

Académie royale de Belgique

Koninklijke Academie van België

BULLETIN

DE LA

CLASSE

DES SCIENCES



MEDEDELINGEN

VAN DE

KLASSE DER

WETENSCHAPPEN

5^e Série. — Tome L

5^{de} Reeks. — Boek L

1964 — 2

EXTRAIT — UITTREKSEL

Étude des nitrites argentique et mercureux par
spectrométrie d'absorption dans l'infra-rouge

par

P. TARTE et R. BLANPAIN

Service de Chimie générale. Université de Liège.

BRUXELLES

PALAIS DES ACADEMIËS

RUE DUCALE, 1

BRUSSEL

PALEIS DER ACADEMIËN

HERTOGSSTRAAT, 1

1964



CHIMIE

Étude des nitrites argentique et mercurieux par
spectrométrie d'absorption dans l'infra-rouge

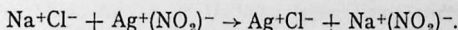
par P. TARTE et R. BLANPAIN (*),
Service de Chimie Générale. Université de Liège.

INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLÈME.

Les données actuelles sur le spectre infra-rouge du nitrite d'argent présentent des discordances non négligeables.

En effet, si les résultats obtenus par différents auteurs [1], [2], [3] s'accordent sur la présence de 2 bandes situées, l'une vers 846 cm^{-1} , l'autre vers 1250 cm^{-1} , il y a par contre désaccord sur la présence (et l'origine) des deux autres bandes, situées respectivement vers 1380 et 830 cm^{-1} .

Miller et Wilkins [1] utilisent la méthode consistant à broyer la substance (ici, AgNO_2) avec un peu de paraffine liquide, et à presser le tout entre deux lames de NaCl ; ils observent les 4 bandes 833, 848, 1250 et 1380 cm^{-1} . Weston et Brodasky [2] par la même méthode expérimentale, n'observent que 2 bandes, l'une très fine à 846 cm^{-1} , l'autre très large vers 1250 cm^{-1} ; cependant, si l'on frotte l'une contre l'autre les 2 lames de NaCl enserrant l'émulsion, il apparaît une nouvelle bande à 828 cm^{-1} ; cette dernière coïncide avec une bande du nitrite sodique, qui se formerait selon les auteurs par une réaction en phase solide à l'interface NaCl — suspension :



Cette hypothèse est corroborée par un travail antérieur de Tarte [4] : si l'on comprime modérément un mélange pulvérulent

(*) Présentés par M. L. D'Or.

d'un sel d'argent et d'un halogénure alcalin secs, il se produit invariablement une réaction de double décomposition conduisant à un halogénure d'argent.

Toutefois cette interprétation n'est pas adoptée dans un travail récent de Anbar, Halmann et Pinchas [3]. Ces auteurs observent 4 bandes (829, 846, ~ 1251 et ~ 1374 cm^{-1}) en bon accord avec les résultats de Miller et Wilkins [1]. et considèrent que ces 4 bandes sont toutes dues au nitrite d'argent : cette affirmation est basée sur le fait que les 4 bandes sont présentes d'emblée dans le spectre, sans que l'on ait favorisé une éventuelle réaction $\text{AgNO}_2 - \text{NaCl}$ par frottement des lames de NaCl.

Remarquons de suite que cet argument est faible : la réaction de double décomposition entre AgNO_2 et NaCl est extrêmement aisée, même entre phases solides et l'on peut considérer que le simple contact sans frottement s'accompagne d'un début de réaction.

Il ne paraît pas possible sur la base des données actuelles, de décider laquelle des deux interprétations est correcte et de faire un choix entre les deux types de spectres :

- a) 4 bandes à 1376, 1250, 846 et 829 cm^{-1} [1], [3],
- b) ou bien 2 bandes à 1250 et 846 cm^{-1} [2].

Par ailleurs, aucune de ces deux possibilités n'est pleinement satisfaisante du point de vue théorique. L'ion NO_2^- est symétrique et non linéaire (groupe de symétrie C_{2v}) ; on devrait donc observer 3 bandes, correspondant aux fréquences fondamentales, toutes actives en infra-rouge.

Les interprétations proposées sont les suivantes :

- a) $\nu_1 = 1376$, $\nu_3 = 1250$, $\nu_2 = 846$ et 829 cm^{-1} , la fréquence ν_2 serait dédoublée par des effets de réseau [3].
- b) $\nu_3 = 1250$, $\nu_2 = 846$ cm^{-1} [2]. L'auteur n'explique pas l'absence de ν_1 .

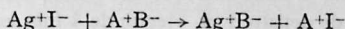
Toutefois, les résultats obtenus avec d'autres nitrites minéraux [1], [2], [5], [6], [7] montrent que la bande correspondant à ν_1 est généralement de faible intensité et pourrait être masquée par le voisinage de ν_3 , qui donne généralement une bande large et intense.

Pour résoudre le problème, il était donc nécessaire de reprendre cette question sur de nouvelles bases expérimentales, et en particulier, de choisir une méthode évitant radicalement toute possibilité d'interaction entre le nitrite d'argent et le support.

Nous avons tout d'abord tenté de recouvrir les lames de NaCl d'un mince film de polythène ou de polystyrène ; mais les résultats ont été assez décevants : si le film est très mince, sa résistance mécanique est insuffisante ; les films plus épais présentent des bandes d'absorption dont l'intensité est gênante. Les lames de CaF_2 ne donnent aucune réaction avec AgNO_2 , mais elles absorbent totalement les radiations de fréquence inférieure à 1000 cm^{-1} .

Par contre, la méthode consistant à disperser le nitrite d'Ag dans AgI en poudre et à comprimer le tout en une pastille paraît bien adaptée au problème actuel : on élimine totalement la possibilité d'une réaction de double décomposition, le support est exempt de bandes et reste transparent jusque dans le domaine des basses fréquences accessibles avec un appareil à prisme ($\sim 280 \text{ cm}^{-1}$). La méthode a été récemment utilisée avec succès pour étudier le spectre IR. d'une série de sels d'argent [8].

Par ailleurs, comme l'insolubilité dans l'eau ⁽¹⁾ de l'iodeure d'argent rend très improbable une réaction du type



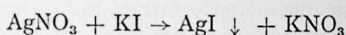
même lorsque l'iodeure A^+I^- est insoluble ⁽¹⁾ (cas des sels mercureux par exemple), nous avons appliqué la technique des pastilles d'iodeure d'argent à l'étude, non seulement du nitrite d'argent, mais également du nitrite mercureux, dont le spectre de vibration n'avait pas encore été étudié.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

PRÉPARATION DES SUBSTANCES. — Toutes les substances de départ sont des produits purs pour analyse. Les trois substances préparées (AgI , AgNO_2 et HgNO_2) étant progressivement décomposées par la lumière solaire, toutes les manipulations ont été effectuées à la lumière artificielle atténuée.

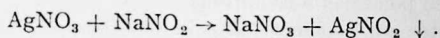
⁽¹⁾ Il y a lieu de compter éventuellement avec l'intervention d'une phase aqueuse adsorbée à la surface des cristaux.

L'iodure d'argent a été préparé par la réaction de double décomposition habituelle.



Le précipité est lavé par décantation et séché à température modérée (80°). Le meilleur test de pureté consiste à prendre le spectre IR d'une pastille dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre : l'absence de toute bande dans la région 1300 — 1500 cm^{-1} indique l'élimination pratiquement totale (pour la fin qui nous préoccupe) des ions NO_3^- .

Le nitrite d'argent a été obtenu de même par double décomposition :



La préparation du *nitrite mercureux* pur est plus délicate. Cette substance est insoluble dans l'eau, mais la réaction de double décomposition entre du nitrite sodique et du nitrate mercureux est accompagnée de réactions secondaires, et le précipité obtenu est fortement souillé par du mercure. Nous avons utilisé la méthode de Rây [9], qui consiste à faire agir sur le mercure métallique une solution d'acide nitrique de concentration convenable (acide nitrique de densité 1,4, étendu de 4 fois son volume d'eau distillée). Il se forme peu à peu des cristaux jaunes que l'on recueille après 10 ou 15 heures. La purification des cristaux obtenus est malaisée ; un simple lavage à l'eau n'élimine pas les ions étrangers (en particulier Hg^{++} et NO_3^-) éventuellement occlus dans les cristaux : une recristallisation dans l'eau chaude (le seul solvant de HgNO_2 actuellement connu) s'avère indispensable. Cependant, la dissolution dans l'eau chaude s'accompagne de réactions complexes d'hydrolyse et d'oxydo-réduction : il est donc nécessaire de réduire autant que possible le temps de contact entre le solvant et le nitrite mercureux ; nous nous sommes arrêtés au procédé suivant : à de l'eau distillée portée d'avance vers 80°, on ajoute rapidement des quantités croissantes de nitrite mercureux jusqu'à saturation. Il se forme un léger précipité gris de mercure, qui se dépose rapidement ; on décante la solution surnageante et la refroidit le plus rapidement possible par agitation au contact d'eau glacée : le nitrite mercureux se

sépare sous forme de petits cristaux jaune pâle que l'on lave rapidement à l'eau glacée ; les cristaux sont finalement essorés entre deux feuilles de papier filtre puis séchés sous vide (0.01 mm Hg) à température ordinaire.

PRISE DES SPECTRES.

La préparation des pastilles ne présente aucune difficulté : la technique est pratiquement identique à celle des pastilles de KBr. Les spectres ont été pris dans le domaine 2000 — 280 cm^{-1} au moyen d'appareils Perkin-Elmer, équipés de prismes de NaCl, KBr et CsBr.

RÉSULTATS.

1) *Nitrite d'argent*. Le spectre est donné par la figure 1. Il comporte 3 bandes d'intensité notable, à 847, ~ 1230 et $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, et une bande extrêmement faible vers 1030 cm^{-1} ; de plus, la décroissance de la transmission en dessous de 300 cm^{-1} semble indiquer l'amorce d'une bande dont le maximum serait situé dans le domaine des très basses fréquences, inaccessible à nos appareils.

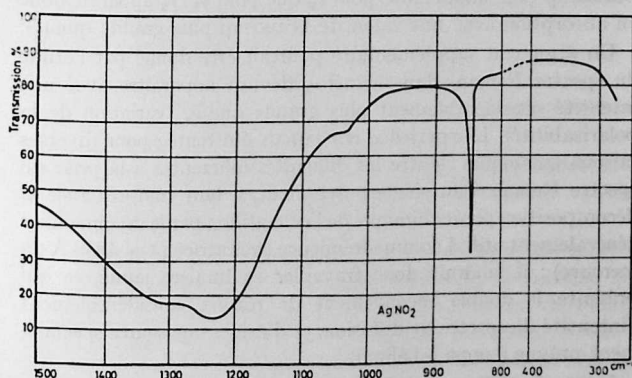


FIG. 1

La comparaison de ces résultats avec les valeurs de la littérature est donnée par le tableau I (ce dernier ne comprend que les fréquences fondamentales). Les bandes 847 et 1230 cm^{-1} ont été observées par tous les auteurs ; la concordance des valeurs numériques est bonne pour la première bande, mais médiocre pour la seconde, ce qui s'explique par la largeur considérable de la bande. Par contre, la fréquence 1300 cm^{-1} est nouvelle ; elle n'apparaît d'ailleurs que comme un épaulement très diffus sur l'aile de la bande 1230 cm^{-1} ; elle devient pratiquement inobservable lorsque l'on travaille en présence de paraffine, ce qui explique qu'elle n'ait pas été observée par les auteurs précédents. Ces trois bandes doivent correspondre aux trois fréquences fondamentales de l'ion NO_2^- , et l'on aurait donc pour AgNO_2 :

$$\nu_1 \simeq 1300 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 \simeq 1230 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 \simeq 847 \text{ cm}^{-1}.$$

On remarquera que $\nu_1 > \nu_3$, alors que pour d'autres molécules ou ions non linéaires du type XY_2 , on observe généralement l'inverse. Cette inversion est en accord avec les données existantes concernant d'autres nitrites minéraux [NaNO_2 , KNO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$], pour lesquels on observe systématiquement $\nu_1 > \nu_3$; l'attribution ci-dessus est confirmée par les intensités relatives des bandes (la variation du moment dipôle accompagnant la vibration est beaucoup plus importante pour ν_3 que pour ν_1 ; ν_3 apparaît donc en absorption avec une intensité beaucoup plus grande que ν_1).

Un argument supplémentaire pourrait être donné par l'étude du spectre Raman, dans lequel ν_1 devrait apparaître avec une intensité considérablement plus grande que ν_3 (variation de la polarisabilité). L'expérience n'a jamais été tentée pour diverses raisons techniques : outre les difficultés inhérentes à la prise du spectre Raman d'un solide pulvérulent, il faut compter avec la décomposition photochimique de l'échantillon par le rayonnement généralement utilisé comme fréquence excitatrice ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$ du mercure) : il faudrait donc travailler en lumière jaune, ce qui présente le double inconvénient de réduire considérablement l'intensité du spectre de diffusion, et d'exiger une source spécialement prévue (lampe à hélium).

La bande 1030 cm^{-1} est très faible, mais elle est bien reproductible : elle semble devoir être attribuée à une fréquence de combi-

raison (ν_2 + vibration de réseau). Des bandes du même type ont déjà été observées dans le spectre de NaNO_2 [6] et $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ [7].

Nos spectres ne montrent pas trace de bande, ni à 830, ni à 1380 cm^{-1} , ce qui est en accord avec les résultats de Weston et Brodasky [2]. Il semble donc que la bande 830 cm^{-1} corresponde à du nitrite sodique qui se forme par une réaction en phase solide entre le nitrite d'argent et les lames de NaCl ; l'expérience suivante confirme d'ailleurs cette hypothèse : si l'on utilise comme support des lames de KBr, la bande 830 cm^{-1} n'apparaît pas, mais est remplacée par une bande à 806 cm^{-1} , qui correspond à l'une des fréquences de KNO_2 . Par contre, nous n'avons pas réussi à reproduire la bande 1380 cm^{-1} , et son origine reste inexpliquée. Ces conclusions sont rassemblées dans le tableau I :

TABLEAU I.

Bandes observées				Interprétation		
Réf. [1]	Réf. [2]	Réf. [3]	Ce travail	Réf. [2]	Réf. [3]	Ce travail
833	--	829	--	--	ν_2	bande parasite de NaNO_2
848	846	846	847	ν_2	ν_2	ν_2
~ 1250	~ 1250	~ 1250	~ 1230	ν_3	ν_3	ν_3
--	--	--	~ 1300	--	--	ν_1
~ 1380	--	~ 1374	--	--	ν_1	bande parasite

2) *Nitrite mercureux*. Le spectre est donné par la figure 2. Il comporte 6 bandes plus ou moins intenses à ~ 1370, ~ 1180, ~ 1125, 860, 342 et 285 cm^{-1} .

La figure 3 permet une comparaison schématique des spectres des différents nitrites étudiés jusqu'à présent, et montre que le spectre du nitrite mercureux s'écarte notablement de l'allure générale observée chez les autres nitrites minéraux. Seule la bande 860 cm^{-1} ne paraît pas avoir subi de changement notable, ni en position, ni en intensité. Par contre, toute la région 1100 — 1400 cm^{-1} est fortement modifiée. Enfin, il apparaît dans le

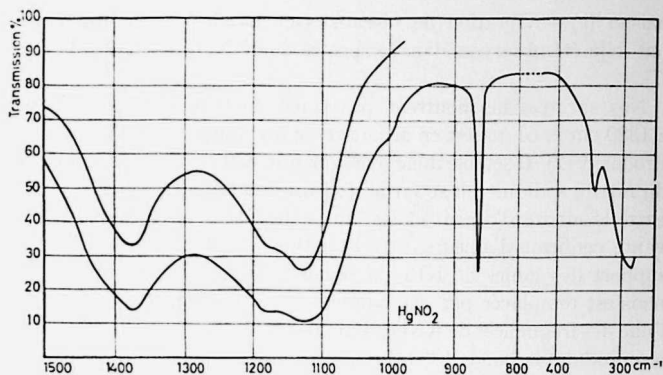


FIG. 2

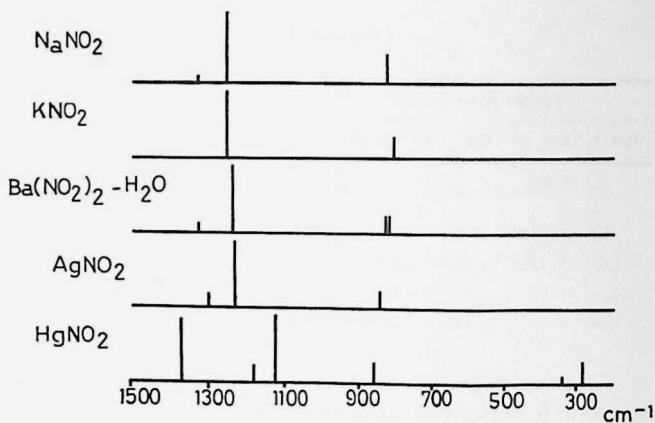


FIG. 3

domaine $350 - 270 \text{ cm}^{-1}$ une absorption qui n'existe pas chez les autres nitrites.

L'importance des effets observés donne à penser qu'ils ne peuvent être expliqués par la simple influence d'une structure cristalline particulière ; il est probable que c'est la nature même des liaisons chimiques qui a varié.

Au point de vue constitution, les nitrites peuvent être rangés en deux catégories bien distinctes : les nitrites minéraux étudiés jusqu'à présent comportent un ion $(\text{NO}_2)^-$ symétrique (où les deux liaisons N — O sont équivalentes) lié au cation par des forces de nature ionique ; dans l'acide nitreux et les nitrites organiques au contraire, toutes les liaisons sont essentiellement covalentes, et la formule de structure $\text{R} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ indique l'existence de deux liaisons N — O très différentes.

A ces deux types de structures, correspondent des fréquences infra-rouges très différentes [10]. La figure 4 permet de comparer

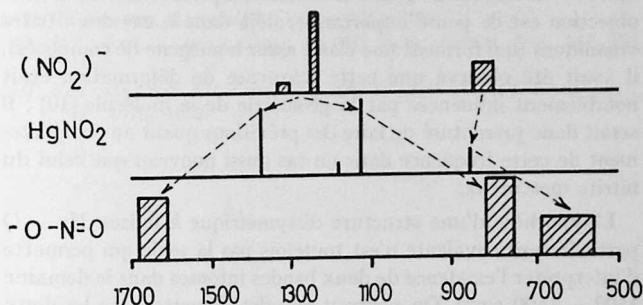


FIG. 4

les fréquences caractéristiques de l'ion $(\text{NO}_2)^-$, du groupe $\text{O} - \text{N} = \text{O}$ et du nitrite mercureux. La répartition des bandes du nitrite mercureux dans la région $1100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ suggère que cette substance constitue un cas intermédiaire entre les nitrites covalents $-\text{O} - \text{N} = \text{O}$ et l'ion $(\text{NO}_2)^-$ symétrique : la bande 1370 cm^{-1} correspondrait à l'une des fréquences de valence de l'ion $(\text{NO}_2)^-$, déplacée vers les hautes fréquences par l'apparition d'un certain caractère de double liaison sur l'une des liaisons N — O ; corrélativement, l'autre liaison N — O serait affaiblie, se rapprocherait d'une liaison simple et donnerait naissance à la bande 1120 cm^{-1} . L'absence de symétrie d'un tel groupement expliquerait la similitude des intensités des 2 bandes (au contraire, dans l'ion symétrique $(\text{NO}_2)^-$, ν_1 est considérablement plus faible que ν_3).

Enfin, ce type de structure peut rendre compte également de l'absorption observée dans le domaine des basses fréquences ($350 - 270 \text{ cm}^{-1}$) : Cette absorption serait caractéristique des liaisons $\text{Hg} - \text{O}$ partiellement covalentes.

A première vue, le comportement de la bande 860 cm^{-1} (ν_2) n'est pas en accord avec notre hypothèse : en effet, la fréquence de déformation du groupe $\text{O} - \text{N} = \text{O}$ est observée dans le domaine $700 - 550 \text{ cm}^{-1}$ chez les nitrites organiques et, par analogie, l'existence d'une structure partiellement covalente chez le nitrite mercureux aurait dû se traduire par un déplacement de la vibration ν_2 vers les basses fréquences. En fait, cette objection est de peu d'importance : déjà dans le cas des nitrites organiques (qui forment une classe assez homogène de composés), il avait été observé que cette fréquence de déformation était notablement influencée par la géométrie de la molécule [10] ; il serait donc prématuré de faire des prévisions quant au comportement de cette fréquence dans un cas aussi nouveau que celui du nitrite mercureux.

L'hypothèse d'une structure dissymétrique à liaison $\text{Hg} - \text{O}$ partiellement covalente n'est toutefois pas la seule qui permette d'interpréter l'existence de deux bandes intenses dans le domaine $1100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. On pourrait en effet admettre que les deux bandes $1370 - 1125 \text{ cm}^{-1}$ correspondent toutes deux à la fréquence ν_3 , dédoublée par des effets de réseau cristallin ; la bande faible 1180 cm^{-1} (pour laquelle la première hypothèse ne fournit pas d'explication sûre) correspondrait alors à ν_1 ou à l'une de ses composantes.

Cette hypothèse paraît cependant peu vraisemblable pour deux raisons : il faudrait admettre à la fois un écart considérable (245 cm^{-1} , ce qui est difficilement admissible) entre les deux composantes de ν_3 , et l'existence d'un écart nul (bande unique) pour ν_2 .

En conclusion, nous retiendrons pour le nitrite mercureux l'hypothèse d'une structure dissymétrique du groupe NO_2 et d'une liaison $\text{Hg} - \text{O}$ partiellement covalente : bien que l'on ne puisse la considérer comme définitivement établie, cette structure donne une interprétation rationnelle du spectre infra-rouge de la substance.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. A. MILLER et C. WILKINS, *Anal. Chem.*, **24**, 1253, 1952.
- [2] R. E. WESTON et T. BRODASKY, *J. Chem. Phys.*, **27**, 683, 1957.
- [3] M. ANBAR, M. HELMAN et S. PINCHAS, *J. Chem. Soc.*, 1242, 1960.
- [4] P. TARTE, Congrès International sur la réactivité des solides. Madrid 1956, Vol. II, p. 665.
- [5] P. TARTE, *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, **70**, 244, 1956, et résultats non publiés.
- [6] A. TRAMER, *C. R.*, **248**, 3546, 1959.
- [7] A. TRAMER et J. P. MATHIEU, *C. R.*, **249**, 392, 1959.
- [8] N. GRISARD, Mémoire de Licence, Liège 1960.
- [9] P. C. RAY, *Z. anorg. Chem.*, **12**, 365, 1896 ; *Liebigs Ann.*, **316**, 250, 1901.
- [10] P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **60**, 227, 240, 1951 ; *J. Chem. Phys.*, **20**, 1570, 1952.