

## Recherches sur les fréquences de déformation OH—I

### Spectre infrarouge des sels basiques de cuivre\*

P. TARTE

Université de Liège, Service de Chimie Générale

(Received 21 June 1958)

**Abstract**—The infrared spectra of a series of basic copper salts and the corresponding deuterated compounds have been studied between 4000 and 270  $\text{cm}^{-1}$  in order to examine the behaviour of the valency and deformation vibrations of the OH groups. The torsional vibration of the OH group has not been observed and its frequency is therefore assumed to be below 270  $\text{cm}^{-1}$ . The planar deformation frequencies of the OH group have been observed in the region 600–1050  $\text{cm}^{-1}$ . A relationship exists between the deformation frequency and stretching frequency but it is not very exact and cannot be applied to all systems containing hydrogen bonds. The spectra are usually complex and this may be due to the irregular geometric configuration in the octahedral co-ordination to copper.

### Introduction

On sait que l'existence de ponts hydrogène (O—H— — —O) ou (N—H— — —O), etc., est fréquente dans les substances en phase condensée. D'autre part, il est maintenant bien établi qu'il existe une relation générale entre la fréquence de valence  $\nu_{\text{OH}}$  et la longueur du pont O— — — —O [1–6].

Par contre, on ne possède pas encore de données systématiques sur les vibrations de déformation plane  $\delta_{\text{OH}}$  et de torsion  $\tau_{\text{OH}}$  (déformation hors du plan), et l'on peut se demander s'il existe, pour ces vibrations, une relation générale fréquence-distance O— — — —O analogue à celle observée pour la fréquence de valence.

Il nous est apparu assez rapidement qu'une telle relation n'existait pas et ne pouvait effectivement pas exister. Si l'on compare les spectres I.R. de l'acide borique [7–9], du bicarbonate de sodium [9] de l'hydroxyde de cuivre [9, 10] et des alcools [11] (pour ne prendre que quelques exemples), on constate qu'il n'existe aucune relation entre les fréquences  $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\delta_{\text{OH}}$  et  $\tau_{\text{OH}}$ .

Un examen d'ensemble du problème montre d'ailleurs qu'une telle relation ne peut exister, par suite de la multiplicité des facteurs qui déterminent les fréquences  $\delta_{\text{OH}}$  et  $\tau_{\text{OH}}$ .

En effet, alors que la fréquence  $\nu_{\text{OH}}$  ne dépend pratiquement que de la distance O— — — —O (plus la distance totale O— — — —O est courte, plus la distance O—H est allongée et plus la fréquence  $\nu_{\text{OH}}$  est basse), la fréquence de déformation  $\delta_{\text{OH}}$  doit dépendre d'au moins trois facteurs:

- (1) La longueur du pont hydrogène O— — — —O: plus cette distance est courte, plus la force de rappel est grande, plus la fréquence de déformation est élevée.
- (2) Le caractère plus ou moins ionique des liaisons en cause. Si dans une substance R—O—H, la liaison  $\text{R}^+-(\text{OH})^-$  est totalement ionique (ce qui est évidemment un cas extrême exceptionnel), la fréquence de déformation sera voisine de zéro.

\* Communication présentée au Congrès de Spectroscopie moléculaire de Freiburg-i-Br.

(3) La nature et la distance des atomes immédiatement voisins du groupe  $O-H- - - -O$ . En effet, au cours du mouvement de déformation  $OH$ , la distance entre l'atome de  $H$  et les atomes voisins (autres que les atomes d'oxygène participant directement au pont) varie, et l'on ne peut négliger la possibilité de l'existence d'interactions autres que celles existant dans le groupe  $O-H- - - -O$  lui-même. Il est probable que ce dernier facteur ne produit que des effets secondaires, les deux facteurs déterminants étant la distance  $O- - - -O$  et le caractère plus ou moins ionique des liaisons en cause.

HARTERT et GLEMSER [8] ont récemment étudié une série d'hydroxydes et de sels basiques, et montré qu'il existait effectivement une relation bien déterminée entre  $\nu_{OH}$  (elle-même fonction de la distance  $O- - - -O$ ),  $\delta_{OH}$  et le "rayon  $OH$ " (qui constitue une mesure du caractère ionique de la liaison  $R^+-(OH)^-$ ).

Nous avons nous-même abordé ce problème sous un angle un peu différent, consistant à étudier une série de composés où le caractère ionique des liaisons  $R-OH$  peut être considéré comme constant (en première approximation du moins), ce qui élimine l'un des facteurs considérés plus haut: on doit alors trouver qu'il existe une relation entre  $\nu_{OH}$  et  $\delta_{OH}$ . Nous avons pour cela étudié la spectre I.R. (entre 4000 et 270  $cm^{-1}$ ) d'une série de sels basiques de cuivre; l'attribution des fréquences  $OH$  a pu être faite sans ambiguïté grâce à l'étude systématique des composés deutérés correspondants.

## Partie expérimentale

### *Prise des spectres*

Les spectres ont été pris au moyen d'appareils Perkin-Elmer équipés de prismes de  $LiF$ ,  $NaCl$ ,  $KBr$  ou  $CsBr$  suivant la région étudiée. La méthode des pastilles de  $KBr$  a été utilisée d'une façon générale, et nous avons vérifié dans la plupart des cas (par la méthode de dispersion dans la paraffine) que cette méthode ne provoquait aucune altération du spectre. Dans un seul cas ( $Cu(OH)Cl$ ), il y a eu réaction manifeste entre la substance et le support de  $KBr$ ; cet inconvénient a été éliminé en utilisant  $KCl$  (au lieu de  $KBr$ ) comme support.

### *Préparation des sels basiques de cuivre*

(1)  $Cu(OH)F$ .—Par hydrolyse à chaud de  $CuF_2$  (à 110°C pendant 3 jours dans un tube scellé) [12].

(2)  $Cu(OH)Cl$ .—Action de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  sur  $CuO$  (1 semaine à 110°C en tube scellé) [13, 14].

(3)  $Cu_2(OH)_3Cl$ .—Action d'une solution moyennement concentrée de  $CuCl_2$  sur  $CuO$  (1 semaine à 110°C en tube scellé) [14, 15].

(4)  $Cu_2(OH)_3Br$ .—Action d'une solution moyennement concentrée de  $CuBr_2$  sur  $CuO$  (1 semaine à 110°C en tube scellé).

(5)  $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ .—Deux méthodes ont été utilisées: (a) précipitation d'une solution de  $CuSO_4$  par  $NH_4OH$ ; (b) précipitation d'une solution de  $CuSO_4$  par  $NaOH$  en défaut.

(6)  $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ .—Action d'une solution moyennement concentrée de  $CuSO_4$  sur  $CuO$  (1 semaine en tube scellé à 110°C) [17].

(7)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ .—Action d'une solution moyennement concentrée de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sur  $\text{CuO}$  (1 semaine en tube scellé à  $110^\circ$ ) [15].

(8) Formiate basique.—Précipitation d'une solution de formiate par  $\text{NaOH}$  en défaut.

(9) Hydroxyde.—Précipitation d'une solution de  $\text{CuSO}_4$  par  $\text{NH}_4\text{OH}$  d'abord, et  $\text{NaOH}$  ensuite [16].

La purification a été effectuée, soit par lavage à l'eau bouillie et décantation, soit—lorsqu'une hydrolyse était à craindre—par lavage et décantation à l'acétone.

Les composés deutérés ont été préparés par les mêmes méthodes, en remplaçant  $\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{NaOH}$  par  $\text{NaOD}$ . Une petite quantité seulement (quelques centigrammes à quelques décigrammes) de ces composés a été préparée, de façon à simplifier le problème du lavage.

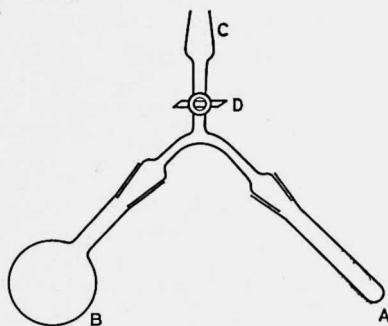


Fig. 1. Dispositif utilisé pour la préparation et la purification des sels basiques deutérés.

On ne peut en effet laver ces composés à l'eau ordinaire, de crainte d'un échange H—D. Nous avons donc effectué le lavage à l'eau lourde, en opérant en cycle fermé, sous vide, de façon à utiliser seulement une faible quantité d'eau lourde et à éviter la contamination de cette dernière par l'humidité atmosphérique.

Nous avons utilisé le montage suivant (Fig. 1). Le précipité à laver est introduit en *A*; on raccorde le tout par l'intermédiaire du rodage *C* à une installation à vide; le vide étant réalisé dans l'appareil, on distille en *A* quelques centimètres cubes de  $\text{D}_2\text{O}$ , on ferme *D* et, sans laisser rentrer d'air, on détache l'appareil de l'installation à vide. On procède alors, dans l'ordre, aux opérations suivantes: (a) agiter pour mettre le précipité en suspension dans  $\text{D}_2\text{O}$ ; (b) laisser le précipité se déposer convenablement; (c) incliner l'appareil pour décanter vers *B* le liquide surnageant; (d) refroidir *A* dans l'air liquide; l'appareil étant toujours sous vide, l'eau lourde distille en *A*, abandonnant en *B* les sels qu'elle a dissous.

Ce cycle d'opération est répété autant de fois qu'il est nécessaire pour assurer un lavage complet de la substance à purifier. L'eau lourde ayant servi au lavage est récupérée par distillation sous vide. Les précipités ont été séchés en les soumettant, pendant 10 à 24 heures, à un vide de l'ordre de 0.01 à 0.001 mm.

### Résultats

La Figure 2 montre sous forme graphique les spectres des substances étudiées.

Trois régions d'absorption sont communes à tous les composés étudiés: 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$ ; 600–1000  $\text{cm}^{-1}$ ; 300–550  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes des deux premières régions

sont fortement décalées lorsque l'on passe aux composés deutérés correspondants (on les retrouve alors dans les régions 2250–2650  $\text{cm}^{-1}$ , et 400–800  $\text{cm}^{-1}$  respectivement); il est donc certain qu'elles correspondent à des vibrations OH. Les positions

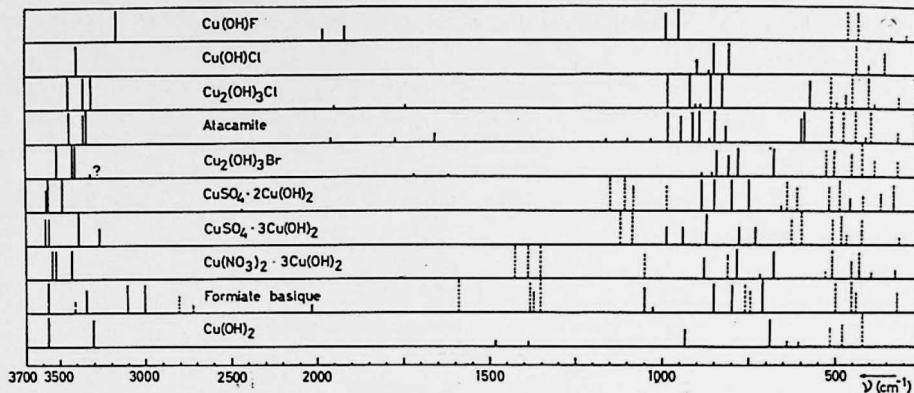


Fig. 2. Représentation schématique des spectres observés. Les traits pleins correspondent aux bandes OH; les traits interrompus, aux bandes qui ne sont que faiblement déplacées par deutération.

de ces bandes (et des bandes OD correspondantes) sont reprises dans le Tableau 1, qui donne en outre pour chaque paire la valeur du rapport ( $\sqrt{\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}}$ ).

Par contre, les bandes situées dans la région 300–550  $\text{cm}^{-1}$  ne sont que faiblement affectées par la deutération. Comme d'autre part cette région d'absorption est commune à tous les composés étudiés (y compris l'hydroxyde et l'oxyde de cuivre), on doit obligatoirement l'attribuer aux liaisons Cu—O.

#### Région 3000–3600

Cette région a été étudiée en utilisant un prisme de LiF, qui donne une résolution suffisante pour séparer des bandes très voisines et mesurer la position des bandes avec une bonne précision.

Parmi ces composés, trois avaient déjà été étudiés en I.R., Cu(OH)<sub>2</sub> par CABANNES-OTT [10], l'atacamite (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl) et Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br par HARTERT et GLEMSER [8]. La concordance entre nos valeurs et celles proposées par ces auteurs peut être considérée comme satisfaisante, surtout si l'on tient compte du fait que HARTERT et GLEMSER ont travaillé avec un prisme de NaCl, ce qui ne leur a pas permis de séparer les bandes très proches l'une de l'autre.

On remarquera de suite que, dans deux cas seulement, Cu(OH)Cl et Cu(OH)F, il n'existe qu'une seule bande  $\nu_{\text{OH}}$ . Dans tous les autres cas, l'absorption due aux vibrations de valence  $\nu_{\text{OH}}$  est multiple, le nombre de bandes variant de deux (Cu(OH)<sub>2</sub>) à cinq (formiate basique); le cas le plus fréquent correspond à trois bandes  $\nu_{\text{OH}}$ .

Cette multiplicité constitue donc la règle plutôt que l'exception; elle peut être la conséquence de deux causes indépendantes, mais susceptibles d'intervenir simultanément: (a) l'existence de deux vibrations  $\nu_{\text{OH}}$ , l'une symétrique et l'autre antisymétrique (b) la présence de ponts hydrogène O—H—...—O de longueurs différentes.

## Recherches sur les fréquences de déformation OH—I

Tableau I

Substance	Frequences OH	Frequences OD	$\sqrt{(\nu_{OH}/\nu_{OD})}$
Cu(OH)F	3185	2394	1.33
	1970	1457	1.36
	1905	1415	1.35
	997	~745	1.34
	962	710	1.35
Cu(OH)Cl	3400	2520	1.35
	1615 f	~1210	1.34
	905	676	1.34
	~870 f		
	857	650	1.32
	813	614	1.32
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (entre parenthèses, valeurs observées pour l'atacamite naturelle)	(3443) 3448	2558	1.35
	(~3360) 3360	2494	1.35
	(3343) 3317	2469	1.34
	(1950)f ~ 1940 f	~1480	1.32
	(~1775)f ~ 1745 f	~1330	1.31
	(~1660)f ~ 1660 f		
	~ 1630 f		
	(~1038)f		
	(~1104)f		
	(~1165)f		
	(988) 990	752	1.32
	(951) 925	693	1.33
	(917) ~ 910 f		
	(897) ~ 895 f		
	(868)f 866	645	1.34
	(852) 832	618	1.35
(823)			
(~604)			
(594) 579	~416 ?	1.39 ?	
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	3516	2602	1.35
	3424	2538	1.35
	~3410	2524	1.35
	~3320 ?	~2470 ?	1.34
	888 f		
	~860 f		
	848	661	1.28
	814	644	1.26
	787	610	1.29
	684	?	
CuSO <sub>4</sub> ·2 Cu(OH) <sub>2</sub>	~3578	2643	1.35
	3570	2636	1.35
	3486	2578	1.35
	889	691	1.29
	853	~655	1.30
	805	590	1.36
	756	567	1.33

Tableau 1 (suite)

Substance	Frequences OH	Frequences OD	$\sqrt{\nu_{OH}/\nu_{OD}}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	3586	2646	1.36
	3564	2632	1.35
	3390	2519	1.35
	~3270	~2440	1.34
	989	737	1.34
	945	690	1.37
	874	~657	1.33
	782	~627 ?	1.25
	736	~578	1.27
Formiate basique	3570	2635	1.35
	~3410 f		
	3345	2495	1.34
	~3100	~2410	1.29
	~3000	2275	1.32
	~2005	~1485	~1.35
	1050	759	1.38
	1026 ?		
	853	679 ?	1.26
	797	634	1.26
712	545	1.31	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	3543	2618	1.35
	3522		
	3428	2541	1.35
	880	663	1.33
	785	604	1.30
	677	527	1.28

Le premier facteur ne nous paraît pas devoir être retenu; en effet, l'existence de deux vibrations de valence, l'une symétrique et l'autre antisymétrique (et susceptibles de donner naissance à des fréquences nettement différentes) n'est guère concevable que dans les cas de groupements du type  $XY_2$ . Ici, les groupes OH sont séparés par un atome de cuivre, et, de surcroît, les liaisons Cu—O possèdent un caractère partiellement ionique (ce qui réduit pratiquement à zéro le couplage mécanique qui aurait pu exister entre deux groupes OH).

Par contre, la présence de ponts O—H— — —O de longueurs différentes permet, à elle seule, d'expliquer la multiplicité des bandes  $\nu_{OH}$ . Nous n'avons malheureusement aucune preuve directe de l'existence de ponts hydrogène (l'étude cristallographique détaillée des sels basiques de Cu est encore à faire dans la plupart des cas); mais l'existence de liaisons H du type "long" est tout à fait courante chez les hydroxydes et les sels basiques; de plus, la présence, dans un même composé, de ponts O—H— — —O de longueurs différentes s'accorderait bien avec ce que l'on connaît actuellement de la stéréochimie très particulière du cuivre [19]: au lieu d'un octaèdre régulier, le cuivre s'entoure d'un octaèdre déformé (caractérisé

essentiellement par quatre liaisons courtes et deux liaisons longues); ceci introduit dans la structure un élément d'asymétrie favorisant l'existence de ponts H de longueurs différentes.

#### Région 2000–1500 $\text{cm}^{-1}$

On observe assez fréquemment une ou plusieurs bandes faibles dans cette région, ces bandes sont fortement décalées par deutération et, dans tous les cas, on peut les interpréter comme correspondant à une harmonique ou à une combinaison de fréquences de déformation  $\delta_{\text{OH}}$ . Il est pas inutile de noter que la présence de bandes correspondant à des harmoniques ou des combinaisons des fréquences  $\delta_{\text{OH}}$ , et possédant parfois une intensité intrinsèque relativement grande (voir par exemple  $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$ ), est assez fréquente, non seulement chez les sels basiques de cuivre, mais également chez les hydroxydes et les sels basiques d'autres métaux: nous avons observé de telles bandes dans les cas de  $\alpha\text{AlO}(\text{OH})$  (diaspore),  $\text{MnO}(\text{OH})$  (manganite),  $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$  (goethite),  $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  [20].

#### Région 1100–600 $\text{cm}^{-1}$

Cette région contient toujours une série de bandes intenses, fortement décalées vers les basses fréquences lors de la deutération; leur attribution à des vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  est donc pratiquement immédiate. L'établissement d'une relation entre les fréquences  $\delta_{\text{OH}}$  et  $\nu_{\text{OH}}$  se heurte toutefois à une sérieuse difficulté: dans deux cas seulement ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), le nombre des bandes  $\delta_{\text{OH}}$  est égal à celui des bandes  $\nu_{\text{OH}}$ ; chez les autres composés étudiés, le nombre des bandes  $\delta_{\text{OH}}$  est supérieur à celui des bandes  $\nu_{\text{OH}}$ , de sorte qu'il est impossible d'établir une corrélation unique  $\nu_{\text{OH}} \leftrightarrow \delta_{\text{OH}}$ .

Comme l'ont proposé HARTERT et GLEMSER [8], cette complication est certainement due à l'existence de plusieurs distances Cu—O: si nous considérons par exemple l'existence, dans le cristal, de deux groupes Cu—O—H— — —O, pour lesquels les ponts hydrogène O—H— — —O ont même longueur, mais où les distances Cu—O sont différentes, on observera une seule bande  $\nu_{\text{OH}}$  (la fréquence de valence étant essentiellement déterminée par la longueur du pont H), mais deux bandes  $\delta_{\text{OH}}$  (leur fréquence étant fonction, à la fois de la longueur du pont H, et de la distance Cu—O).

Toutefois cette complication ne constitue pas un obstacle insurmontable à l'établissement d'une relation  $\delta_{\text{OH}} \leftrightarrow \nu_{\text{OH}}$ ; en effet, sauf dans quelques cas particuliers que nous discuterons plus loin, la distance Cu—O ne s'écarte guère d'une valeur moyenne de 2.0 Å, de sorte que ce facteur n'intervient que d'une façon secondaire pour déterminer la valeur de  $\delta_{\text{OH}}$ .

Nous avons donc porté dans un diagramme  $\delta_{\text{OH}}$  en fonction de  $\nu_{\text{OH}}$  mais étant donné la présence quasi systématique de plusieurs bandes  $\nu_{\text{OH}}$  et  $\delta_{\text{OH}}$  pour un composé donné, il a été nécessaire de procéder comme suit:

(1) A la fréquence  $\nu_{\text{OH}}$  la plus basse, on fait correspondre la fréquence  $\delta_{\text{OH}}$  la plus élevée, et inversement. Cette façon de procéder n'est pas arbitraire, mais repose sur le fait—maintenant bien établi—qu'à une diminution de la longueur du pont hydrogène correspond une élévation de la fréquence de déformation.

(2) Lorsque le nombre de bandes  $\delta_{\text{OH}}$  est plus élevé que celui des bandes  $\nu_{\text{OH}}$ ,

on est bien obligé de faire correspondre deux bandes  $\delta_{OH}$  de fréquences voisines à une seule bande  $\nu_{OH}$ . Ici, le choix est arbitraire, mais il est impossible de procéder autrement (il faudrait en effet, pour établir une concordance rigoureuse, connaître à la fois, pour chaque groupe Cu—O—H— — —O, la distance Cu—O et la longueur du pont HO—H— — —O; or, la connaissance simultanée de ces deux données fait défaut).

On obtient ainsi le diagramme reproduit Fig. 3. Malgré une certaine dispersion des points, inévitable puisque l'on a négligé l'influence de petites variations de la distance Cu—O, l'existence d'une relation  $\nu_{OH} \leftrightarrow \delta_{OH}$  est évidente.

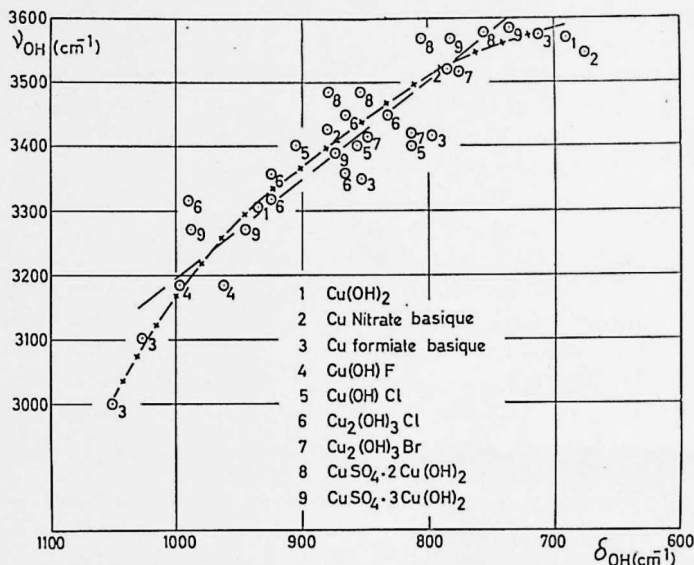


Fig. 3. Relation entre les valeurs de  $\nu_{OH}$  et  $\delta_{OH}$ . La droite en traits interrompus correspond à la relation proposée par HARTERT et GLEMSER.

Nous avons d'autre part tracé en traits interrompus une droite dont la pente correspond au rapport  $\Delta\delta/\Delta\nu = 0.66$  calculé par HARTERT et GLEMSER [8]. Cette droite semble représenter un bon tracé moyen de l'ensemble de nos résultats, sauf peut-être dans le domaine des liaisons H relativement courtes, où semble apparaître une certaine courbure.

Il nous semble toutefois qu'une courbe continue, telle que celle qui est tracée sur la Fig. 3, représente mieux l'allure générale du comportement des vibrations  $\delta_{OH}$ : cette courbe signifierait que, dans le domaine des liaisons hydrogène très longues,  $\delta_{OH}$  varie très rapidement pour une faible variation de  $\nu_{OH}$  (c'est-à-dire de la longueur du pont hydrogène); cette variation devient de moins en moins importante lorsque le pont hydrogène devient plus court.

La dispersion des points expérimentaux ne permet pas de faire un choix définitif entre la droite proposée par HARTERT et GLEMSER (droite qui implique une valeur constante du rapport  $\Delta\delta/\Delta\nu$ , quelle que soit la longueur du pont hydrogène), et la courbe que nous proposons (avec une variation du rapport  $\Delta\delta/\Delta\nu$  en fonction de la longueur du pont hydrogène).



Toutefois, d'autres résultats expérimentaux s'accordent bien avec notre hypothèse: l'étude spectroscopique d'une série d'hydroxydes contenant des liaisons hydrogène moyennes ou relativement courtes [20] et de bicarbonates à liaisons courtes [18] a montré, pour tous ces composés, une valeur du rapport  $\Delta\delta/\Delta\nu$  très inférieure à la valeur 0.66 proposée par HARTERT et GLEMSER (chez les bicarbonates, nous avons trouvé  $\Delta\delta/\Delta\nu \simeq 0.24$ ). Ces résultats indiquent que la valeur de ce rapport est fonction de la longueur du pont hydrogène. D'autres expériences sont actuellement en cours pour préciser l'allure de cette relation.

Nous avons négligé, pour l'établissement de la Fig. 3 quelques bandes dont le comportement semblait aberrant, mais, comme nous allons le montrer, cette façon de procéder est tout à fait justifiée dans le cas envisagé ici.

Dans le spectre I.R. de l'atacamite artificielle, il apparaît dans la région  $580\text{ cm}^{-1}$  une bande intense (il y en a deux dans l'atacamite naturelle) fortement décalée par deutération, donc attribuable à une vibration de déformation  $\delta_{\text{OH}}$ . La Fig. 2 montre clairement que cette bande—et les deux bandes correspondantes de l'atacamite naturelle—paraissent posséder une fréquence anormalement basse par rapport aux autres fréquences  $\delta_{\text{OH}}$ . Il est d'ailleurs évident qu'elles s'écartent considérablement du tracé moyen de la Fig. 3.

Or, la structure de l'atacamite a été étudiée par WELLS [21], qui a pu mettre en évidence l'existence de cinq distances Cu—O différentes; quatre de ces distances sont très semblables (1.94, 2.00, 2.04, et 2.07 Å) et correspondent aux distances Cu—O généralement observées ( $\sim 2.0$  Å), mais la cinquième est nettement plus grande (2.36 Å). La même particularité doit exister chez l'atacamite artificielle, dont la structure est presque identique à celle de l'atacamite naturelle.

La comparaison des données X et I.R. montre donc que l'anomalie signalée chez les fréquences  $\delta_{\text{OH}}$  n'est qu'apparente: la fréquence I.R. très basse correspond à l'existence d'une liaison Cu—O exceptionnellement longue. Nous ne pouvons toutefois inclure les points correspondants dans notre diagramme Fig. 3, puisque ce dernier n'est valable que pour des liaisons Cu—O de longueur normale.

Des phénomènes du même genre se rencontrent peut-être chez le composé parent  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ , mais ici les choses sont beaucoup moins claires. On observe en effet chez ce composé une bande  $\delta_{\text{OH}}$  de fréquence nettement plus basse ( $684\text{ cm}^{-1}$ ) que les autres (l'écart est toutefois plus faible que chez l'atacamite); de plus, HARTERT et GLEMSER [8] signalent que cette bande ne s'intègre pas dans leur relation générale. Il se pourrait donc bien que cette basse fréquence  $\delta_{\text{OH}}$  corresponde ici encore à une distance Cu—O plus longue que la normale. Cette hypothèse est toutefois en contradiction avec les résultats de l'étude cristallographique faite par AEBI [22] qui ne trouve dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  que trois distances Cu—O tout à fait normales (1.92, 1.98 et 2.00 Å).

La question se pose donc de savoir si les résultats et les conclusions de AEBI sont tout à fait corrects. Ce doute repose, non seulement sur la contradiction que nous venons de relever, mais également sur le fait que la similitude des spectre I.R. de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  suggère des structures similaires, alors que les résultats de AEBI conduisent à des structures dissemblables.

La détermination correcte de la structure des sels basiques de Cu est d'ailleurs malaisée: cela résulte, comme nous l'avons déjà signalé plus haut, de la forme

généralement irrégulière de l'octaèdre de coordination du cuivre. Quoi qu'il en soit, une redétermination de la structure de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  serait souhaitable.

Pour en terminer avec la question des vibrations OH, notons immédiatement que, dans le domaine spectral couvert par ce travail (jusqu'à  $\nu = 270 \text{ cm}^{-1}$ ), et pour les substances étudiées ici, nous n'avons jamais observé de bandes qui puissent être attribuées à la torsion (déformation hors plan) OH: aucune des bandes situées dans la région  $550\text{--}270 \text{ cm}^{-1}$  (où la présence de bandes  $\tau_{\text{OH}}$  n'apparaissait pas impossible *a priori*) n'est affectée d'une manière importante par la deutération. A ce mode de vibration doit donc correspondre une fréquence relativement très basse ( $\nu < 270 \text{ cm}^{-1}$ ); cette conclusion apparaît d'ailleurs comme très raisonnable si l'on se rappelle que, dans le groupe O—Cu—O—H (en effet, un groupe d'au moins quatre atomes est indispensable pour que l'on puisse observer une vibration de torsion) les deux liaisons Cu—O ont un caractère partiellement ionique et contribuent donc à abaisser de façon notable la fréquence de torsion de l'ensemble.

Il paraît d'ailleurs impossible de prévoir, même grossièrement, l'ordre de grandeur de cette fréquence de torsion. En effet, ce mode de vibration est très sensible aux influences structurales, et sa fréquence varie dans de larges limites, même lorsque l'on s'adresse à des substances en phase gazeuse, où n'interviennent pas les complications provenant, soit de l'existence de ponts H, soit du caractère plus ou moins ionique des liaisons (par exemple, dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ , cette fréquence de torsion est de l'ordre de  $250 \text{ cm}^{-1}$  [23]; dans l'acide nitreux gazeux,  $545 \text{ cm}^{-1}$  pour la forme *trans* [24]).

Dès lors, si l'on s'adresse à un solide, dans lequel il faut encore tenir compte d'influences diverses et parfois opposées (longueur des ponts H, caractère plus ou moins ionique des liaisons, interactions du réseau cristallin), la situation devient inextricable et aucune prévision n'est possible.

CABANNES-OTT [10] croit avoir mis en évidence l'existence d'une fréquence de torsion OH chez  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et d'autres hydroxydes: cette vibration se situerait dans la région  $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ . Nos résultats ne s'accordent pas avec cette conclusion, qui nous paraît un peu hâtive: en effet, elle a été tirée de l'étude d'hydroxydes partiellement deutérés seulement (la préparation d'hydroxydes totalement ou très fortement deutérés est beaucoup moins aisée que la préparation de sels basiques), et, dans le cas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , les bandes en cause sont situées dans une région spectrale assez encombrée: les conditions expérimentales sont donc défavorables et, à notre avis, ne permettent guère de tirer des conclusions rigoureuses.

Toujours à propos de l'hydroxyde de cuivre, signalons que les échantillons de cette substance préparés par diverses méthodes, nous ont donné des spectres identiques, dans la mesure où la méthode utilisée conduit effectivement à l'hydroxyde. En effet, certains réactifs, généralement considérés comme donnant des hydroxydes, peuvent conduire, dans le cas du cuivre, à des sels basiques. C'est le cas notamment de l'ammoniaque: une solution de  $\text{CuSO}_4$  traitée par  $\text{NH}_4\text{OH}$  donne un précipité, non pas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , mais de sulfate basique  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ , même lorsque  $\text{NH}_4\text{OH}$  est en excès (c'est-à-dire lorsqu'il y a redissolution partielle du précipité sous forme de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ).

Ceci explique les divergences observées par OTT dans une première publication [25] sur le spectre I.R. de l'hydroxyde de cuivre: dans certains cas, la substance

étudiée était certainement, non pas  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , mais un sel basique. Le même auteur a d'ailleurs constaté ultérieurement [26] que l'on obtenait toujours le même spectre, quel que soit le sel de départ, si l'on effectuait la précipitation par un excès de KOH.

#### Région 300–550 $\text{cm}^{-1}$

Cette région est caractérisée par la présence constante d'une série de bandes intenses (Fig. 1), ne subissant qu'un décalage faible ou négligeable par deutération.

Cette région d'absorption est commune à tous les sels basiques, et également à  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{CuO}$ . Son attribution aux fréquences de valence  $\text{CuO}$  peut donc être considérée comme certaine.

La structure est fréquemment complexe, avec recouvrement partiel des bandes. Cette complexité est évidemment en rapport avec l'existence de plusieurs distances  $\text{Cu—O}$ , qui est elle-même la conséquence du caractère irrégulier de l'octaèdre de coordination du cuivre. Un seul composé échappe à cette complexité: c'est le fluorure basique  $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$ : son spectre ne compte que cinq bandes intenses: une bande  $\nu_{\text{OH}}$ , deux bandes  $\delta_{\text{OH}}$  et deux bandes  $\nu_{\text{Cu—O}}$ . Il est donc fort probable que sa structure possède une symétrie plus élevée que celle des autres sels basiques de cuivre; on ne possède malheureusement pas d'étude par rayons-X qui permette de vérifier notre hypothèse (une étude détaillée serait probablement malaisée, étant donné la difficulté de distinguer entre  $(\text{OH})^-$  et  $\text{F}^-$  par rayons-X). La nature même des liaisons hydrogène existant dans ce composé n'est d'ailleurs pas connue avec certitude: on ne sait pas en effet s'il s'agit de liaisons  $\text{O—H—O}$  ou  $\text{O—H—F}$ . Toutes ces inconnues font de  $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$  un composé dont l'étude structurale vaudrait la peine d'être abordée par des techniques appropriées.

#### Note sur la position des bandes OH dans les composés deutérés

Lorsque l'on prépare une substance deutérée, on n'obtient évidemment pas une deutération à 100%: à moins de prendre des précautions exceptionnelles, la substance contient toujours 1 à quelques % d'hydrogène. Il peut donc subsister dans le spectre des bandes OH faibles et, dans la mesure où ces bandes ne sont pas masquées par d'autres bandes intenses, nous avons observé ces bandes résiduelles OH dans certains des composés deutérés.

Il n'est pas sans intérêt de noter que la position de ces bandes OH résiduelles ne coïncide pas exactement avec la position des bandes OH du composé non deutéré. Ce décalage a déjà été observé dans d'autres cas: il résulte du couplage qui existe entre les vibrations de deux groupements géométriquement voisins et possédant des fréquences de vibration semblables.

Par exemple, dans un sel basique non deutéré, il y aura couplage entre les vibrations des groupements OH géométriquement voisins (et dont les fréquences de vibration seront presque toujours comparables): ce que l'on observe, ce sont les fréquences OH perturbées par ces couplages. Au contraire, dans un composé fortement (mais non totalement) deutéré, les groupements OH sont "isolés" au milieu de groupements OD, dont les fréquences sont nettement différentes: il ne peut y avoir couplage, et l'on observe des fréquences OH non perturbées.

Il résulte de ceci que, si l'on désiret étudier les fréquences OH (ou OD) non

perturbées, il faudrait assez paradoxalement mesurer les fréquences OH chez un composé fortement deutéré, et les fréquences OD chez un composé faiblement deutéré. En gros, ce problème se ramène à l'étude, dans un solide, du spectre d'une impureté présente à raison de quelques %. Ce problème n'est soluble que dans certains cas particuliers favorables: c'est pourquoi nous n'avons pas utilisé cette technique pour l'étude générale que nous venons de rapporter.

### Résumé

On a étudié entre 4000 et 270  $\text{cm}^{-1}$  le spectre I.R. d'une série de sels basiques de cuivre et des composés deutérés correspondants, de façon à mettre en évidence le comportement spectroscopique des fréquences de valence et de déformation OH. La vibration de torsion OH n'a pas été observée: sa fréquence est donc inférieure à 270  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences de déformation plane OH ont été observées dans le domaine 600–1050  $\text{cm}^{-1}$ ; il existe une relation entre la fréquence de déformation et la fréquence de valence (c'est-à-dire la longueur de la liaison hydrogène), mais cette relation n'est pas rigoureuse, et elle ne peut être étendue telle quelle à tous les systèmes contenant des liaisons hydrogène.

Le spectre est généralement complexe: cette complexité est due à la géométrie irrégulière de l'octaèdre de coordination du cuivre.

*Remerciements*—Nous remercions M. BOUILLON, Chef de Travaux à l'U.L.B., pour l'envoi d'échantillons d'hydroxyde, de sulfate et de nitrate basique de cuivre: ces substances ont permis d'utiles comparaisons avec nos propres échantillons. Nous remercions également Mme. MARTIN pour l'aide technique qu'elle nous a apportée. Nous remercions enfin l'Union Minière du Haut Katanga, l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires et le Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire pour l'aide apportée à notre laboratoire.

### Bibliographie

- [1] RUNDLE R. E. et PARASOL M. *J. Chem. Phys.* 1952 **20** 1487.
- [2] LORD R. C. et MERRIFIELD R. E. *J. Chem. Phys.* 1953 **21** 166.
- [3] HARTERT E. et GLEMSEER O. *Naturwissenschaft* 1953 **40** 199.
- [4] NAKAMOTO K., MARGOSHES M. et RUNDLE, R. *J. Amer. Chem. Soc.* 1955 **77** 6480.
- [5] LIPPINCOTT E. R. et SCHROEDER R. *J. Chem. Phys.* 1955 **23** 1099.
- [6] PIMENTEL G. C. et SEDERHOLM C. H. *J. Chem. Phys.* 1956 **24** 639.
- [7] BETHELL D. E. et SHEPPARD N. *Trans. Faraday Soc.* 1955 **51** 9.
- [8] HARTERT E. et GLEMSEER O. *Z. Elektrochem.* 1956 **60** 746.
- [9] TARTE P. Résultats non publiés ou en cours de publication.
- [10] CABANNES-OTT C. *C.R. Acad. Sci., Paris* 1956 **242** 2825.
- [11] STUART A. et SUTHERLAND G. B. B. M. *J. Chem. Phys.* 1952 **20** 1977.
- [12] GMELIN *Handbuch der anorganischen chemie* 1958.
- [13] HAYEK E. *Z. anorg. Chem.* 1933 **210** 241.
- [14] FEITKNECHT W. et MAGET K. *Helv. Chim. Acta* 1949 **32** 1639.
- [15] GAUTHIER J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956 661.
- [16] BRAUER G. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie.*
- [17] POSNJAK E. et TUNELL G. *Amer. J. Sci.* 1929 (5) **18** 1.
- [18] TARTE P. *Communication présentée au Ier Congrès International sur les liaisons hydrogène, Ljubljana* 1957.
- [19] ORGEL L. E. et DUNITZ J. D. *Nature, Lond.* 1957 **179** 462.
- [20] TARTE P. Résultats non publiés.
- [21] WELLS A. F. *Acta Cryst.* 1949 **2** 175.

- [22] AEBI F. *Helv. Chim. Acta* 1948 **31** 369.
- [23] HADNI A. *Thèse de doctorat*. Paris 1955.
- [24] D'OR L. et TARTE P. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* 1951 478.
- [25] OTT C. *C.R. Acad. Sci., Paris* 1953 **236** 2224; 1954 **238** 1111.
- [26] CABANNES-OTT C. *C.R. Acad. Sci., Paris* 1956 **242** 355.