

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Tome XI

(Série A)

İSTANBUL

ŞİRKETİ MÖRETTİBİYE BASİMEVİ

1961

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara," est une organe de publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté: Mathématiques pures et appliquées, Astronomie, Physique et Chimie théoriques, expérimentales et techniques, Géologie, Botanique et Zoologie.

La Revue, à l'exception des tomes I, II, III, comprend trois séries :

Série A: Mathématiques et Physique.

Série B: Chimie.

Série C: Sciences naturelles.

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des savants étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

Adresse :

Fen Fakültesi Tebliğler Dergisi,

Fen Fakültesi,

Ankara

Comité de Rédaction de la Série A :

R. Nasuhoğlu

S. Süray

E. A. Kreiken

Secrétaire de publication

E. Dikman

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Série A : Mathématique Physique

Tome XI.

1961

Spectre infrarouge des solutions aqueuses de HF

par

Numan Zengin

(*Institut de physique experimentale de la Faculté des
Sciences de l'Université d'Ankara*)

Özet: Hidrofluorik asidin üç değişik konsantrasyonda, — 9 ; 31 ; 48 % — hazırlanan sulu solüsyonunun kızılötesi bölgede $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında absorpsiyon spektrumu incelendi. H_2O bandları yanında H_3O^+ iyonunun ν_2 , ν_3 , ν_4 bandları ve HF_2^- iyonuna ait ν_2 ν_3 bandları tesbit edildi. Bandların genişliği bu spektrumun göze çarpan bir özelliğidir. Bilhassa adı geçen iki iyonun 1200 cm^{-1} e düşen çakışık ν_2 bandlarının müşterek merkezinin tesbiti zaten zayıf olan absorpsiyon yanında geniş hata limitleri arasında ($\mp 150\text{ cm}^{-1}$) mümkün olabilmektedir.

48 % HF- H_2O solüsyonunda H_3O^+ ün ν_2 , ν_3 , ν_4 bandlarının merkezi sırası ile 1200 , 2850 , 1835 cm^{-1} , HF_2^- nin ν_2 dejenere fondamantalı 1200 cm^{-1} de tesbit edilmiş, 9 % lik solüsyonda merkezi 1550 cm^{-1} de bulunan ve ancak bir paliye olarak gözlenen ν_3 daha yüksek asit konsantrasyonlarında tesbit edilemeyecek kadar zayıflamıştır.

Gerek iyon gerekse su bandlarında, asit konsantrasyonuna bağlı olarak belli yönlerde kaymalar tesbit edilmiş ve solüsyondaki anyonun yüksek elektronegativitesi sebebiyle, diğer $\text{HX} - \text{H}_2\text{O}$ solüsyonlarında gözlenen bandlarla ayrıklar tesbit edilmiştir.

* * *

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge des solutions aqueuses de plusieurs acides ont déjà été étudiés pour démontrer l'existence de l'ion H_3O^+ à l'état liquide (1). De même la structure pyramidale avec la symétrie C_{3v} et les vibrations fondamentales de cet ion ont aussi été étudiées et analysées en détail. La solution aqueuse de l'acide fluorhydrique n'avait cependant pas été le sujet d'étude dans les travaux à cause de l'existence des autres espèces ioniques comme H_2F^+ , HF_2^- dans la même solution avec H_3O^+ .

L'analyse spectroscopique $(\text{F} - \text{H} - \text{F})^-$ a déjà été faite plusieurs fois. Les absorptions de KHF_2 et KDF_2 dans l'infrarouge (2, 3, 4, 5) et leur décalages dans le spectre Raman (7)

sont connus et ont montré avec les résultats de Pitzer et Westrum (6) basés sur la détermination de chaleur spécifique, que cet ion est symétriquement linéaire (groupe $D_{\infty h}$) et que par conséquent les vibrations ν_2 et ν_3 sont actives dans l'infrarouge mais ν_1 que dans le Raman.

D'autre part, Jones et Pennemen (8), pour déterminer les vibrations fondamentales de HF_2^- en solution ont étudié les solutions aqueuses de KHF_2 et KDF_2 à différentes concentrations dans l'infrarouge au dessus de 5 microns. Les vibrations actives dans l'infrarouge ν_3 (antisymétriques par rapport au centre) et ν_2 (dégénérées) ont été localisées vers 1206 et 1536 cm^{-1} respectivement, alors que les mêmes vibrations dans KHF_2 sont situées à 1233 et 1473 cm^{-1} .

Les décalages de bandes vers une fréquence plus élevée pour ν_3 et plus basse pour ν_2 impliquent, en comparant KHF_2 solide avec sa solution aqueuse que les bandes HF_2^- dans le solide sont plus faibles que celles de HF_2^- en solution aqueuse.

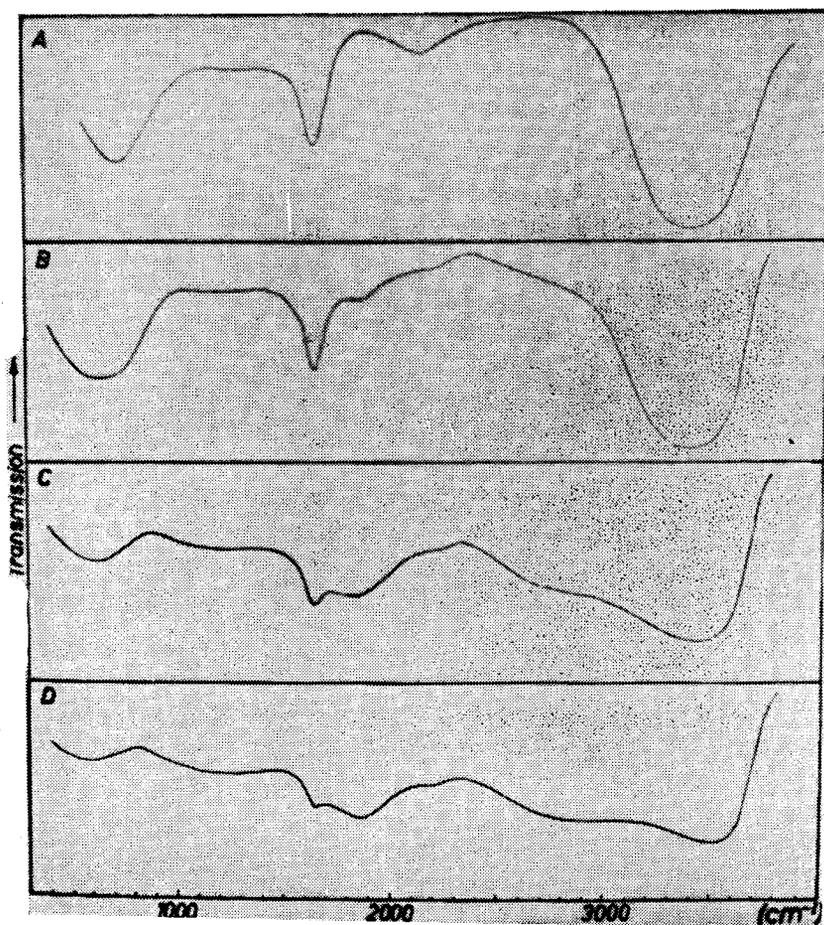
Les fréquences des vibrations fondamentales ont été déterminées avec trois concentrations différentes, (9 ; 30 ; 48 %) d'acide fluorhydrique dans l'eau. Pour la préparation de films on a employé les disques très bien polis de chlorure d'argent, ce qui s'est avéré approprié pour ce genre de solution et aussi les disques de fluorure de calcium suivant la région. Un film d'environ 10 micron d'épaisseur était obtenu en mettant le liquide entre deux disques.

Les spectres furent enregistrés au moyen d'un spectrographe de Perkin Elmer modèle 12 C, à double passage, et utilisant suivant la région, des primes de LiF , CaF_2 , NaCl et CsBr calibrés de la façon usuelle (9).

Les bandes trouvées dans le spectre sont données dans le tableau et les courbes dans la figure.

La courbe A représente les bandes d'absorption de l'eau 730 ; 1645 ; 2150 ; et 3400 m^{-1} , tandis que les courbes B, C et D représentent les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique à 9 ; 30 ; 48 % respectivement.

La bande ν_R de l'eau située à 730 cm^{-1} présente un décalage vers les basses fréquences au fur et à mesure que la concentration en acide augmente. Au contraire le décalage de la fondamentale ν_3 de l'eau est vers les hautes fréquences. La vibration ν_2 et la combinaison $\nu_2 + \nu_R$ ne sont pas affectées.



Tableau

A	B	C	D	Classification
730 FF	650 FF	620 M	600 f	$H_2O(\nu_R)$
	1200 ff	1200 ff	1200 f	$HF_2^-(\nu_2), H_3O^+(\nu_2)$
	1550 fff	$HF_2^-(\nu_3)$
1645 FF	1645 F	1645 M	1645 f	$H_2O(\nu_2)$
	1835 f	1835 M	1835 F	$H_3O^+(\nu_4)$
2150 M	2150 f	2150 f	2150 f	$H_2O(\nu_2 + \nu_R)$
	2800 ff	2880 f	2850 M	$H_3O^+(\nu_3)$
3400 FF	3400 FF	3430 FF	3510 FF	$H_2O(\nu_3)$

Quant aux bandes de H_3O^+ , ces trois bandes diffèrent un peu dans le spectre de la solution HF des bandes déjà déterminées pour les solutions aqueuses de HCl, HBr et HI vers 1205, 1750, et 2900 (1) et ceci même en fonction de la concentration. La bande la plus forte, ν_4 de H_3O^+ peut être perceptible dans le spectre de HF à faible concentration. D'après les valeurs données ci-dessus, ν_4 paraît un peu plus haute et ν_3 paraît un peu plus basse que les valeurs obtenues avec les mêmes concentrations d'autres HX. Le décalage constaté de ν_3 vers la haute fréquence augmente avec la concentration.

La largeur d'une bande avec le centre $1200 \mp 150 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas comparable avec celle constatée auparavant. Il était très difficile de déterminer le centre de cette bande à cause de sa grande largeur causée par les vibrations ν_2 de deux ions H_3O^+ et HF_2^- qui coïncident l'une avec l'autre.

La fondamentale ν_3 de HF_2^- n'était perceptible que dans la solution à la plus faible concentration et se montrait comme un palier vers 1550 cm^{-1} . Elle n'apparaissait pas dans les spectres des solutions concentrées.

Comme pour l'eau toutes bandes de H_3O^+ sont extrêmement larges, surtout ν_2 et ν_3 . Ceci peut être attribué à la liaison d'hydrogène dans la solution. D'autre part et du moins dans la solution concentrée les anions ont un effet de déformation et de polarisation sur H_3O^+ et H_2O . Cet effet augmente notablement avec l'électronégativité des anions et a donc plus d'importance avec HF qu'avec autres HX, comme on peut le constater dans le tableau pour les vibrations OH et ν_F de H_2O , et ν_4 , ν_3 de H_3O^+ . Dans le cas de HF à l'état solide le spectre de H_3O^+ montre aussi des décalages dans le même sens (10).

Acknowledgement

The author is grateful to the National Research Council of Canada for financial assistance and also very much indebted to Dr. P. A. Giguère for advice on this problem.

Abstract

The absorption spectrum of the HF-H₂O solution in the liquid state was measured in the range 400 - 4000 cm⁻¹. The fundamental vibrations ν_2 , ν_3 and ν_4 of H₃O⁺ and ν_2 , ν_3 of HF₂⁻ were outlined. Because of high electronegativity of the anion some fundamentals are shifted compared to the spectrum of the other HX-H₂O solution.

Bibliographie

1. Falk, M.; Giguere P.A. Can. J. Chem. 5, 1195, (1957)
2. Plyler, E. K.; Barr, E. S. J. Chem. Phys. 2, 306 (1934)
3. Ketelaar, J. A. A. J. Chem. Phys. 9, 775, (1941)
4. Coté, G. L.; Thompson, H. W. Proc. Roy. Soc. 210 A, 206, (1951)
5. Ketelaar, J. A. A.; Vedder, W. J. Chem. Phys. 19, 654, (1951)
6. Newman, R.; Badger, R. M. J. Chem. Phys. 19, 1201, (1951)
7. Mathieu, L. C.; Mathieu, J. P. Compt. Rend. 290, 1054, (1950)
8. Jones, L. H.; Penneman, R. A. J. Chem. Phys. 22, 781, (1954)
9. Downie, A. R.; Magoon, M. G.; Purcell, T.; Crawford, Br. Jr. J. Opt. Soc. Am. 48, 941, (1953)
10. Ferrisco, C. C.; Hornig, D. F. J. Chem. Phys. 23, 1464, (1955).