

ETUDE, PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE, DE REACTIONS ENTRE HALOGENURES ALCA- LINS ET DES SUBSTANCES MINERALES

PAR

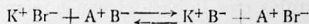
P. C. TARTE

INTRODUCTION

On utilise de plus en plus largement, pour l'étude du spectre IR. des substances solides, la méthode de Stimson ¹ et Schidt ², qui consiste à broyer une petite quantité de la substance à étudier avec un halogénure alcalin-généralement KBr- et à presser le tout de façon à en faire une pastille, Comme le KBr est transparent dans l'infra-rouge proche et moyen, les bandes observées appartiennent toutes à la substance étudiée.

La méthode est fréquemment utilisée pour l'étude du spectre IR des substances organiques solides ; par contre, son applicabilité reste en-ore à établir dans le cas des substances minérales.

En effet, si la substance étudiée est un électrolyte A⁺B⁻, on peut toujours envisager la possibilité d'une réaction du type :



éventuellement limitée à un équilibre chimique.

On peut également envisager la formation de sels doubles ou complexes. En tout état de cause, la ou les substances nouvelles susceptibles de se former possèdent un spectre IR différent du spectre de la substance de départ.

Nous avons donc étudié par cette méthode les spectres IR d'une série de substances minérales de façon à rechercher

1.° si les réactions envisagées plus haut pouvaient effectivement se produire.

2.° s'il était possible de dégager des règles générales permettant de prévoir l'existence de pareilles réactions.

TECHNIQUE

Les halogénures alcalins (NaCl, KCl, KBr, KI) sont réduits en poudre aussi fine que possible dans un broyeur à billes en agate ; ils sont ensuite desséchés et conservés sur P_2O_5 .

La substance à étudier (O. 2 à 2 mgr suivant l'intensité des bandes) est également broyée dans un petit mortier d'agate puis mélangée à 0.2 gr de halogénure alcalin. Le tout est soumis à une pression de 210-220 Kg/cm², sous vide, pendant 5 minutes. On enregistre le spectre IR de la pastille ainsi obtenu au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 21 à prisme de NaCl (région 3-16 μ).

RÉSULTATS

Le tableau I donne une vue d'ensemble des résultats : le signe - indique que le spectre observé est identique au spectre de la substance pure (absence de réaction) ; le signe + indique la présence de modifications spectrales qui correspondent soit à des interactions entre la substance étudiée et le support de halogénure alcalin, soit à de véritables réactions ; dans ce dernier cas, on a également indiqué le nom de la substance formée, dans les cas où cette substance a pu être identifiée.

Enfin, un point d'interrogation indique les cas où l'on a observé des variations spectrales très faibles, et par là même douteuses.

Nous avons réparti en trois catégories les cas où des modifications spectrales ont été enregistrées avec certitude :

- 1.° réactions dues à des échanges ioniques
- 2.° formation de composés d'addition
- 3.° modifications d'origine inconnue.

1.º Réaction dues à des échanges ioniques

Il existe dans cette catégorie un ensemble de cas particulièrement nets, obéissant de manière évidente à la règle générale suivante: il y a réaction lorsque cette réaction conduit à un composé insoluble dans l'eau.

C'est le cas des composés de Ag^+ , Hg^+ , Pb^{++} , Tl^+ , métaux dont les halogénures sont insolubles dans l'eau. Par exemple, une pastille $\text{AgNO}_2\text{-NaCl}$ donne uniquement le spectre de NaNO_2 (le AgCl formé est transparent dans cette région du spectre IR). De même, le cobaltinitrite de Na, dans une pastille de KBr , conduit au cobaltinitrite de K, insoluble dans l'eau. Jusqu'à présent, nous n'avons pas trouvé d'exception à cete règle.

A côté de cette catégorie typique, nous avons trouvé quelques cas sporadiques d'échange KNa (par exemple, K_2CrO_4 , dans des pastilles

TABLEAU I

Substance étudiée	NaCl	KCl	KBr	KI	Catégorie
γ FeO (OH).....	—	—	—	—	
Cu (OH) ₂	—	—	—	—	
Cu ₂ (OH) ₂ Cl.....	—	—	—	—	
Cu (OH) Cl.....	—	—	+	—	1 ?
CuSO ₄ · 3 Cu (OH) ₂	—	—	—	—	
NaNO ₂	—	—	—	—	
KNO ₂	—	—	—	—	
AgNO ₂	+*(NaNO ₂)	—	+*(KNO ₂)	—	1
HgNO ₂	+*(NaNO ₂)	—	+*(KNO ₂)	—	1
TlNO ₂	+*(NaNO ₂)	—	+*(KNO ₂)	—	1
Na ₃ Co (NO ₂) ₆	—	—	+	—	1
Ba (NO ₂) ₂ · H ₂ O.....	—	?	+	?	2
Sr (NO ₂) ₂ · H ₂ O.....	—	—	—	—	
KNO ₂	—	—	+	—	2
NaNO ₂	—	+*(KNO ₂)	+*(KNO ₂)	—	1
Ba (NO ₂) ₂	—	—	—	—	
AgNO ₂	+ (NaNO ₂)	—	+*(KNO ₂)	—	1
Pb (NO ₂) ₂	+ (NaNO ₂)	—	+ (KNO ₂)	—	1
K ₃ Fe (CN) ₆ · 3 H ₂ O.....	—	—	—	—	
K ₃ Fe (CN) ₆	+	+	+	+	3
Na ₃ Fe (CN) ₅ NO · 2 H ₂ O.....	—	—	—	—	
KMnO ₄	—	—	—	—	
K ₂ CrO ₄	+	—	—	—	1
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	—	—	—	

* Indique une réaction pratiquement totale.

de KCl, KBr, KI, donne un spectre normal ; dans une pastille NaCl, donne un spectre composite de $K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$. Ici, nous ne possédons encore aucune règle, même empirique, permettant de prévoir si la réaction aura lieu ou non (les variations énergétiques correspondant à la réaction sont souvent négligeables).

2.° Formation de composés d'addition

Nous n'avons observé que deux cas susceptibles d'appartenir à cette catégori. De plus, il faut remarquer que, dans aucun de ces deux cas, la formation d'un composé d'addition (ou d'un sel double) n'a pu être prouvée, le spectre nouveau qui apparaît n'ayant pas été identifié. Nous discuterons cette interprétation après un exposé des faits expérimentaux.

a) Système $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O - KBr$.

I. *Modifications spectrales observées.*—On trouvera dans le tableau II, d'une part les bandes caractéristiques (pour la région 7-13 μ)

TABLEAU II

$Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$	Bandes nouvelles
821 cm^{-1}	837 cm^{-1}
826	
1253	1273
1333	1300

de $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ pur, d'autre part les bandes nouvelles qui apparaissent dans le système $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O - KBr$. On voit immédiatement que, si toutes les fréquences sont modifiées, ces modifications sont relativement faibles. C' est là une indication que le système n'a pas été le siège de réactions faisant apparaître des substances radicalement nouvelles (dans ce cas d'ailleurs, il serait malaisé d'imaginer de telles réactions).

D'autre part, le spectre nouveau est différent :

1.° du spectre de KNO_2 : il n'y a donc pas échange ionique

2.° du spectre du nitrite double $2 KNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2$. Ce dernier aurait pu se former par 2 réactions successives :

1) échange ionique donnant du KNO_2 . 2) réaction d'addition entre ce KNO_2 et le $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ restant.

Si l'on admet (ce qui n'est d'ailleurs pas prouvé d'une façon définitive) que les modifications spectrales sont dues à une réaction chimique, il ne reste plus guère qu'une hypothèse plausible: il se forme un sel double du type $x\text{KBr}\cdot y\text{Ba}(\text{NO}_2)_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$.

II. *Aspect cinétique.*—Il ne peut être question, actuellement du moins, de faire une étude quantitative de la cinétique de cette réaction. En effet, la vitesse de réaction entre substances solides dépend, dans une très large mesure, de l'état de division de ces solides. C'est là une grandeur qui n'a pas été contrôlée dans nos expériences, et les résultats ne seraient pas reproductibles. On peut toutefois envisager rapidement l'aspect qualitatif de la question.

Dans le cas étudié ici, le temps de réaction n'est pas limité au temps de compression du mélange: la réaction se poursuit dans la pastille après que la pression a cessé d'agir, ce qui se traduit évidemment par une évolution du spectre IR (fig. 1): cette évolution, d'abord assez rapide, devient de plus en plus lente et cesse d'être décelable après 1 jour environ, bien qu'il reste encore une notable proportion de nitrite de baryum inaltéré. Cela se comprend aisément si l'on admet que la réaction se passe seulement au voisinage des surfaces de contact des grains de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ et de KBr , la partie centrale des grains restant inaltérée. Cette hypothèse est confirmée par le fait que, si l'on soumet la pastille à un nouveau broyage (qui renouvelle les surfaces de contact), puis que l'on recomprime la poudre obtenue, on observe une reprise de l'évolution du spectre. En répétant 3 ou 4 fois ce processus, nous avons finalement observé la disparition quasi totale des bandes du nitrite de baryum, disparition accompagnée d'un accroissement de l'intensité des bandes du nouveau composé formé.

b) Système KNO_3 — KBr .

Ce système présente de grandes analogies avec le précédent; on observe en effet:

1.° l'apparition de nouvelles bandes, dont les fréquences sont d'ailleurs voisines des bandes primitives.

2.° Une diminution de l'intensité des bandes du KNO_3 .

3.° Une évolution au cours du temps, évolution qui est toutefois plus lente et moins complète que celle observée dans le système $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ — KBr .

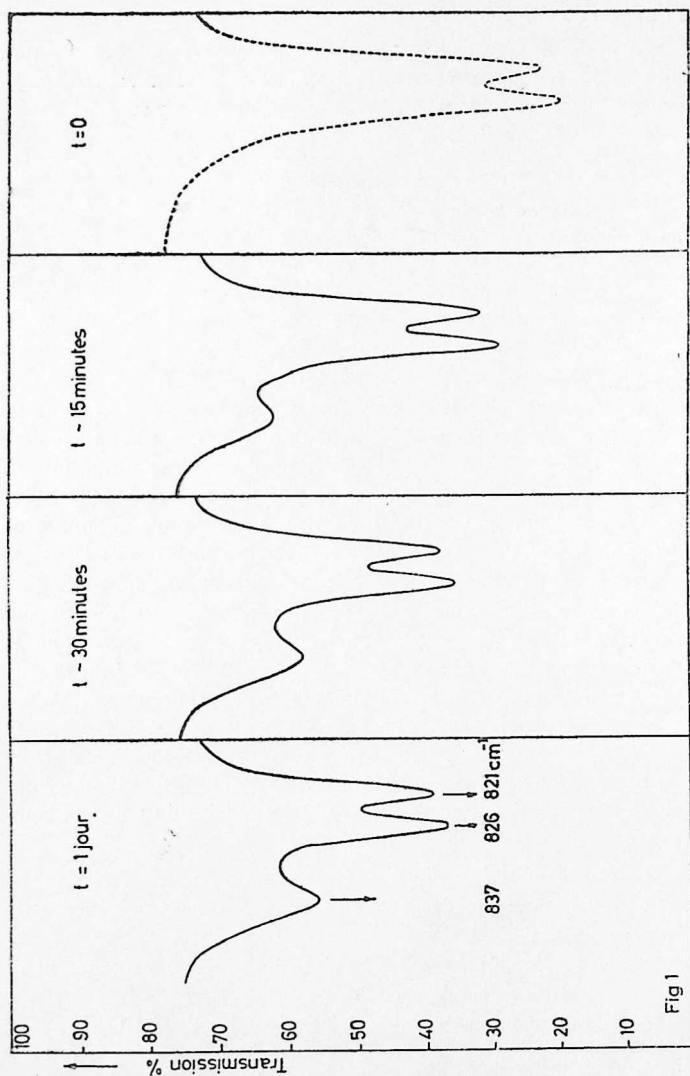


Fig 1

4.° Les modifications spectrales observées sont caractéristiques du système $\text{KNO}_3\text{—KBr}$; en effet, les systèmes $\text{KNO}_3\text{—KCl}$ et $\text{KNO}_3\text{—KI}$ donnent des spectres normaux.

5.° Signalons enfin que le spectre particulier du système $\text{KNO}_3\text{—KBr}$ apparaît également lorsque l'on mélange au KBr une substance qui, par réaction avec ce dernier, donne du KNO_3 . C'est ainsi qu'une pastille KBr—AgNO_3 donne, non le spectre IR de KNO_3 pur, mais le spectre IR particulier du système $\text{KNO}_3\text{—KBr}$.

Si l'on admet que les modifications spectrales observées sont dues à une réaction, il faut de nouveau supposer qu'il s'agit d'une réaction d'addition conduisant à un composé du type $x \text{KNO}_3 \cdot y \text{KBr}$. En effet, il ne peut s'agir ici d'une réaction d'échange ionique, et d'autre part, l'hypothèse d'une réaction d'oxydo-réduction est incompatible avec les résultats expérimentaux.

3.° Modifications spectrales d'origine inconnue

C'est le cas du ferricyanure de potassium. Si l'on compare les spectres IR (dans la région $2000\text{—}2200 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des liaisons $\text{C} \equiv \text{N}$) du ferricyanure pur, et du ferricyanure en présence de KCl, KBr et KI, on obtient 4 spectres différents (fig. 2). Il n'existe ici aucune possibilité de réaction par échange ionique; de plus, la possibilité d'une réaction quelle qu'elle soit (oxydo-réduction par exemple, ou formation d'un composé d'addition) paraît exclue par le fait suivant: si l'on applique la technique des broyages successifs mentionnée plus haut, l'intensité des bandes nouvelles augmente, *mais l'intensité de la bande du ferricyanure pur ne se modifie pas*; or, s'il y avait réaction, l'intensité de cette dernière bande devrait évidemment diminuer (à moins que l'on admette que la substance qui apparaît possède une bande identique en position, en intensité et en largeur, à la bande du ferricyanure; mais la probabilité d'une pareille coïncidence est tellement faible que cette éventualité peut être négligée). On se trouve donc ici devant un cas fort particulier de modifications spectrales importantes, qui ne semblent pas dues à une réaction chimique.

On pourrait proposer une interprétation basée sur une diminution de la symétrie de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. En effet, le fait que le spectre IR du ferricyanure potassique pur ne montre qu'une bande intense

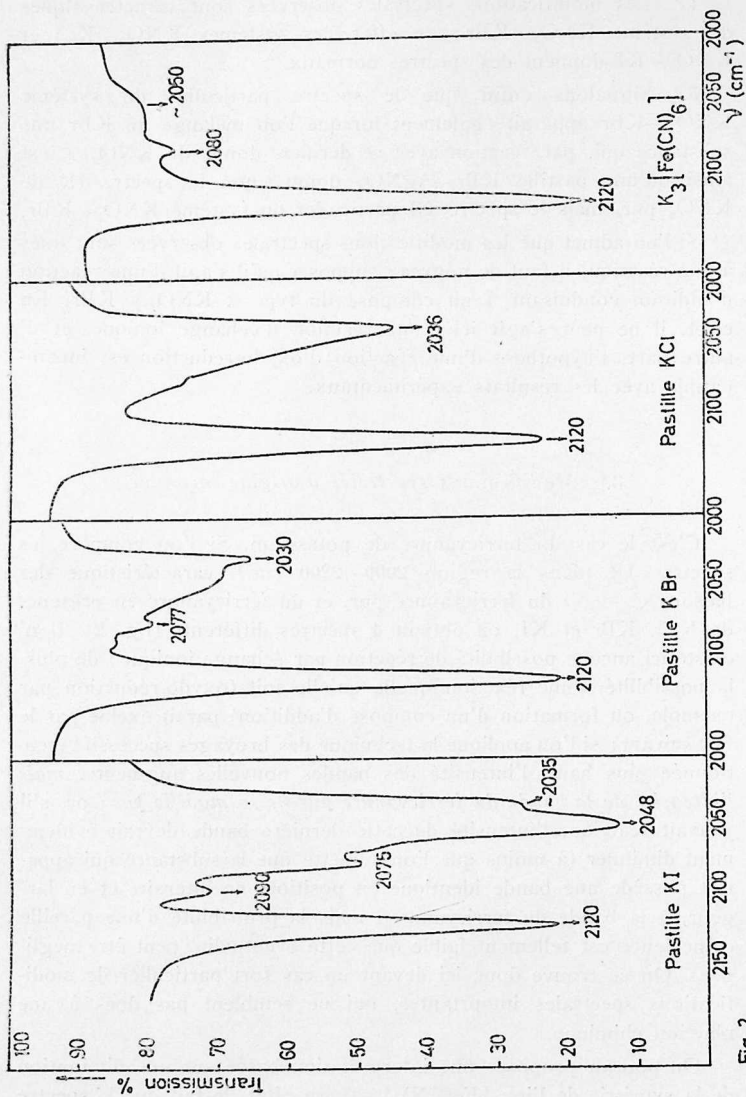


Fig 2

semble indiquer une structure à symétrie élevée, de telle sorte que certaines fréquences sont inactives en infrarouge.

Or, dans la pastille ferricyanure-halogénure, il peut exister des interactions qui déforment l'ion $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{--}$, donc diminuent sa symétrie; dans ces conditions, certaines du moins des fréquences inactives en infra-rouge deviennent actives, et il apparaît de nouvelles bandes.

Toutefois, cette hypothèse s'accorde mal avec certains des faits expérimentaux. En effet, si les interactions envisagées ici revêtent une certaine importance (et cela semble indiqué par deux faits: les bandes nouvelles ont une grande intensité, et leur fréquence dépend de la nature du halogénure utilisé), ces interactions devraient provoquer une modification de la fréquence de la bande caractéristique du ferricyanure pur; or, la position de cette bande reste parfaitement constante dans tous les cas. Cette hypothèse des interactions conduit donc à des incompatibilités, mais c'est la seule que nous possédions actuellement.

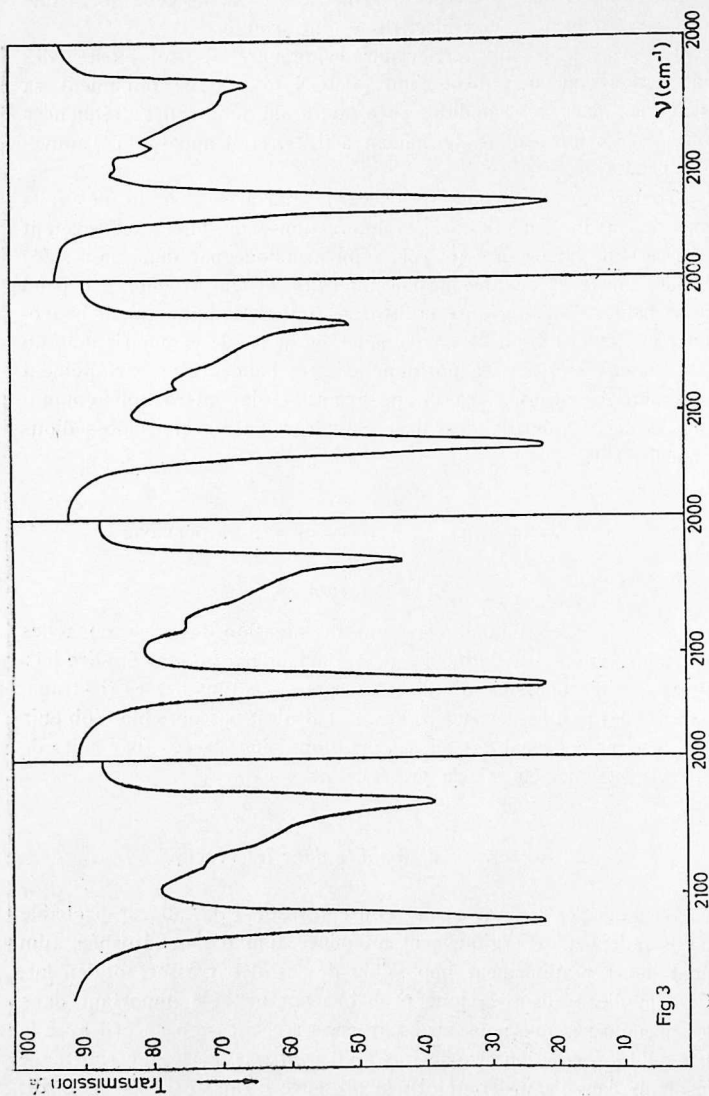
FACTEURS QUI INFLUENCENT LES RÉACTIONS OBSERVÉES

1.° *Pression*

Il est évident qu'une élévation de pression favorise de telles réactions. Toutefois, l'influence de ce facteur n'a pu être étudiée ici: il nous a été impossible d'utiliser des pressions plus basses (la transparence des pastille devient médiocre et il n'est pas possible d'obtenir des spectres convenables), ni des pressions plus élevées (par suite de la construction même de la presse).

2.° *Présence d'humidité dans les réactifs*

Bien que les réactifs soient conservés sur P_2O_5 , il est probable qu'ils retiennent énergiquement un mince film d'eau adsorbée, film dont il est pratiquement impossible de les débarrasser totalement. Ce film d'eau adsorbée joue probablement un rôle important dans les phénomènes que nous avons observés: ceci est en accord avec le fait qu'il y a réaction chaque fois qu'il peut se former une substance insoluble dans l'eau. Toutefois, la présence d'eau adsorbée ne suffit pas à elle seule à expliquer l'existence d'une réaction chimique, car



dans ce dernier cas, on devrait observer systématiquement une réaction (limitée à un équilibre) chaque fois qu'il peut se passer un échange ionique ; or, en général, une telle réaction ne se passe pas, ou tout au moins n'est pas décelable (tableau 1).

3.° *Présence d'eau de cristallisation*

Ici, deux types de cas sont à considérer (bien qu'en fait, il n'y ait pas de coupure nette entre les deux).

a) Les molécules d'eau de cristallisation sont relativement nombreuses (4 ou plus), et certaines d'entre elles au moins ne sont que faiblement liées au réseau cristallin. Dans ce cas, on observe systématiquement des modifications spectrales, parfois fort complexes, résultant probablement d'échanges ioniques. Ce comportement est normal, car l'eau peu liée au réseau cristallin agit pratiquement comme un solvant, au point que l'on ne peut guère parler ici de réaction en phase solide. C'est pourquoi nous n'avons pas inclu de telles réactions dans le tableau 1.

b) Les molécules d'eau de cristallisation sont peu nombreuses et liées au réseau d'une façon plus ou moins solide. Ce cas ne semble pas différent de celui des substances anhydres : il n'y a généralement pas réaction.

4.° *Structure cristalline*

Il est très probable que ce facteur joue un rôle important, et détermine en fait si une réaction d'échange ou d'addition, possible a priori, se produira effectivement. En effet, le cas où les produits de la réaction possèdent un réseau cristallin comparable à celui des réactifs est évidemment très favorable à des échanges d'ions, puisque le remplacement de l'ion primitif par l'ion étranger ne provoque pas de remaniement important du réseau cristallin. Un cas typique semble fourni par le système $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ halogénure alcalin : avec NaCl, il ne se passe rien : le spectre obtenu est identique au spectre de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur. Avec KCl et KI, on observe de très faibles variations spectrales (qui affectent seulement certaines bandes) décelant probablement de faibles interactions ; par contre, avec KBr, les variations observées sont très importantes et correspondent pro-

blement à la formation d'un composé d'addition (la discussion détaillée de ce cas a été donnée plus haut).

Rappelons également les modifications spectrales observées dans le système $\text{KNO}_3\text{—KBr}$, tandis qu'il ne se passe rien dans les systèmes $\text{KNO}_3\text{—KI}$, $\text{KNO}_3\text{—KCl}$ et $\text{KNO}_3\text{—NaCl}$.

Il semble bien que de pareilles différences de comportement en fonction de la nature du halogénure utilisé dépendent de la nature et des dimensions des réseaux cristallins.