

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 cm^{-1} le spectre IR des bicarbonates alcalins et des composés deutérés correspondants. A la vibration νOH correspond une absorption complexe entre 3000 et 2000 cm^{-1} . D'autres bandes OH (déplacées par deutération) sont observées dans les régions suivantes: 1800–1950 cm^{-1} ; 1350–1400 cm^{-1} ; 950–1000 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 νOH et δOH en fonction de la longueur de la liaison hydrogène seront présentées.

INTRODUCTION

L'ÉTUDE cristallographique de NaHCO_3 [1] et 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, 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 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 cm^{-1} , des bicarbonates de Na et K et des composés deutérés correspondants; ces derniers ont été préparés en saturant de 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 NaHCO_3 et NaDCO_3 ; KBr pour KHCO_3 et 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 cm^{-1} sont donnés par les fig. 1 et 2. Entre 600 et 270 cm^{-1} , on n'observe qu'une bande large, centrée vers 270 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 cm^{-1} , où l'on observe une absorption complexe, la région 1400 cm^{-1} et la région 1000 cm^{-1} .

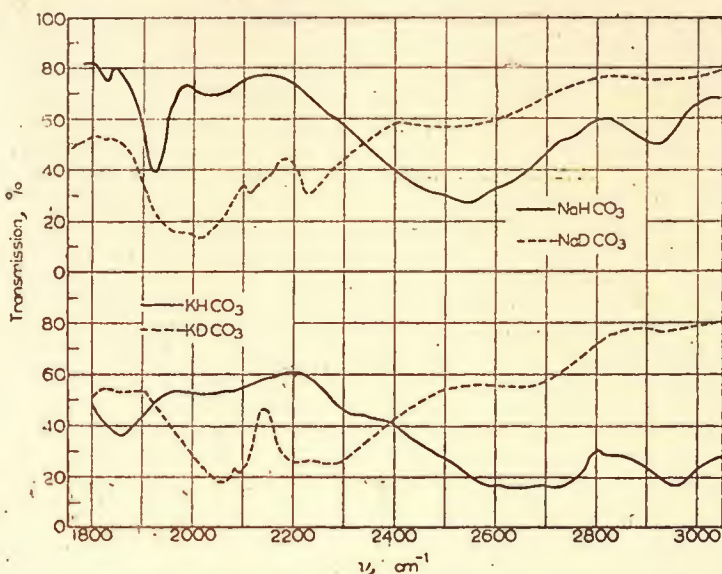


Fig. 1. Spectre IR des bicarbonates dans la région 3000-1800 cm^{-1}

DISCUSSION ET INTERPRETATION

Région 1800-3000 cm^{-1}

Ce domaine spectral présente de grandes analogies chez NaHCO_3 et KHCO_3 : dans les deux cas, on observe une bande très large, à contour irrégulier, centrée vers 2540 cm^{-1} pour NaHCO_3 , 2670 cm^{-1} pour KHCO_3 . Il est évident que cette bande doit être attribuée à la vibration de valence ν_{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 NaHCO_3 , 2.61 Å chez 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 KHCO_3 ; il est moins satisfaisant pour NaHCO_3 : en effet, à une distance de 2.55 Å devrait correspondre, selon [7], une fréquence ν_{OH} de l'ordre de 2280 cm^{-1} , alors que nous observons 2540 cm^{-1} . On pourrait expliquer cet écart en admettant que, dans 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 ν_{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 ν_{OH} (car, aussi bien dans NaHCO_3 que dans KHCO_3 ,

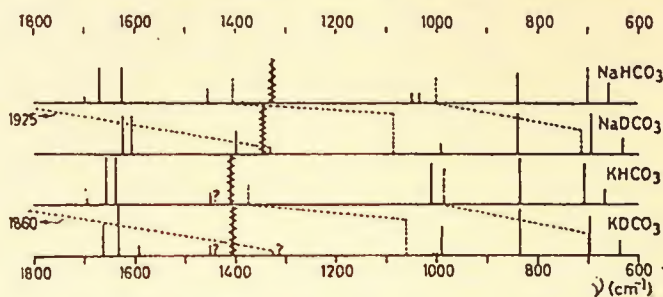


FIG. 2. Schéma du spectre IR dans la région $1800-600 \text{ cm}^{-1}$

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 cm^{-1} , cette harmonique étant déplacée, "refoulée" vers les hautes fréquences par une résonance de Fermi avec ν_{OH} .

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

(1) Cette bande peut être attribuée à la fréquence de déformation δ_{OH} . En faveur de cette hypothèse, on peut remarquer que, si l'on compare les spectres de NaHCO_3 et KHCO_3 , cette bande possède une fréquence plus élevée quand la fréquence ν_{OH} est plus basse: ceci est conforme au comportement général des vibrations δ_{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 δ_{OH} , les 2 bandes OH situées dans les régions 1400 et 1000 cm^{-1} doivent être attribuées toutes les deux à la vibration de torsion γ_{OH} . Rien ne justifie ce dédoublement de la fréquence γ_{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 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 cm^{-1} étant attribuées tout naturellement aux vibrations δ_{OH} et γ_{OH} .

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

Régions 1400-1000 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 cm^{-1} (fig. 2, tableau 1). Cette bande peut être attribuée à la vibration δ_{OH} pour la région 1400 cm^{-1} , et γ_{OH} pour la région 1000 cm^{-1} .

TABEAU 1.

NaHCO_3	NaDCO_3	$\frac{\nu_{\text{OH}}}{\nu_{\text{OD}}}$	KHCO_3	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 NaHCO_3 que chez KHCO_3 ; ceci est conforme à l'existence d'un pont hydrogène plus court chez NaHCO_3 .

Toutefois, l'écart de fréquence entre NaHCO_3 et KHCO_3 est faible: 31 cm^{-1} pour δ_{OH} , et 16 cm^{-1} pour γ_{OH} , alors que pour ν_{OH} la différence est de l'ordre de 130 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