeO_4$  et  $BaSO_4\text{--}BaSeO_4\text{--}BaCrO_4\text{--}BaFeO_4$  peut être synthétisé comme suit:

(1°) Les spectres des composés isomorphes possèdent la même allure dans le domaine des hautes fréquences correspondant aux modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$ . Rappelons cependant que l'on ne peut ériger cette observation en règle générale (se reporter à l'introduction). Il apparaît par contre des différences notables dans le domaine des basses fréquences correspondant aux modes  $\nu_2$  et  $\nu_4$ .

(2°) A part de très faibles différences dans la position des bandes, le spectre d'un anion complexe en solution solide diluée dans une série de substances *isomorphes* reste identique à lui-même, quelle que soit la nature chimique du cristal support.

Ces résultats confirment les observations faites antérieurement sur une série de silicates et de germanates.

(3°) La multiplicité des bandes correspondant aux modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  des anions tétraédriques en solution solide diluée prouve que ces anions sont déformés dans les deux types de structures étudiés ici ( $K_2SO_4$  et  $BaSO_4$ ). La déformation est plus importante dans les composés de baryum que dans les composés de potassium.

(4°) La spectrométrie infra-rouge offre une méthode rapide et sensible pour rechercher la présence de sulfate dans un séléniate.

*Remerciements*—Nous remercions le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide apportée à l'un de nous (P. T.) sous forme de mandat d'associé et de crédit aux chercheurs.