

II. - Détermination expérimentale et essai d'attribution des vibrations actives en infrarouge de quelques carbonates basiques métalliques à l'état cristallin

J. Bessière-Morandat, V. Lorenzelli, J. Lecomte

► **To cite this version:**

J. Bessière-Morandat, V. Lorenzelli, J. Lecomte. II. - Détermination expérimentale et essai d'attribution des vibrations actives en infrarouge de quelques carbonates basiques métalliques à l'état cristallin. Journal de Physique, 1970, 31 (4), pp.309-312. <10.1051/jphys:01970003104030900>. <jpa-00206908>

HAL Id: jpa-00206908

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00206908>

Submitted on 1 Jan 1970

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

II. — DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE ET ESSAI D'ATTRIBUTION DES VIBRATIONS ACTIVES EN INFRAROUGE DE QUELQUES CARBONATES BASIQUES MÉTALLIQUES A L'ÉTAT CRISTALLIN

par M^{me} J. BESSIÈRE-MORANDAT, MM. V. LORENZELLI et J. LECOMTE

Groupe de Recherches N° 3 du C. N. R. S., Faculté des Sciences, 9, Quai Saint-Bernard, Paris V^e

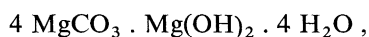
(Reçu le 20 novembre 1969)

Résumé. — Les spectres d'absorption de 4 carbonates basiques, étudiés à l'état de poudre entre 2 et 150 μ , permettent de donner une attribution aux différentes vibrations. Toutefois, une distinction nette entre les vibrations internes et externes est difficile, une étude globale du spectre a été imposée par la complexité de structure de ces corps. Toute généralisation est à éviter dans l'étude des sels basiques.

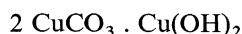
Abstract. — The absorption spectra of four basic carbonates in the powder state have been studied between 2 and 150 μ and enable to give assignment to the different vibrations. It is however difficult to obtain a clear distinction between internal and external vibrations and the structural complexity of these elements leads to a global study of the spectrum. Any generalization is to proscribe in the study of basic salts.

Dans un article précédent [1], nous avons proposé l'attribution aux vibrations externes du réseau des bandes observées dans l'infrarouge lointain pour un certain nombre de carbonates métalliques à l'état cristallisé. Le problème des vibrations internes du groupe CO_3 dans les cristaux des carbonates a été très étudié par d'autres auteurs. Dans le cas des carbonates basiques toutefois, une telle distinction nette dans le spectre infrarouge entre vibrations internes et vibrations externes prête encore moins bien à son attribution que dans le cas des carbonates neutres. La complexité de la structure impose en effet une étude globale du spectre, comme le confirment nos résultats actuels.

Dans ce but, nous avons entrepris l'étude du carbonate basique de plomb $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, dont la structure est bien connue [2] et de l'hydromagnésite, carbonate basique hydraté de magnésium, qui, d'après les recherches de M. Fenoglio [3] possède la formule



et repris l'examen des spectres infrarouges des deux carbonates basiques de cuivre, l'azurite



et la malachite



Ils avaient été étudiés par réflexion dans un travail déjà ancien de W. W. Coblenz [4]. Dans la partie V, il note des maximums de réflexion à 6,66, 7,3 μ (1 501 et 1 370 cm^{-1}) pour la malachite et à 6,65, 7,3 et 7,8 μ

(1 504, 1 368 et 1 282 cm^{-1}) pour l'azurite, c'est-à-dire assez voisins pour les deux substances, le pouvoir réflecteur restant faible (en dessous de 20 %) et moins prononcé pour l'azurite que pour la malachite. Nous avons obtenu, depuis longtemps, les spectres de transmission de ces carbonates basiques, mais nous en avons différé la publication depuis 1967, afin de présenter un travail plus complet qui puisse faire suite à notre premier article. Entre temps, J. A. Goldschmidt et S. D. Ross ont fait paraître une étude très poussée [5], dont certains calculs devraient être repris.

Dans le spectre infrarouge d'un carbonate basique, on s'attend à trouver en général :

— les fréquences correspondant aux vibrations fondamentales du groupement CO_3 , modifiées par rapport à l'ion libre, car dans le cristal celui-ci modifie sa structure électronique ainsi que sa symétrie ;

— les fréquences correspondant aux vibrations du groupement —O—H , soit notamment aux vibrations de valence O—H et aux vibrations de déformation M—O—H (M étant l'atome métallique) ;

— un certain nombre de basses fréquences correspondant aux vibrations de valence et de déformation caractéristiques des liaisons métal-oxygène dans le cristal. Il est difficile, en général, de considérer ces vibrations comme des vibrations « externes » d'un cristal ionique, étant donné l'importance du caractère covalent de telles liaisons.

Le tableau, qui donne les spectres infrarouges entre 2 μ et 150 μ des carbonates basiques étudiés, à

Maximums d'absorption de carbonates basiques entre 2 μ et 150 μ (nombres d'ondes en cm^{-1})

Carbonate basique de plomb	Hydromagnésite	Azurite	Malachite	Attribution
3 535 tF	3 468 F ~ 2 950 ml	3 425 tF	3 400 tF 3 310 tF	$\nu(\text{O—H})$ libre $\nu(\text{O—H})$ lié
	3 515 tF 3 450 tF 1 630 m ép			$\nu(\text{H}_2\text{O})$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$
1 430 F ép 1 400 tF 1 360 F ép 1 090 tf	1 500 F ép 1 478 tF 1 418 tF 1 117 tf 1 107 tf	1 510 tF 1 417 tF 1 088 f	1 498 tF l 1 420 m ép 1 392 tF 1 092 m	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$
1 047 m 1 040 m 850 f 834 m	792 m 704 m 882 m 850 m	1 030 m 952 F 834 F 812 m	1 045 m 874 m 820 m 805 f ép	$\delta(\text{O—H})$ $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$
700 m ép 687 F 676 F 665 m ép	740 m 720 m	768 f 740 f	748 m 722 f ép 710 f	$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$
450 m 410 F 360 F	590 F 480 m 428 F 410 m 368 m 337 m	490 m 448 F 400 m 340 m	580 F 570 F 521 F 502 F 480 m 425 F 355 m	$\nu(\text{M—O})$
320 f 268 m	290 m 250 m 205 m 191 m 155 m	302 F 240 f 198 F 188 F 171 m 140 m 128 F 106 f	324 F 299 F 276 m 206 f 199 f 175 f 147 f	$\delta(\text{M—O})$
137 tFl				$\nu(\text{Pb...CO}_3)$

Attribution : ν = vibration de valence ; δ = vibration de déformation.

Intensité, et caractéristiques : tf = très faible ; f = faible ; m = moyenne ; F = forte ; tF = très forte ; ép = épaulement ; l = large.

l'état de poudre cristalline, confirme ces prévisions. Toutefois un certain nombre de remarques sont à faire, en vue de justifier les attributions proposées.

A l'état libre, l'ion CO_3^{2-} possède la symétrie D_{3h} avec quatre fréquences fondamentales (6) : ν_1 totalement symétrique, située vers $1\,070\text{ cm}^{-1}$; ν_2 simple, à 870 cm^{-1} ; ν_3 et ν_4 , doublement dégénérées, situées respectivement vers $1\,420\text{ cm}^{-1}$ et vers 690 cm^{-1} . Elles sont actives en absorption, à l'exception de ν_1 .

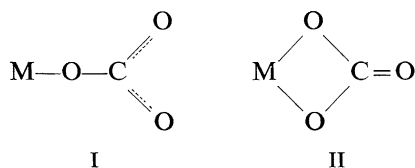
Dans les spectres des carbonates basiques étudiés, l'abaissement de symétrie de l'ion dans le cristal pro-

voque l'activation infrarouge dans tous les cas de la vibration totalement symétrique ν_1 et parfois son dédoublement.

Sa fréquence est peu déplacée par rapport à la valence de l'ion libre, en accord avec les conclusions de H. Britzinger et R. E. Hester [7] et de R. E. Hester et W. E. L. Grossmann [8], confirmant, par une analyse vibrationnelle que la somme des constantes de force de valence du groupement CO_3^{2-} n'est pratiquement pas affectée par la perturbation de polarisation, induite par la coordination à l'ion métallique.

La vibration ν_2 se montre toujours dédoublée. Pour des carbonates simples, C. E. Weir et W. E. Lippincott [9] ont supposé qu'il s'agissait d'une interaction avec une vibration fondamentale de libration autour de l'axe C_3 . Il peut aussi se produire, suivant Decius et coll., une interaction entre les atomes les plus proches situés sur un axe vertical [10]. La question a été discutée par W. W. Coblentz [4].

Les vibrations ν_3 et ν_4 se montrent dans tous les cas au moins doubles. La vibration de valence CO, indiquée comme ν_3 , présente en particulier un dédoublement net, qui a été souvent relié à l'état de perturbation du groupement. K. Nakamoto et coll. [11] ont constaté, en effet, que l'écart entre les fréquences de ces deux bandes sur des carbonates complexes de cobalt est plus important dans les complexes dicoordinés II ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) que dans les monocoordinés I ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$).



D'autres auteurs [12, 13] ont montré toutefois, par la suite, que ce critère n'est pas suffisant pour se prononcer sur la coordination de CO_3 . Notre étude confirme cette conclusion. D'après les écarts expérimentaux, tous les quatre carbonates basiques étudiés présenteraient une monocoordination du groupement CO_3 tandis qu'au moins dans le cas du carbonate basique de plomb, dont la structure cristalline est connue, le groupement est en réalité dicoordiné à l'atome de plomb. Toutefois, cette coordination est très faible, car les distances Pb—O mesurées [2] sont d'environ 2,75 Å, vis-à-vis, par exemple, de distances Cu—O de 1,88 Å et 1,98 Å dans l'azurite [15], et le pouvoir polarisant du plomb est petit. En effet, si l'on admet comme J. R. Ferraro et A. Welker [14] que le pouvoir polarisant d'un cation est donné par e/r^2 (e = charge d'un cation ; r = rayon ionique) pour les trois ions Pb^{2+} , Mg^{2+} , et Cu^{2+} , cette grandeur se trouve dans le même rapport des inverses des carrés des rayons ioniques, à savoir $\text{Pb}^{2+} : \text{Mg}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 1,44 : 4,60 : 3,86$ (étant donné $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,20 \text{ \AA}$; $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,66 \text{ \AA}$; $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$). Il apparaît immédiatement que le plomb possède un pouvoir polarisant très faible. Or, comme seul celui-ci influe notablement dans le dédoublement de ν_3 , d'après les calculs de [8], il n'est pratiquement pas

possible d'observer le dédoublement dans le cas du plomb, malgré la dicoordination.

En ce qui concerne le spectre dans le proche infrarouge des carbonates basiques étudiés, il faut remarquer encore que les bandes dues aux vibrations de valence et de déformation O—H, assez faciles à identifier, se montrent caractéristiques du carbonate étudié. Le spectre de l'hydromagnésite, le seul carbonate basique hydraté parmi les quatre, indique la présence de groupements OH pratiquement libres ($3\,648 \text{ cm}^{-1}$), et d'autres fortement perturbés (bande large centrée vers $2\,950 \text{ cm}^{-1}$), ainsi que celle de molécules d'eau pratiquement libre ($3\,450 \text{ cm}^{-1}$ et $3\,515 \text{ cm}^{-1}$) ; les spectres des carbonates de plomb et de cuivre indiquent des perturbations des groupements OH en accord avec les prévisions structurales [2, 15, 16].

Le spectre infrarouge de basse fréquence, dans le cas de l'azurite et de la malachite, se retrouve bien, suivant [4], par une analyse en coordonnées normales de modèles simplifiées, ne tenant compte que de l'environnement immédiat de l'atome de cuivre.

En particulier, la complexité du spectre de la malachite par rapport à celui de l'azurite, s'explique par l'environnement octaédrique de la première, plus complexe que l'environnement tétraédrique de la seconde. Dans ces conditions, le spectre de basse fréquence de l'hydromagnésite, lui aussi remarquablement compliqué, ferait prévoir un environnement octaédrique de l'atome de magnésium, en accord avec sa coordinance normale.

Par contre, pour le carbonate basique de plomb, le spectre est très simple et montre, dans la région de 400 cm^{-1} , des bandes qui s'attribuent à des vibrations de valence des liaisons Pb—OH présentes dans la structure à couches du carbonate basique, et, aux très basses fréquences, une bande large, centrée à 137 cm^{-1} , qui possède la même allure que celle que nous avons mesurée [1] sur le carbonate neutre correspondant. Il s'agit, dans ce cas aussi, de la vibration d'antitranlation cation-anion dans les couches du carbonate basique, où, d'après [2], les atomes de plomb se trouvent, au moins en partie, dans une situation comparable à celle du PbCO_3 neutre.

On peut remarquer, d'après ces quatre cas particulièrement choisis, que toute généralisation est à éviter dans l'étude des sels basiques, car les différences de structure entraînent des modifications importantes des spectres, notamment dans l'infrarouge lointain, très sensible aux moindres effets structuraux.

Bibliographie

- [1] MORANDAT (J.), LORENZELLI (V.), et LECOMTE (J.), *J. Physique*, 1967, **28**, 152.
 [2] COWLEY (J. M.), *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 391.
 [3] FENOGGIO (M.), *Atti Accad. Lincei*, 1936, **24**, 219.
 [4] COBLENTZ (W. W.), Carnegie Institution Chim., Pub. n° 97, Washington D. C., 1900.
 [5] GOLDSCHMIDT (J. A.) et ROSS (S. D.), *Spectrochim. Acta*, 1968, **24A**, 2131.
 [6] HERZBERG (G.), *Infrared and Raman spectra*, New York, 1945.
 [7] BRITZINGER (H.) et HESTER (R. H.), *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 980.

- [8] HESTER (R. H.), et GROSMANN (W. E. L.), *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1308.
- [9] WEIR (C. E.) et LIPPINCOTT (E. R.), *J. Res. N. B. S.*, 1961, **65A**, 173 ; SCHROEDER (R. A.), WEIR (C. E.) et LIPPINCOTT (E. R.), *J. Res. N. B. S.*, 1962, **66A**, 407.
- [10] STEELE (W. C.) et DECIUS (J. C.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 1184 ; DECIUS (J. C.), MALAN (O. G.) et THOMPSON (H. W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1963, **275A**, 295.
- [11] NAKAMOTO (K.), FUJITA (J.), TANAKA (S.) et KOBAYASHI (M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4904.
- [12] TOPPING (G.), *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 1743.
- [13] COTTON (F. A.), GOODGAME (D. M. L.) et SODERBERG (R. H.), *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1162.
- [14] FERRARO (J. R.) et WELKER (A.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 1273.
- [15] GATTOW (G.) et ZEMANN (J.), *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 866.
- [16] WELLS (A. F.), *Acta Cryst.*, 1950, **4**, 200.
-