

## LIAISONS HYDROGÈNE ET SPECTRE INFRAROUGE CHEZ LES BICARBONATES ALCALINS

P. TARTE

Institut de Chimie Générale, Université de Liège

**Résumé**—On a étudié entre 4000 et 270  $\text{cm}^{-1}$  le spectre IR des bicarbonates alcalins et des composés deutérés correspondants. A la vibration  $\nu\text{OH}$  correspond une absorption complexe entre 3000 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . D'autres bandes OH (déplacées par deutération) sont observées dans les régions suivantes: 1800–1950  $\text{cm}^{-1}$ ; 1350–1400  $\text{cm}^{-1}$ ; 950–1000  $\text{cm}^{-1}$ , mais leur attribution n'est pas évidente. En effet, deux possibilités se présentent lesquelles seront discutées. Certains relations entre les déplacements des bands  $\nu\text{OH}$  et  $\delta\text{OH}$  en fonction de la longueur de la liaison hydrogène seront présentées.

### INTRODUCTION

L'ÉTUDE cristallographique de  $\text{NaHCO}_3$  [1] et  $\text{KHCO}_3$  [2] a montré qu'il existait chez ces deux sels acides des liaisons hydrogène du type "court", mais l'on n'a jamais étudié systématiquement l'influence de cette structure sur les fréquences de vibration OH.

LECOMTE et ses collaborateurs [3] ont publié en 1953 les spectres IR des bicarbonates de Na,  $\text{NH}_4$ , K, Rb et Cs; mais ces spectres, obtenus vraisemblablement dans des conditions expérimentales défavorables, ne présentent qu'une concordance imparfaite avec nos propres résultats (tout au moins en ce qui concerne les bicarbonates de Na et K, les seuls que nous ayons étudiés jusqu'à présent).

Les spectres Raman et IR de  $\text{KHCO}_3$  ont été étudiés en lumière polarisée par COUTURE-MATHIEU [4]; ces résultats ne permettent pas une attribution certaine des fréquences OH, le composé deutéré correspondant n'ayant pas été préparé. Nous avons repris l'étude, entre 4000 et 270  $\text{cm}^{-1}$ , des bicarbonates de Na et K et des composés deutérés correspondants; ces derniers ont été préparés en saturant de  $\text{CO}_2$  une solution du carbonate correspondant dans l'eau lourde.

Les spectres ont été pris au moyen d'appareils Perkin-Elmer 12 C et 112, en utilisant des prismes de LiF, NaCl, KBr et CsBr. Pour la préparation des échantillons, nous avons utilisé à la fois la méthode des pastilles (NaCl pour  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{NaDCO}_3$ ; KBr pour  $\text{KHCO}_3$  et  $\text{KDCO}_3$ ), et l'ancienne méthode classique à la paraffine (hexachlorobutadiène dans les régions d'absorption CH). Les résultats fournis par les deux méthodes se sont révélés identiques.

## RESULTATS

Les spectres entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  sont donnés par les fig. 1 et 2. Entre 600 et 270  $\text{cm}^{-1}$ , on n'observe qu'une bande large, centrée vers 270  $\text{cm}^{-1}$  (donc à la limite d'utilisation de notre spectromètre) et qui ne paraît pas sensiblement déplacée par deutération.

Nous avons rassemblé dans le tableau I les positions des principales bandes fortement déplacées par deutération, c'est à dire correspondant aux vibrations OH.

L'examen des figures 1 et 2 et du tableau I montre que les bandes OH sont confinées dans trois régions caractéristiques: la région 1800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , où l'on observe une absorption complexe, la région 1400  $\text{cm}^{-1}$  et la région 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

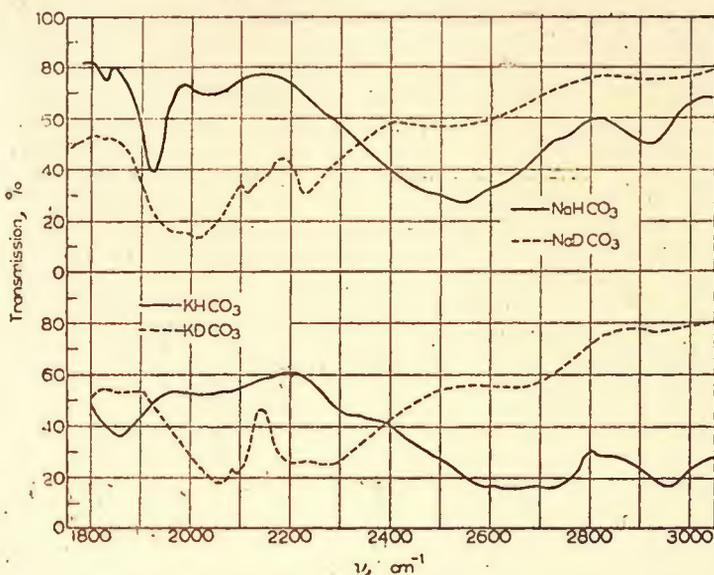


Fig. 1. Spectre IR des bicarbonates dans la région 3000-1800  $\text{cm}^{-1}$

## DISCUSSION ET INTERPRETATION

Région 1800-3000  $\text{cm}^{-1}$ 

Ce domaine spectral présente de grandes analogies chez  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{KHCO}_3$ : dans les deux cas, on observe une bande très large, à contour irrégulier, centrée vers 2540  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{NaHCO}_3$ , 2670  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{KHCO}_3$ . Il est évident que cette bande doit être attribuée à la vibration de valence  $\nu_{\text{OH}}$ , fortement abaissée par les liaisons hydrogène: en effet, ces valeurs correspondent approximativement à ce que l'on pouvait prévoir à partir des distances O-H . . . . . O déduites des

données cristallographiques (2.55 Å chez  $\text{NaHCO}_3$ , 2.61 Å chez  $\text{KHCO}_3$ ) d'une part, et des relations  $\nu_{\text{OH}} \longleftrightarrow r_{\text{O} \cdots \text{O}}$  établies par divers auteurs d'autre part [5, 6, 7].

En particulier, si l'on s'adresse à la relation la plus récente établie par RUNDLE et ses collaborateurs [7], l'accord peut être considéré comme bon pour  $\text{KHCO}_3$ ; il est moins satisfaisant pour  $\text{NaHCO}_3$ : en effet, à une distance de 2.55 Å devrait correspondre, selon [7], une fréquence  $\nu_{\text{OH}}$  de l'ordre de  $2280 \text{ cm}^{-1}$ , alors que nous observons  $2540 \text{ cm}^{-1}$ . On pourrait expliquer cet écart en admettant que, dans  $\text{NaHCO}_3$ , la liaison  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  n'est pas tout à fait rectiligne; on sait en effet que, dans les liaisons  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  non rectilignes, on observe des fréquences  $\nu_{\text{OH}}$  anormalement élevées [7].

Nous ne possédons pas d'interprétation sûre de la bande satellite située dans la région  $2900-2950 \text{ cm}^{-1}$  (et déplacée par deutération dans la région  $2200-2250 \text{ cm}^{-1}$ ; fig. 1 et tableau 1). Il ne s'agit pas d'une seconde fréquence  $\nu_{\text{OH}}$  (car, aussi bien dans  $\text{NaHCO}_3$  que dans  $\text{KHCO}_3$ ,

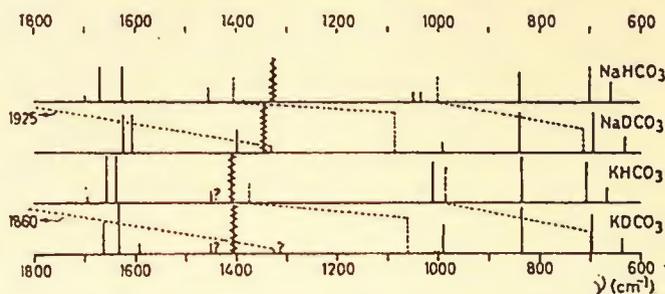


FIG. 2. Schéma du spectre IR dans la région  $1800-600 \text{ cm}^{-1}$

on n'observe qu'une seule distance  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ). On pourrait éventuellement admettre que cette bande correspond à la première harmonique de la bande OH située vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , cette harmonique étant déplacée, "refoulée" vers les hautes fréquences par une résonance de Fermi avec  $\nu_{\text{OH}}$ .

Enfin, en ce qui concerne la bande OH située dans la région  $1900 \text{ cm}^{-1}$ , deux interprétations sont possibles *a priori*:

(1) Cette bande peut être attribuée à la fréquence de déformation  $\delta_{\text{OH}}$ . En faveur de cette hypothèse, on peut remarquer que, si l'on compare les spectres de  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{KHCO}_3$ , cette bande possède une fréquence plus élevée quand la fréquence  $\nu_{\text{OH}}$  est plus basse: ceci est conforme au comportement général des vibrations  $\delta_{\text{OH}}$ .

Deux objections toutefois: (a) Cette fréquence paraît très élevée pour une vibration de déformation OH et est de loin supérieure à

toutes les valeurs observées jusqu'ici. Le poids de cette objection est faible, car on ne connaît à peu près rien des fréquences de déformation OH correspondant à des liaisons hydrogène courtes.

(b) Si l'on attribue cette bande à  $\delta_{\text{OH}}$ , les 2 bandes OH situées dans les régions 1400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  doivent être attribuées toutes les deux à la vibration de torsion  $\gamma_{\text{OH}}$ . Rien ne justifie ce dédoublement de la fréquence  $\gamma_{\text{OH}}$ , ni surtout l'écart considérable de fréquence qui existerait entre les deux composantes.

(2) On peut considérer cette bande comme étant la première harmonique de la bande OH située dans la région de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . La fréquence observée est inférieure à la fréquence calculée, mais il s'agit là d'un effet d'anharmonicité bien connu. Ici, aucune objection ne se présente, les bandes des régions 1400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  étant attribuées tout naturellement aux vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  et  $\gamma_{\text{OH}}$ .

Cette seconde interprétation paraît plus cohérente que la première, et c'est celle que nous retiendrons ici.

#### Régions 1400-1000 $\text{cm}^{-1}$

Ces deux régions comprennent (en dehors de bandes caractéristiques des liaisons C—O) chacune une bande, déplacée par deutération dans les régions 1100 et 700  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 2, tableau 1). Cette bande peut être attribuée à la vibration  $\delta_{\text{OH}}$  pour la région 1400  $\text{cm}^{-1}$ , et  $\gamma_{\text{OH}}$  pour la région 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

TABEAU 1.

$\text{NaHCO}_3$	$\text{NaDCO}_3$	$\frac{\nu_{\text{OH}}}{\nu_{\text{OD}}}$	$\text{KHCO}_3$	$\text{KDCO}_3$	$\frac{\nu_{\text{OH}}}{\nu_{\text{OD}}}$
~2920	2230	1.31	2950	~2240*	1.32
2540	~1990*	1.28	~2670*	~2070*	1.29
1925	~1330	1.45	1860	~1325	1.40
1405	1086	1.29	1374	1061	1.29
1002	713	1.40	986	696	1.42

\*Position du milieu approximatif de la bande, quand celle-ci possède une structure.

On remarquera que les fréquences correspondant à ces vibrations sont légèrement plus élevées chez  $\text{NaHCO}_3$  que chez  $\text{KHCO}_3$ ; ceci est conforme à l'existence d'un pont hydrogène plus court chez  $\text{NaHCO}_3$ .

Toutefois, l'écart de fréquence entre  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{KHCO}_3$  est faible: 31  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\delta_{\text{OH}}$ , et 16  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\gamma_{\text{OH}}$ , alors que pour  $\nu_{\text{OH}}$  la différence est de l'ordre de 130  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci donne un rapport  $\frac{\Delta\delta_{\text{OH}}}{\Delta\nu_{\text{OH}}} = \frac{31}{130} \approx 0.24$ , alors que, pour une série d'hydroxydes contenant des liaisons H