

## Effet isotopique ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ dans le spectre infra-rouge de composés inorganiques du lithium—I. Carbonate, chromo-ferrite, tungstate, molybdate et nitrate de lithium

P. TARTE\*

Université de Liège, Institut de Chimie, Liège, Belgique

(Received 2 May 1964)

**Abstract**—The infra-red spectra of crystalline  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{LiNO}_3$ , and of the isotopic species with  ${}^6\text{Li}$  have been studied in the  $1600$ – $290\text{ cm}^{-1}$  region. In the first four compounds, bands related to the stretching frequency of  $\text{LiO}_4$  tetrahedra are easily identified by a  ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$  isotopic shift of  $20$ – $30\text{ cm}^{-1}$ , an amount in agreement with a theoretical estimation. Despite the diversity in chemical composition and crystal structure of the compounds studied, these  $\text{LiO}_4$  bands are observed in a fairly well defined region, namely  $500$ – $400\text{ cm}^{-1}$ . No  $\text{Li-O}$  bands, however, are found in the spectrum of  $\text{LiNO}_3$ , the structure of which contains  $\text{LiO}_6$  octahedra (and no  $\text{LiO}_4$  tetrahedra), and it is inferred that the stretching frequencies of  $\text{LiO}_6$  octahedra should be located below  $300\text{ cm}^{-1}$ . This difference in the spectroscopic behaviour of  $\text{LiO}_4$  tetrahedra and  $\text{LiO}_6$  octahedra may be used for determining the co-ordination number of lithium in compounds of unknown structure.

### INTRODUCTION

L'APPLICATION à de nombreuses substances inorganiques de la méthode des substitutions isomorphes [1] nous a conduit à déterminer les domaines d'absorption caractéristiques d'une série de groupements coordonnés  $\text{XO}_n$ , où X est un cation en principe quelconque [2].

Cependant, le cas où X est un cation alcalin n'a jamais été abordé jusqu'à présent. En effet, les éléments alcalins sont généralement caractérisés par des nombres de coordination élevés: leur charge ionique est faible, tandis que leur rayon ionique est généralement assez grand. De plus, par suite de leur caractère très fortement électropositif, les liaisons qu'ils forment avec l'oxygène possèdent un caractère essentiellement ionique. L'ensemble de ces propriétés indique qu'il est hautement improbable de trouver des bandes d'absorption infra-rouges spécifiques des liaisons métal alcalin-oxygène dans le domaine des hautes ou moyennes fréquences: ces bandes doivent, au contraire, être situées dans le domaine des très basses fréquences; de plus, comme toutes les vibrations de ce type, elles sont fortement influencées par la structure et les vibrations d'ensemble de la maille cristalline, ce qui les rend fort peu caractéristiques.

Le lithium constitue, dans une certaine mesure, une exception: son rayon ionique relativement petit ( $0.60\text{ \AA}$  dans l'échelle de Pauling) favorise la formation

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

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

[2] P. TARTE, *Silicates Industr.* **28**, 345 (1963).

de groupes coordonnés peu volumineux, et l'on connaît effectivement un bon nombre de composés où le lithium est tétracoordonné. Comme nous l'avons montré [2], cette propriété joue en faveur d'un relèvement de la fréquence de vibration Li-O; à cet effet s'ajoute la très faible masse du lithium, qui agit dans le même sens; enfin, troisième circonstance favorable, le lithium est le moins électropositif des éléments alcalins. L'ensemble de ces propriétés indique que, au point de vue valeur des fréquences de vibration, le lithium pourrait s'écarter assez notablement des autres éléments alcalins; il n'est donc pas absolument exclu que les fréquences de vibration  $\text{LiO}_4$  soient situées dans le domaine spectral qui nous est accessible ( $\nu > 300 \text{ cm}^{-1}$ ).

La question ne paraît pas avoir été abordée précédemment, et il semble bien que les auteurs ne se soient jamais préoccupés de l'existence éventuelle de bandes Li-O dans les spectres des sels de lithium. Nous avons indiqué dans une publication préliminaire [3] que de telles bandes existent effectivement, et qu'elles sont aisément mises en évidence par le déplacement de fréquence résultant de la substitution isotopique  $^6\text{Li}$ - $^7\text{Li}$ . Cet article est consacré à l'examen et à la discussion des résultats relatifs aux composés  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{LiNO}_3$ .

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Préparation des substances

$^7\text{Li}_2\text{CO}_3$  est un produit commercial pour analyse.  $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$  a été préparé par réaction de  $^6\text{Li}$  avec un grand excès d'eau distillée, carbonatation puis évaporation de la solution obtenue.  $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$  est préparé par réaction en phase solide à  $1000^\circ$  des quantités stoechiométriques de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  est obtenu par réaction en phase solide (5 hr à  $800^\circ$ ) entre  $\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

$\text{Li}_2\text{WO}_4$  et  $\text{LiNO}_3$  ont été préparés par voie humide (réaction entre une solution de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et, soit  $\text{WO}_3$ , soit  $\text{HNO}_3$ ).

La pureté isotopique des substances étudiées est comprise entre 92 et 95%. Les composés de  $^7\text{Li}$  sont en fait les composés de lithium naturel, qui contient 7.4% de  $^6\text{Li}$ . Les composés de  $^6\text{Li}$  contiennent environ 5% de  $^7\text{Li}$ . Ces petites quantités d'impureté isotopique ne paraissent pas décelables dans les spectres.

### 2. Enregistrement des spectres

Les spectres ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Unicam SP 100 (prismes NaCl et KBr) dans la région  $1600$ - $400 \text{ cm}^{-1}$  et un appareil Perkin-Elmer 112 (prisme CsBr) dans la région  $400$ - $290 \text{ cm}^{-1}$ .

La substance est dispersée, soit dans la paraffine liquide ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), soit dans KBr sous forme de pastilles ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ).

## RESULTATS

Les spectres de  $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$  ont été donnés dans une publication précédente [3]. Les Figs. 1-3 mettent en évidence les effets isotopiques  $^6\text{Li}$ - $^7\text{Li}$  observés dans les spectres de  $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  et  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Les valeurs des

[3] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **20**, 238 (1964).

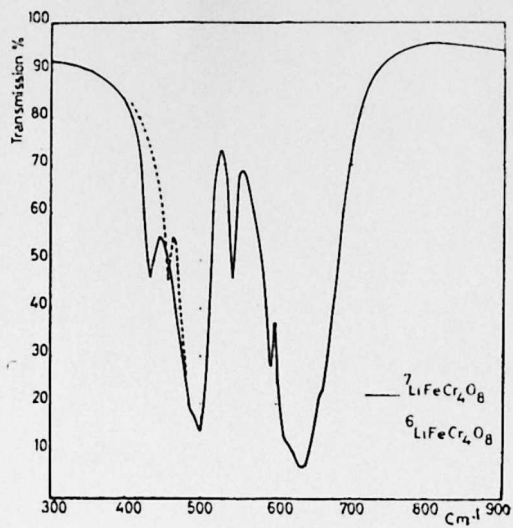


Fig. 1

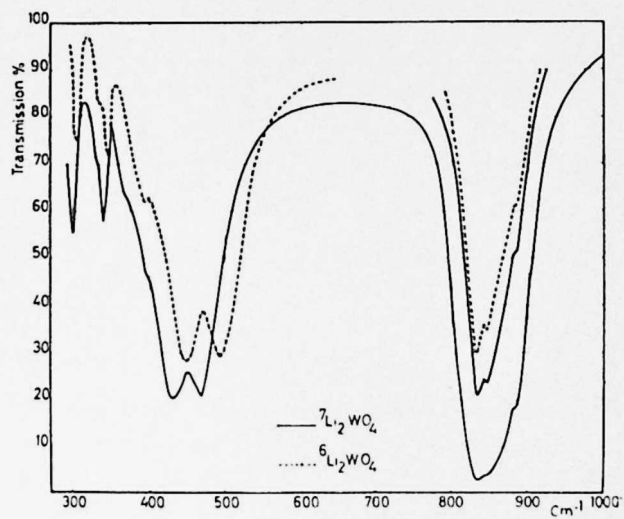


Fig. 2

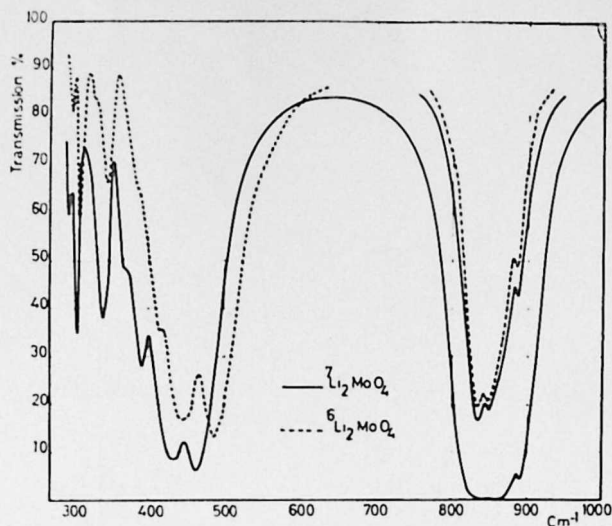


Fig. 3

fréquences sont rassemblées dans le tableau 1. Nous avons jugé inutile de détailler les résultats relatifs à  $\text{LiNO}_3$ : cette substance a fait l'objet d'une étude récente dans la région  $3000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  [4], et nos propres recherches montrent l'absence de bandes dans le domaine  $700\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  et l'absence d'un effet isotopique significatif dans tout le domaine spectral étudié.

Tableau 1

$\text{Li}_2\text{CO}_3$			$\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$			$\text{Li}_2\text{WO}_4$			$\text{Li}_2\text{MoO}_4$		
$^6\text{Li}$	$^7\text{Li}$	$\Delta\nu$	$^6\text{Li}$	$^7\text{Li}$	$\Delta\nu$	$^6\text{Li}$	$^7\text{Li}$	$\Delta\nu$	$^6\text{Li}$	$^7\text{Li}$	$\Delta\nu$
1505	1501	(-4)*	~640	~637	(-3)	~885	~885	0	893	893	0
1443	1441	(-2)*	598	597	(-1)	848	849	(+1)	856	854	(-2)
1087	1089	(+2)	547	548	(+1)	835	837	(+2)	839	838	(-1)
866	866	0	502	498	-4	497	471	-26	490	464	-26
845	846	(+1)	461	437	-24	452	433	-19	~450	432	~-18
~738	~738	0				345	340	-5	415	391	-24
531	497	-34				305	300	-5	345	340	-5
~469	~435	~-34							309	305	-4
447	416	-31							300	294	-6
~414	397	~-17									

\* Bandes larges

## DISCUSSION ET INTERPRETATION

### 1. $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Les spectres des autres carbonates alcalins (Na, K) et alcalinoterreux (Ca, Sr, Ba) ne contiennent aucune bande dans le domaine  $650\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Le groupe de bandes observées entre  $550$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est donc spécifique de

[4] K. BUIJS et C. J. H. SCHUTTE, *Spectrochim. Acta* **18**, 307 (1962).

ce composé et ne peut être attribué à des vibrations de l'ion  $\text{CO}_3^{--}$ : il est d'ailleurs bien connu que toutes les vibrations internes de cet ion possèdent des fréquences supérieures à  $600\text{ cm}^{-1}$ . L'importance du décalage isotopique  ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$  qui affecte les bandes du domaine  $550\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 1) prouve que ces bandes doivent être attribuées à des vibrations Li-O. D'autre part, Zemann [5] a montré que tout le lithium est tétra-coordonné dans  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : nous avons donc affaire à des vibrations de valence de tétraèdres  $\text{LiO}_4$ .

L'absence d'effets isotopiques significatifs dans les bandes de l'ion  $\text{CO}_3^{--}$  prouve qu'il n'y a pas d'interactions notables entre les vibrations des triangles  $\text{CO}_3$  et celles des tétraèdres  $\text{LiO}_4$ . Ce résultat vérifie donc l'hypothèse des vibrations séparées, que nous avons émise dans un article précédent [1].

## 2. $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ .

Ce composé est un spinelle où les sites tétraédriques sont occupés par Li et Fe, tandis que Cr est logé sur les sites octaédriques [6]. Des 2 domaines d'absorption intense observés vers  $640$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ , le premier correspond parfaitement au domaine d'absorption caractéristique des tétraèdres  $\text{FeO}_4$ , tandis que le second est vraisemblablement attribuable à des vibrations de l'ensemble des octaèdres  $\text{CrO}_6$  [2]. Pour ces bandes, le décalage isotopique  ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$  est quasi négligeable. Par contre, ce décalage atteint  $24\text{ cm}^{-1}$  pour la bande de basse fréquence, que l'on peut donc attribuer à une vibration des tétraèdres  $\text{LiO}_4$ .

## 3. $\text{Li}_2\text{WO}_4$

Ce composé possède une structure du type phénacite [7] et ne contient donc que des groupes tétra-coordonnés. Comme pour les substances précédentes, les bandes de haute fréquence ( $\nu > 800\text{ cm}^{-1}$ ) ne montrent pas de décalage isotopique significatif: ces bandes correspondent aux vibrations de valence des tétraèdres  $\text{WO}_4$ . Les bandes de moyenne fréquence (domaine  $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) subissent un décalage isotopique du même ordre de grandeur que celui observé pour le carbonate; il s'agit manifestement des fréquences de valence des tétraèdres  $\text{LiO}_4$ . Enfin, pour les bandes de basse fréquence, le décalage isotopique est faible mais significatif ( $5\text{ cm}^{-1}$ ). Ce décalage est très inférieur aux valeurs expérimentales rencontrées jusqu'à présent; il est également anormalement faible par rapport aux valeurs théoriques (voir plus loin); de plus, les tungstates possèdent habituellement dans cette région une ou 2 bandes correspondant aux modes de déformation ( $\nu_1$  et  $\nu_2$ ) de l'ion  $\text{WO}_4^{--}$  [8].

Les 2 bandes de basse fréquence correspondent donc aux vibrations de déformation de l'ion  $\text{WO}_4^{--}$ , quelque peu perturbées par les fréquences de valence des tétraèdres  $\text{LiO}_4$ .

Ce résultat montre que l'étude de l'effet isotopique  ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$  non seulement permet d'identifier les bandes Li-O, mais est également capable de mettre en

[5] J. ZEMANN, *Acta Cryst.* **10**, 664 (1957).

[6] E. W. GORTER, XVII Congr. Intern. Chim. Pure Appl., Vol. I, 313, Munchen (1959).

[7] W. H. ZACHARIASEN et H. A. PLETTINGER, *Acta Cryst.* **14**, 229 (1961).

[8] F. A. MILLER, G. L. CARLSON, F. B. BENTLEY et W. H. JONES, *Spectrochim. Acta* **16**, 135 (1960).



évidence des interactions vibrationnelles relativement faibles et non prévisibles a priori. Nous montrerons dans d'autres publications des exemples d'interactions vibrationnelles beaucoup plus importantes.

#### 4. $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

Ce composé possède la même structure que  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  [7]. Les spectres infrarouges de ces 2 substances sont d'ailleurs extrêmement similaires au point de vue position, intensités relatives et profil des bandes (Fig. 2 et 3). Enfin, les effets isotopiques s'y présentent de manière pratiquement identique, tant pour les bandes  $\text{LiO}_4$  que pour les bandes de basse fréquence (Tableau 1).

#### 5. $\text{LiNO}_3$

La structure est du type calcite, avec coordination octaédrique du lithium. Comme il fallait s'y attendre, les bandes de fréquence supérieure à  $700\text{ cm}^{-1}$  ne donnent lieu à aucun décalage isotopique significatif: elles sont toutes attribuables à l'ion  $\text{NO}_3^-$ . Cette conclusion est en accord avec les résultats d'un travail récent de BUIJS et SCHUTTE [4]. Par contre, le comportement dans le domaine des basses fréquences est totalement différent des phénomènes observés jusqu'à présent: le spectre ne contient aucune bande discrète en-dessous de  $700\text{ cm}^{-1}$  (on y observe une faible absorption continue, qui pourrait être due à une petite quantité d'eau:  $\text{LiNO}_3$  est très hygroscopique). Le spectre ne contient donc, dans tout le domaine exploré, aucune bande attribuable à des vibrations Li-O.

### SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX. FREQUENCES Li-O ET COORDINATION DU LITHIUM

Des 5 composés étudiés dans cet article, 4 possèdent en commun la particularité d'une structure à tétraèdres  $\text{LiO}_4$ . Cet aspect de la structure est d'ailleurs le seul point commun entre des composés aussi dissemblables, chimiquement et cristallographiquement, que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$  et  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . En dépit de cette diversité, les fréquences de valence des tétraèdres  $\text{LiO}_4$  sont observées dans un domaine spectral bien défini ( $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). On peut donc considérer ces bandes comme caractéristiques de la présence de tétraèdres  $\text{LiO}_4$  dans une structure cristalline.

Dans le cas du nitrate par contre, la coordination du lithium est octaédrique: l'absence de bandes dans le domaine  $600\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ , et l'absence de décalages isotopiques  $^6\text{Li}\text{--}^7\text{Li}$  ne peuvent guère s'interpréter qu'en admettant que les fréquences de valence des octaèdres  $\text{LiO}_6$  sont situées en-dessous de  $300\text{ cm}^{-1}$ . Cet abaissement de fréquence par rapport aux valeurs observées pour les tétraèdres  $\text{LiO}_4$  apparaît comme normal si l'on considère que le passage de la coordination tétraédrique à la coordination octaédrique entraîne une augmentation de la distance Li-O et un accroissement du caractère ionique de la liaison. Ce phénomène n'est d'ailleurs pas limité au seul cation lithium, et a déjà été fréquemment observé [2].

Notons également que ces résultats sont en accord avec ceux de FUNCK, relatifs à l'étude spectroscopique de complexes organiques du lithium [9].

[9] E. FUNCK, VIIe Congrès Européen de Spectroscopie Moléculaire, Budapest (1963).

Ces résultats conduisent donc à un moyen commode de déterminer la coordination du lithium dans un composé inorganique oxygéné, dans la mesure où il est possible de synthétiser le composé considéré pour y étudier l'effet isotopique  ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ . Il s'agit, croyons-nous, d'un apport relativement important aux méthodes de la cristallographie inorganique, car la détermination de la position exacte du lithium par les méthodes radiocristallographiques habituelles est assez malaisée.

#### VERIFICATION THEORIQUE DES EFFETS OBSERVES

Il était intéressant de vérifier si les effets isotopiques observés correspondaient, approximativement du moins, à ceux prévus par la théorie.

Il suffit, en principe, de calculer l'effet de masse de l'atome central sur les fréquences  $\nu_3$  et  $\nu_4$  en utilisant les formules classiques relatives aux molécules tétraédriques  $\text{XY}_4$  (rappelons que  $\nu_1$  et  $\nu_2$  ne dépendent pas de la masse de X). Toutefois, la valeur de  $\nu_4$  n'est pas encore connue (elle est certainement inférieure à  $290 \text{ cm}^{-1}$ , limite actuelle de nos appareils infra-rouges), et un calcul rigoureux est donc impossible. Nous avons eu recours à l'approximation suivante: pour un bon nombre d'ions oxygénés, on constate que  $\nu_4$  vaut environ la moitié de  $\nu_3$ , et que par conséquent:  $\nu_4^2 \approx \frac{1}{4}\nu_3^2$ . D'autre part, il est fréquent que la constante de déformation  $d$  soit environ 10 fois plus petite que la constante de force de valence  $f$ . Par conséquent, dans l'équation:

$$4\pi^2\nu_3^2 + 4\pi^2\nu_4^2 = (f/m_Y)(1 + 4m_Y/3m_X) + (2d/m_Y)(1 + 8m_Y/3m_X)$$

nous négligerons le second terme de chaque membre devant le premier, ce qui nous conduit à l'approximation, fort grossière évidemment:

$$4\pi^2\nu_3^2 \approx (f/m_Y)(1 + 4m_Y/3m_X)$$

Le rapport des fréquences isotopiques sera donc:

$$\nu_3^2/\nu_3^{*2} \approx (1 + 4m_Y/3m_X)/(1 + 4m_Y/3m_X^*)$$

d'où  $\nu_3/\nu_3^* \approx 1.06$ ; ceci nous amène à des déplacements isotopiques de  $30 \text{ cm}^{-1}$  à  $500 \text{ cm}^{-1}$  et  $24 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . On retrouve donc l'ordre de grandeur des déplacements isotopiques expérimentaux.

#### MULTIPLICITE DES BANDES Li-O

Le spectre de certains composés comporte un nombre relativement élevé de bandes  $\text{LiO}_4$  (4 pour le carbonate). Cette multiplicité des bandes peut être due à plusieurs causes; nous en retiendrons 2 dont l'influence doit être prédominante: (1) une déformation éventuelle des tétraèdres  $\text{LiO}_4$  entraînant par exemple l'existence de plusieurs distances Li-O; (2) le fait que, dans certains des composés étudiés ci-dessus, les tétraèdres  $\text{LiO}_4$  ne sont pas "isolés", mais mutuellement soudés par mise en commun d'atomes d'oxygène.

Nous n'avons pas pour l'instant la possibilité de dissocier les contributions particulières de chacun de ces deux facteurs. Nous noterons cependant que le spinelle  $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$  (dont la structure contient des tétraèdres  $\text{LiO}_4$  "isolés") ne donne qu'une seule bande  $\text{LiO}_4$ .

*Remerciements*—Nous remercions sincèrement le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il nous a accordée sous forme de mandat d'associé et de crédit aux chercheurs.