

Étude spectroscopique d'un isomère du peroxyde d'hydrogène

Paul A. Giguère, E.A. Secco

► **To cite this version:**

Paul A. Giguère, E.A. Secco. Étude spectroscopique d'un isomère du peroxyde d'hydrogène. *J. Phys. Radium*, 1954, 15 (6), pp.508-510. <10.1051/jphysrad:01954001506050800>. <jpa-00234976>

HAL Id: jpa-00234976

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234976>

Submitted on 1 Jan 1954

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.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE D'UN ISOMÈRE DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Par PAUL A. GIGUÈRE et E. A. SECCO,

Université Laval, Québec (Canada).

Lorsqu'on dissocie la vapeur d'eau à basse pression dans une décharge électrique et qu'on condense les produits dans un piège à air liquide, on obtient un dépôt vitreux, transparent et quasi incolore qui semble stable à cette température. Si on le laisse se réchauffer lentement, on remarque qu'aux environs de -115°C il se transforme avec grande effervescence due à un dégagement d'oxygène. Finalement on obtient, à température ordinaire, une solution d'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène, de concentration allant jusqu'à 60 pour 100 en poids suivant les conditions expérimentales.

L'explication de ces phénomènes a été un sujet de controverse depuis leur découverte, il y a une vingtaine d'années, par Geib et Harteck [1]. Ces auteurs

produits condensables [2], [3]. Quoiqu'il en soit, il n'existait pas jusqu'à cette date de preuve irréfutable en faveur de l'une ou l'autre hypothèse. Nous avons été amenés à étudier cette question par suite d'un programme de recherches sur la préparation et les propriétés physiques de l'analogue deutéré du peroxyde d'hydrogène ou peroxyde de deutérium, D_2O_2 [4]. En effet, la production de ce composé isotopique par dissociation de la vapeur d'eau lourde dans une décharge électrique s'est avérée beaucoup plus commode que par voie chimique. Il nous a semblé que la spectroscopie infrarouge était la méthode la plus susceptible de fournir des éclaircissements sur la nature du dépôt vitreux et sur les transformations qui s'y passent.

A cette fin nous avons construit un tube à décharge électrique en Pyrex, qui sert également de tube à absorption pour l'infrarouge (fig. 1). L'échantillon d'eau à dissocier était contenu dans une petite ampoule de 10 cm^3 reliée au tube à décharge par un robinet à voie capillaire. La décharge électrique sans électrodes était réalisée à l'intérieur d'une bobine à induction de quatre ou cinq tours dans laquelle circulait un courant à haute fréquence (de l'ordre de 20 Mc). Les produits de la dissociation étaient condensés en partie sur un disque de chlorure d'argent de 3 cm de diamètre placé perpendiculairement au courant gazeux. Ce disque était maintenu dans un anneau de cuivre doré fixé au fond d'un tube de métal, lui-même soudé par un joint de Kovar à un tube de verre rentrant, le tout formant récipient pour l'air liquide destiné à refroidir la plaque de chlorure d'argent. Les gaz non condensés sur cette plaque étaient évacués à travers un gros robinet au moyen d'une pompe à vide capable de maintenir la pression à environ $0,1\text{ mm}$ de mercure dans l'appareil en cours de fonctionnement. Une fois le dépôt obtenu, on fermait les robinets et l'on arrêtait la décharge; ensuite on tournait de 90° autour d'un grand joint rodé le tube de refroidissement de façon à amener le disque avec son dépôt vitreux dans l'axe de deux fenêtres pratiquées de part et d'autre dans un renflement du tube à décharge. Ces fenêtres étaient fermées par des disques de chlorure de sodium pour transmettre le rayonnement infrarouge. L'ensemble était placé dans le faisceau d'un spectrographe Perkin-Elmer et le spectre d'absorption était enregistré.

Les premiers essais avec des dépôts très minces montrèrent nettement les bandes caractéristiques de la glace et du peroxyde d'hydrogène à l'état solide [5]. Avec des temps plus longs (de l'ordre de une heure) quelques nouvelles bandes d'absorption apparurent révélant la présence d'une autre substance dans le

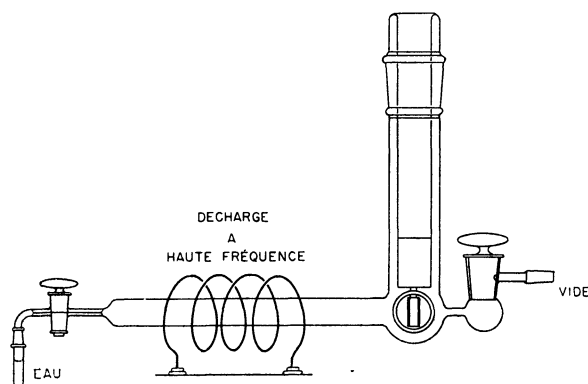


Fig. 1.

étudièrent non pas les produits de dissociation de la vapeur d'eau, mais plutôt ceux de la réaction entre l'hydrogène atomique et l'oxygène à basse pression; on observe à peu près les mêmes phénomènes avec les deux systèmes. En guise d'explication, Geib et Harteck proposèrent l'existence d'un isomère de l'eau oxygénée, de formule $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$, qui ne serait stable qu'à basse température et se décomposerait spontanément vers -115°C en eau et en oxygène. Toujours selon eux, la proportion de cet isomère anormal par rapport au peroxyde d'hydrogène contenu dans le dépôt augmenterait graduellement à mesure qu'on abaisse la température de condensation. D'environ 20 pour 100 à la température de l'air liquide, elle passerait à 100 pour 100 en approchant du zéro absolu.

Cette hypothèse ne fut pas acceptée par tous ceux qui depuis ont continué l'étude de ces réactions. Pour certains, le gaz dégagé lors de la transformation du dépôt était tout simplement adsorbé à basse température entre les couches successives de

dépôt vitreux. La figure 2 représente ce spectre et, pour fins de comparaison, ceux de la glace ainsi que du peroxyde d'hydrogène solide obtenus dans les mêmes

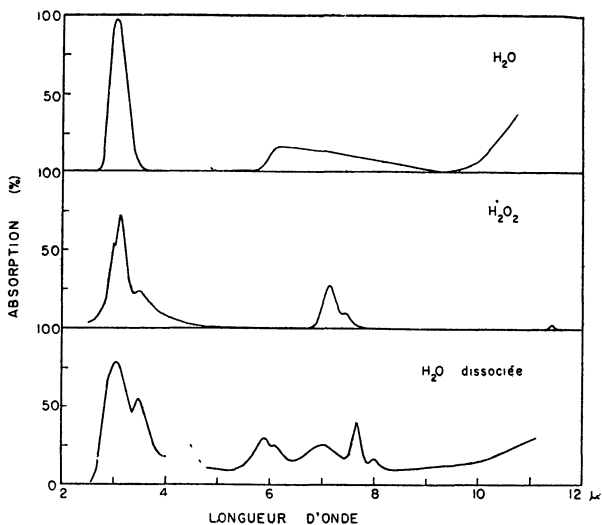


Fig. 2.

conditions; c'est-à-dire, par évaporation dans le vide mais sans décharge électrique.

La plus caractéristique et aussi de beaucoup la plus intense de ces nouvelles bandes se trouve à 1305 cm⁻¹. Elle ne correspond à aucune vibration connue de l'eau ni du peroxyde d'hydrogène normal. Par ailleurs, des essais répétés ont prouvé qu'il s'agit bien d'une bande de vibration de contour caractéristique et de fréquence rigoureusement constante.

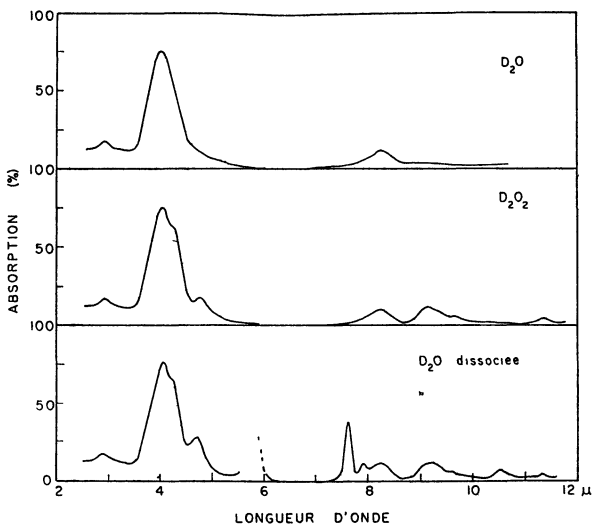


Fig. 3.

Afin de faciliter son identification, nous avons étudié de la même façon le dépôt obtenu par dissociation de la vapeur d'eau lourde, D₂O. Comme le montrent les courbes d'absorption de la figure 3, toutes les bandes observées précédemment se retrouvent mais

décalées vers les basses fréquences du facteur isotopique (environ $\frac{1}{\sqrt{2}}$) sauf la nouvelle bande à 1305 cm⁻¹ qui apparaît au même endroit dans les deux spectres. On peut donc en conclure qu'elle ne fait pas intervenir de vibrations des atomes d'hydrogène. Nous avons naturellement cherché à l'interpréter d'après l'isomère hypothétique de Geib et Harteck.

La fréquence de cette nouvelle bande est comprise entre celle de la molécule d'oxygène (1555 cm⁻¹) d'une part [6], et celle de la vibration O—O dans le peroxyde d'hydrogène (880 cm⁻¹) d'autre part. Étant donné le caractère polaire de la liaison O—O dans la molécule de l'isomère, il n'est pas illogique de lui attribuer la bande intense à 1305 cm⁻¹, bien, qu'à vrai dire, cette valeur semble trop élevée pour une liaison simple. A titre d'essai, la règle de Badger conduit à une valeur de 1,30 Å pour la liaison O—O correspondante. La théorie prévoit que le caractère de polarité ne devrait pas affecter sensiblement la longueur des liaisons dites de coordination [7]; par ailleurs, les résultats expérimentaux n'ont pas toujours vérifié cette prédiction [8].

TABLEAU I.

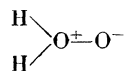
Fréquence approximative des bandes d'absorption dans le dépôt vitreux formé par condensation de la vapeur d'eau dissociée (en cm⁻¹).

	H ₂ O.	D ₂ O.
ν_7 (H ₂ O).....	3350	2475
ν_n (H ₂ O ₂)... ..	3250	2375
$\nu_2 + \nu_6$ (H ₂ O ₂)	2870	2090
(*).....	2240	1700 (?)
ν_2 (H ₂ O—O)... ..	1710	1250
ν_2 (H ₂ O).....	1650	1205
ν_2 (H ₂ O ₂).....	1425	1090
ν_6 (H ₂ O ₂).....	1375	1000
ν_7 (H ₂ O—O)... ..	1305	1305
ν_4 (H ₂ O—O)	1255	950
ν_7 (H ₂ O ₂).....	-	880

(*) Bandes diffuses qui n'apparaissent pas toujours et semblent spécifiques de l'eau à l'état vitreux.

Les autres nouvelles bandes (tableau I) étant beaucoup moins intenses et aussi moins clairement résolues, leur interprétation demeure assez aléatoire. Pour autant qu'elles soient réelles, elles peuvent s'expliquer également d'après le modèle de l'isomère présumé. Ainsi que l'a fait remarquer Walsh [9], une telle molécule doit être pyramidale et non plane comme on l'a parfois supposé. Par conséquent, elle appartient à la classe de symétrie C_s et ses six vibrations fondamentales, dont quatre symétriques (a') et deux asymétriques (a''), devraient toutes être actives en infrarouge. A priori, on peut prévoir que l'addition d'un second atome d'oxygène n'affectera pas sensiblement les vibrations caractéristiques de la molécule d'eau. Aussi on ne saurait espérer que les fréquences correspondantes dans l'isomère soient très évidentes à cause de la présence d'une grande quantité d'eau dans le dépôt vitreux. Une région de faible absorption vers 1700 cm⁻¹ (et vers 1250 cm⁻¹ dans le cas de D₂O) pourrait bien

correspondre au mode ν_2 (déformation de l'angle HOH) de l'isomère. En effet, cette vibration se présente à environ 1650 cm^{-1} dans le spectre de la glace et à 1200 cm^{-1} dans D_2O à l'état solide. La présence d'une charge nominale positive sur l'atome d'oxygène doit normalement causer un léger raccourcissement des liaisons O—H dans la molécule



Enfin une autre bande assez faible observée pour la première fois à 1255 cm^{-1} , et dont l'équivalent apparaît à 950 cm^{-1} dans le cas de D_2O , peut vraisemblablement être attribuée à la vibration de déformation de $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ (ν_4) par comparaison avec les molécules NH_2OH et NH_2Cl pour lesquelles on a trouvé récemment les fréquences correspondantes à 1120 [10] et à 1032 cm^{-1} [11] respectivement à l'état de vapeur. La vibration asymétrique ν_6 n'a pu être observée sans doute à cause de la très forte absorption causée par la glace dans la région, au delà de $10\ \mu$.

L'interprétation que nous proposons ici n'est évidemment pas la seule concevable; elle semble cependant la plus plausible de toutes celles envisagées jusqu'à cette date. Ainsi la présence de quantités appréciables d'ozone et même d'oxygène moléculaire dans le dépôt translucide est fort improbable dans les conditions où nous avons opéré (soit quelque 200 W/h pour dissocier 1 g d'eau) étant donnée la grande vitesse de pompage des gaz et le fait, déjà démontré [3], que les produits immédiats de la dissociation sont des atomes (ou ions) H et des radicaux OH. D'autre part, la possibilité que des oxydes d'azote, dont certains absorbent l'infrarouge vers 1300 cm^{-1} , soient formés dans la décharge électrique à partir d'air dissous est tout à fait négligeable, puisque l'eau employée était toujours soigneusement dégazée. D'ailleurs

on n'observerait alors que des traces de ces composés, et ce au tout début des expériences, alors qu'en fait l'intensité de la bande à 1305 cm^{-1} croît avec l'épaisseur du dépôt. Quand aux espèces HO_2 et H_2O_4 dont on a postulé l'existence à diverses reprises, à supposer qu'elles fussent assez stables pour subsister dans ces conditions, leur présence semble plus hypothétique que celle de l'isomère $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ vu l'excès d'hydrogène par rapport à l'oxygène dans les produits de dissociation.

Nous concluons donc que ces nouveaux faits expérimentaux constituent une indication assez forte, bien que non définitive, en faveur de l'existence d'un isomère instable du peroxyde d'hydrogène. Nous nous proposons de continuer ce travail, en particulier en étudiant par la même méthode les produits de la réaction entre l'hydrogène atomique et l'oxygène, dans l'espoir de trancher la question. En terminant, rappelons qu'il ne s'agit pas ici d'un cas de *tautomérie*; de nombreuses recherches, dont les plus récentes sur la capacité calorifique du solide jusqu'aux très basses températures [12], ont démontré péremptoirement que le peroxyde d'hydrogène normal n'est pas un mélange de deux formes tautomères.

Note. — De nouveaux résultats expérimentaux obtenus depuis la présentation de cette communication n'ont pas confirmé l'interprétation suggérée alors. Il paraît maintenant certain que la bande d'absorption à 1305 cm^{-1} ne saurait correspondre à la vibration O—O dans la molécule de l'isomère présumé, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$, mais que celle-ci devrait plutôt avoir une fréquence voisine de 880 cm^{-1} comme dans la molécule normale, H_2O_2 . Dans ces conditions il devient très difficile de déceler par spectroscopie infrarouge la présence de cet isomère hypothétique. D'autres expériences sont en cours pour éclaircir l'origine de la bande à 1305 cm^{-1} .

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] GEIB K. H. et HARTECK P. — *Ber.*, 1932, **65**, 1551.
 [2] BADIN E. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3651.
 [3] RODEBUSH W. H., KEIZER C. H., MCKEE F. S. et QUAGLIANO J. V. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 538.
 [4] GIGUÈRE P. A., SECCO E. A. et EATON R. S. — *Disc. Trans. Faraday Soc.*, 1953, **14**, 104.
 [5] GIGUÈRE P. A. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 88.
 [6] HERZBERG G. — *Spectra of Diatomic Molecules*, D. van Nostrand Inc., New-York, 1950.
 [7] PAULING L. — *Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1939.
 [8] LISTER M. W. et SUTTON L. E. — *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35** A, 495.
 [9] WALSH A. D. — *Disc. Trans. Faraday Soc.*, 1953, **14**, 140.
 [10] GIGUÈRE P. A. et LIU. — *Canadian J. Chem.*, 1952, **30**, 948.
 [11] MOORE G. E. et BADGER R. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6076.
 [12] A paraître bientôt dans *Canadian Journal of Chemistry*.