



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium à Basse Température: I.—Vibrations Internes

J. De Villepin ^a & A. Novak ^a

^a Laboratoire de Chemie Physique, CN.R.S.-2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: J. De Villepin & A. Novak (1974): Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium à Basse Température: I.—Vibrations Internes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 27:3-4, 391-415

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408083144>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever

caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium à Basse Température

I. Vibrations Internes

J. DE VILLEPIN et A. NOVAK

*Laboratoire de Chemie Physique
C.N.R.S.-2, rue Henri Dunant
94320-Thiais
France*

(Received March 22, 1973)

Les spectres infrarouge et Raman, à basse température, des cristaux de N_2H_5Cl , N_2D_5Cl , N_2H_5Br et N_2D_5Br ont été examinés entre 4000 et 350 cm^{-1} . Le dichroïsme des lamelles monocristallines de ces composés à 90K a été étudié. Une description en termes de vibrations de groupe de toutes les vibrations intramoléculaires des ions $N_2H_5^+$ et $N_2D_5^+$ est proposée. Plusieurs composantes dues à l'effet de corrélation sont observées pour chacune des vibrations intramoléculaires et attribuées à leur type de symétrie. L'existence des liaisons N-H non équivalentes du groupement NH_2 , aussi bien que du groupement NH_3^+ est mise en évidence. Les données spectroscopiques et cristallographiques concernant le système des liaisons hydrogène sont comparées. La largeur et la structure des bandes νNH sont discutées.

The low-temperature infrared and Raman spectra of crystalline N_2H_5Cl , N_2D_5Cl , N_2H_5Br and N_2D_5Br have been investigated in the 4000-350 cm^{-1} range. Infrared dichroism of oriented films of these compounds at 90 K has been studied. An approximate description of all intramolecular vibrations of the $N_2H_5^+$ and $N_2D_5^+$ ions is given. The correlation field splitting components are assigned to their symmetry species. Non-equivalence of N-H bonds of the NH_2 as well as of the NH_3^+ group is shown. The spectroscopic and X-ray data concerning the hydrogen bonding system are compared. The N-H stretching band-width and structure are discussed.

INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches sur les cristaux moléculaires contenant des liaisons hydrogène, nous avons entrepris une étude des cristaux de chlorure et bromure d'hydrazinium. Le but poursuivi était, d'une part, de proposer une attribution

détaillée des vibrations internes et externes et, d'autre part, d'analyser les conséquences spectroscopiques des liaisons hydrogène sur les spectres de vibration, notamment sur la fréquence et le profil des bandes ν_{NH} .

Dans ce mémoire, nous présentons les spectres infrarouge et Raman correspondant aux vibrations internes des chlorure et bromure d'hydrazinium et de leurs dérivés deutériés, à la température de l'azote liquide.

Les travaux spectroscopiques antérieurs sont ceux de Decius et Pearson¹ (voir aussi les références citées par ces auteurs), qui ont étudié les spectres infrarouge de ces composés entre 3500 et 400 cm^{-1} . Une attribution limitée aux fréquences ν_{NH} du chlorure d'hydrazinium a été proposée par Evans et Kynaston.²

PARTIE EXPERIMENTALE

Composés

Les chlorure et bromure d'hydrazinium ont été respectivement préparés par action des acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés sur l'hydrazine monohydratée. Les produits obtenus ont été recristallisés plusieurs fois à partir de solutions aqueuses. Les dérivés deutériés $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$ et $\text{N}_2\text{D}_5\text{Br}$ ont été obtenus par recristallisation répétée des composés $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$ dans l'eau lourde.

Spectres infrarouge

Les composés ont été étudiés, d'une part, sous forme de poudre cristalline en suspension dans le nujol (4000-350 cm^{-1}) et le fluorolube (4000-1300 cm^{-1}) et, d'autre part, comme film cristallin. Les mesures de dichroïsme ont été faites sur des lamelles orientées dont la face développée était, pour les cristaux de chlorure d'hydrazinium, le plan bc (100) et, pour les cristaux de bromure d'hydrazinium, un plan (h0l) contenant l'axe cristallographique *b*. L'orientation des cristaux a été déterminée grâce à l'analyse par rayons X effectuée au Laboratoire de Cristallographie (Mme Herpin), Paris VI, et par examen optique. Les polariseurs à grille d'or Perkin Elmer ont permis les mesures de dichroïsme. Une cellule à froid classique refroidie à l'azote liquide a été utilisée pour les mesures à basse température. Les spectres ont été enregistrés à l'aide des spectromètres Perkin Elmer 225 et 180.

Spectres Raman

Les spectres Raman des poudres cristallines en tubes de verre scellés ont été examinés avec un spectromètre Coderg modèle PHO, équipé d'un laser CRL 52 à argon ionisé; la longueur d'onde de la raie excitatrice était de 4880 Å et sa

puissance environ 900 m W. Un cryostat "Cryocirc" Coderg a été employé pour les mesures à 90 K.

DISCUSSION ET RESULTATS

A. Structure des cristaux et classement des vibrations

Le cristal de chlorure d'hydrazinium est orthorhombique et appartient au groupe spatial $Fdd2 \cdot C_{\frac{1}{4}v}$. La maille cristallographique contient seize molécules N_2H_5Cl . Une des caractéristiques de ce cristal est l'arrangement des cations qui s'associent en chaînes infinies, dont l'axe hélicoïdal est parallèle à l'axe c , par l'intermédiaire de liaisons hydrogène $NH^+ \dots N$. D'autres liaisons hydrogène notamment $NH^+ \dots Cl^-$ existeraient dans le cristal.³

Le cristal de bromure d'hydrazinium est monoclinique et appartient au groupe spatial $C 2/c \cdot C_{\frac{1}{2}h}$. La maille cristallographique contient huit molécules N_2H_5Br . Les cations s'associent de la même façon que dans le cristal de chlorure et les liaisons hydrogène $N-H^+ \dots N$ forment des chaînes infinies parallèles à l'axe b du cristal. Etant donné la présence des centres de symétrie, deux sortes de chaînes dont les sens sont opposés existent dans le cristal de bromure tandis qu'une seule espèce de chaîne est présente dans le cristal de chlorure.⁴

La maille de Bravais du chlorure d'hydrazinium possède quatre entités N_2H_5Cl ou 32 atomes. Il y a donc 96 degrés de liberté dont trois translations pures. Les forces intramoléculaires étant beaucoup plus importantes que les forces intermoléculaires, nous pouvons diviser les 93 modes optiquement actifs, pour le vecteur $K = 0$, en 60 vibrations internes et 33 vibrations externes. Ces considérations sont valables pour le cristal de bromure d'hydrazinium dont la maille de Bravais contient également quatre molécules. Les résultats de l'analyse du groupe facteur et les règles de sélection respectivement applicables aux cristaux de N_2H_5Cl et de N_2H_5Br sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

Les ions $N_2H_5^+$ n'étant situés sur aucun élément de symétrie, nous pouvons donner seulement une description approchée des vibrations intramoléculaires en termes de vibrations de groupe. Un ion isolé possède 15 vibrations dont 5 du groupement NH_2 , 8 du groupement NH_3^+ , une vibration de valence $\nu N-N$ et une vibration de torsion. Dans le cristal, on s'attend à ce que chacun de ces modes éclate en quatre composantes (Tableaux 1 et 2) dont l'activité dépend de la symétrie cristalline: les quatre composantes sont actives en diffusion et trois en absorption pour le chlorure tandis que seulement deux composantes sont actives en Raman et deux en infrarouge pour le bromure.

TABLEAU 1
Classement des Vibrations du Cristal N₂H₅Cl

C _{2v} [*]	IR	R	n	n _i	T	T'	R'
A ₁	M _c	a	24	15	1	5	3
A ₂	in	a	24	15	0	6	3
B ₁	M _a	a	24	15	1	5	3
B ₂	M _b	a	24	15	1	5	3

TABLEAU 2
Classement des Vibrations du Cristal N₂H₅Br

C _{2h} [*]	IR	R	n	n _i	T	T'	R'
A _g	in	a	24	15	0	6	3
B _g	in	a	24	15	0	6	3
A _u	M _b	in	24	15	1	5	3
B _u	M _{ac}	in	24	15	2	4	3

IR : infrarouge;

R : Raman;

in : inactive;

a : active;

n : nombre de modes;

n_i : nombre de vibrations internes;

T : translation;

T' : vibration de translation;

R' : vibration de rotation;

M_a, M_b, M_c : moments de transition respectivement parallèles à l'axe a, à l'axe b, à l'axe c;

M_{ac} : moment de transition perpendiculaire à l'axe b.

B. Résultats expérimentaux

Les Figures 1 et 2 présentent les spectres infrarouge des composés N₂H₅Cl et N₂H₅Br (région 1700-480 cm⁻¹), N₂D₅Cl et N₂D₅Br (région 1250-350 cm⁻¹) étudiés à 90 K d'une part comme poudres cristallines (non-orientées) et d'autre part en lumière polarisée comme cristaux orientés. Les spectres Raman des mêmes composés (poudres cristallines) sont représentés dans la Fig. 3. La région de haute fréquence (3600-1700 cm⁻¹) est donnée dans la Fig. 4 pour l'absorption et dans la Fig. 5 pour la diffusion. Les fréquences, les intensités relatives infrarouge et Raman, la polarisation infrarouge, les rapports isotopiques et l'attribution sont rassemblés dans les Tableaux 3, 4, 5, et 6. Le Tableau 7 donne, pour chacune des vibrations intramoléculaires, la fréquence moyenne, le nombre de composantes et l'écart maximal entre les composantes.

C. Analyse des spectres entre 350 et 1700 cm⁻¹

Les fréquences des vibrations internes des halogénures d'hydrazinium peuvent être divisées en deux régions: 1700-4000 cm⁻¹ pour les fréquences des vibrations de valence $\nu_{\text{N-H}}$ et 350-1700 cm⁻¹ pour toutes les autres. Nous commencerons par l'analyse de ces dernières.

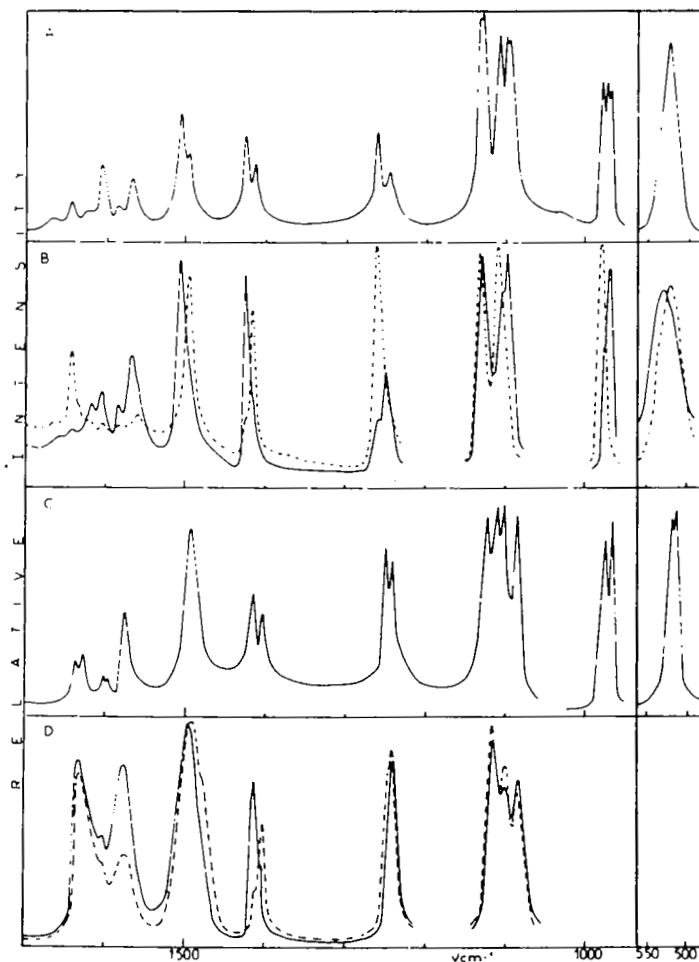


FIGURE 1

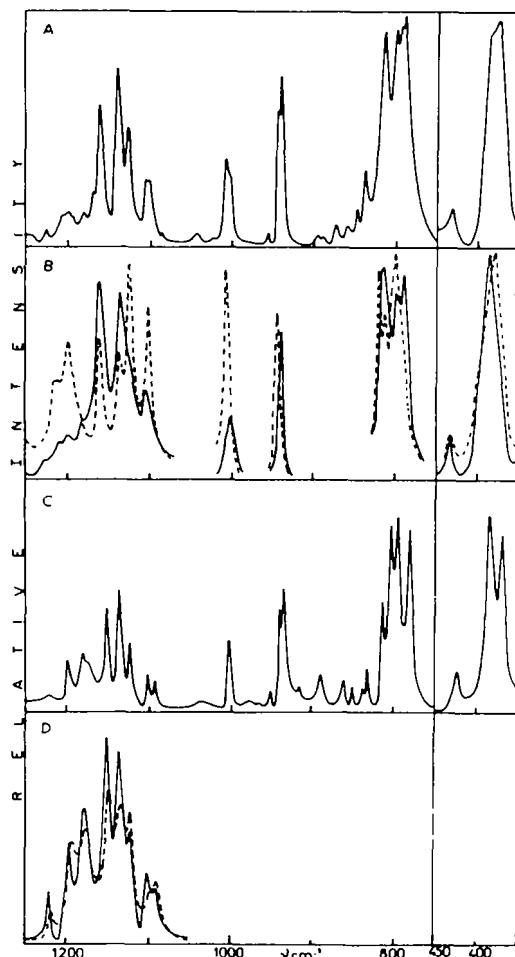


FIGURE 2

1. Vibrations des groupes

Région 350-1000 cm⁻¹ Deux groupes de bandes attribuables aux vibrations internes sont observés au-dessous de 1000 cm⁻¹ sur les spectres infrarouge et Raman des chlorure et bromure (Fig. 1, 2, 3). Le premier, centré vers 975 cm⁻¹, est attribué aux vibrations ν_{N-N} en accord avec Decius et Pearson¹ à cause de son faible déplacement isotopique ($\rho = 1,033$) et de son intensité Raman importante. Le deuxième groupe, vers 530 cm⁻¹, peut être dû soit aux vibrations de torsion, soit aux librations autour de l'axe N-N, les rapports des fréquences isotopiques

étant à peu près les mêmes dans les deux cas. Les auteurs précédents¹ ont choisi la seconde interprétation, tandis que nous préférons la première (Tableaux 3 et 4).

Région 1000-1700 cm⁻¹ Dans cette région, on attend cinq vibrations du groupement NH₃⁺ dont trois déformations δ NH₃ et trois vibrations du groupement NH₂: une déformation δ NH₂, un balancement (wagging) w NH₂ et une rotation

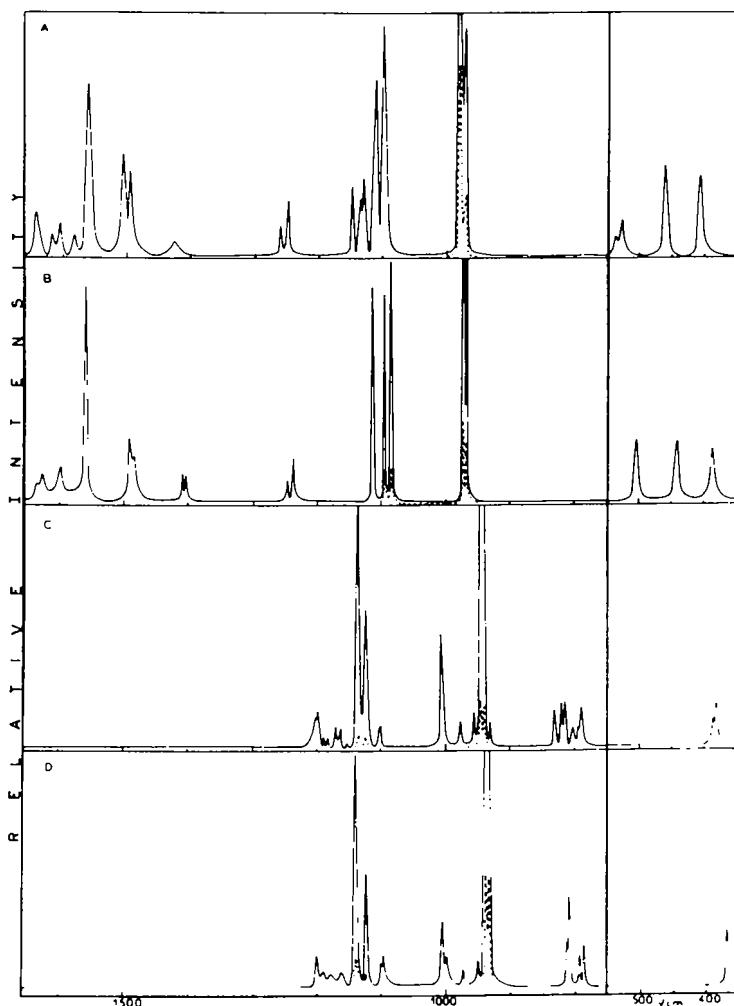


FIGURE 3

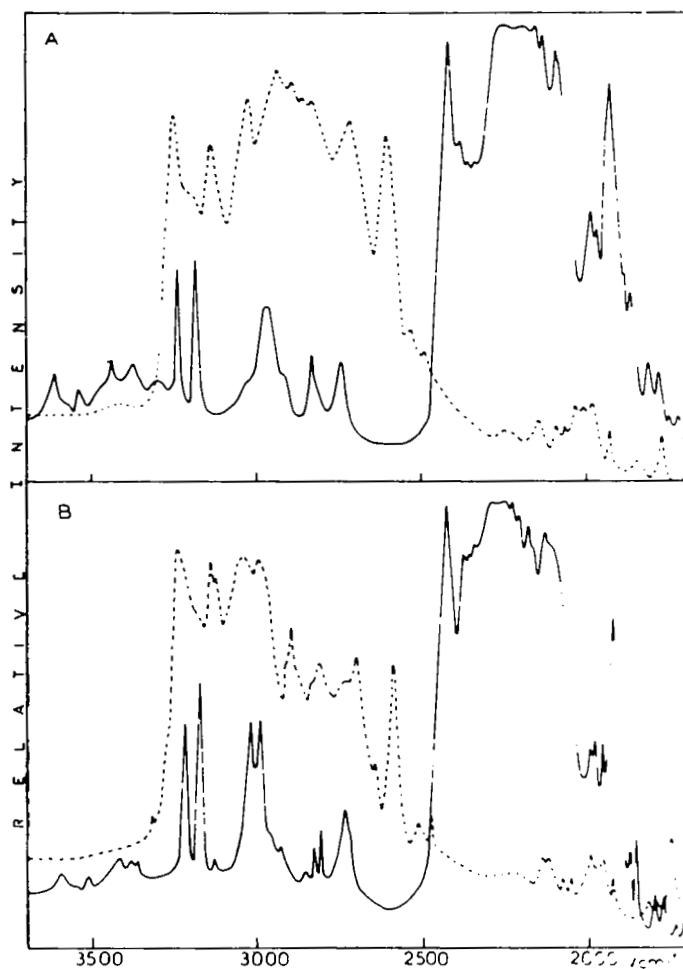


FIGURE 4

plane ρ NH₂. Ces modes peuvent être identifiés par analogie avec les spectres de composés contenant le groupement NH₂, notamment ceux de l'hydrazine,⁶ et le groupement NH₃⁺^{7,8} et grâce aux rapports des fréquences isotopiques.

Ces considérations nous permettent d'attribuer les groupes de bandes vers 1630, 1420 et 1250 cm⁻¹ respectivement aux modes δ NH₂, w NH₂ et ρ NH₂. Ce choix est dicté d'une part par le fait qu'habituellement les groupes NH₃⁺ ne donnent pas naissance à des bandes dans ces régions, d'autre part la fréquence δ NH₂ doit être supérieure aux fréquences δ NH₃. Ensuite, l'ordre des fréquences δ NH₂ > w NH₂ > ρ NH₂ est analogue à celui observé pour l'hydrazine⁶ et les

rapports isotopiques diminuent dans le même sens, $\delta \text{ NH}_2/\delta \text{ ND}_2 > \omega \text{ NH}_2/\omega \text{ ND}_2 > \rho \text{ NH}_2/\rho \text{ ND}_2$ (Tableaux 3 et 4).

En ce qui concerne les bandes du groupement NH_3^+ l'identification des balancements ρNH_3 vers 1130 et 1100 cm^{-1} paraît évidente;¹ l'absence de symétrie moléculaire ne permet pas de distinguer les balancements symétrique ρ_s et asymétrique ρ_a . De même l'attribution du doublet vers 1500 cm^{-1} , intense en absorption et en diffusion, aux vibrations $\delta_s \text{ NH}_3$ localement symétriques paraît assuré: le rapport isotopique, $\delta_s \text{ NH}_3/\delta_s \text{ ND}_3 = 1,32$, est inférieur à celui des

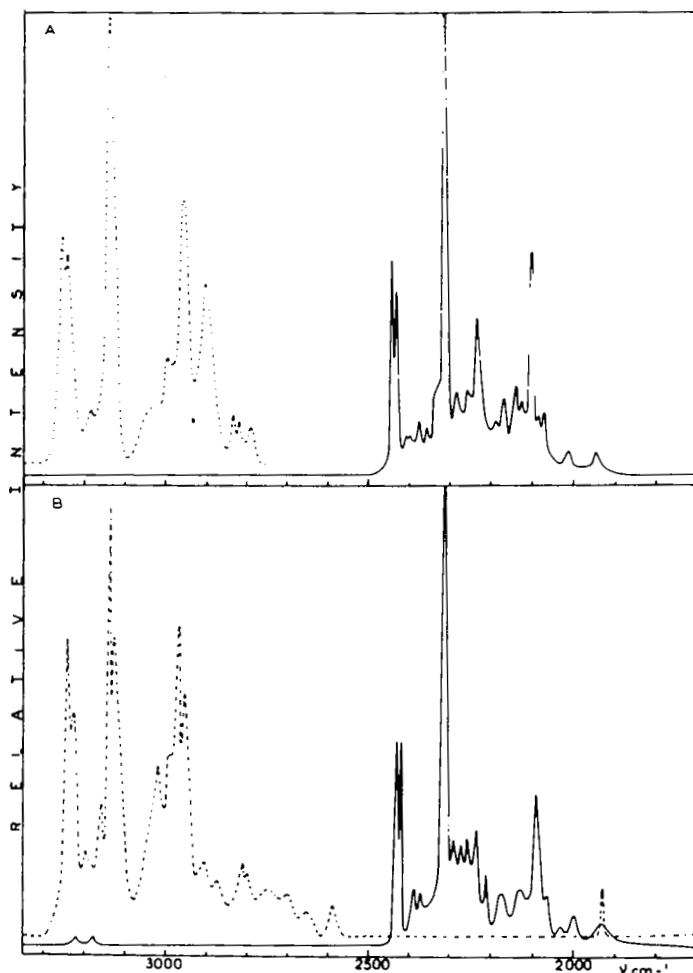


FIGURE 5

TABLEAU 3
Spectres Raman et Infrarouge (1650–350 cm⁻¹) du Cristal de Chlorure d'Hydrazinium à 90 K

N ₂ H ₄ Cl		Attribution <i>a</i>		N ₂ D ₂ Cl		Rapport isotopique
Raman	Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman	Infrarouge	
Non orienté	Non orienté	Orienté (100) polarisation <i>b</i>		Non orienté	Orienté (100) polarisation <i>b</i>	
1645 <i>mf</i>						
	1641 <i>mf</i>	1641 <i>o</i>	<i>B</i> ₁	1204 <i>mf</i>	1212 <i>σ</i>	1,363
1619 <i>f</i>	1618 <i>f</i>	1615 <i>π</i>	<i>B</i> ₁	1201 <i>mf</i>	1199 <i>o</i>	
			<i>A</i> ₁	1191 <i>tf</i>		1,359
				1185 <i>tf</i>	1183 <i>f</i>	1,365
1607 <i>mf</i>		1603 <i>π</i>	<i>A</i> ₁	combinaison		
1584 <i>f</i>	1581 <i>f</i>	1581 <i>π</i>	<i>A</i> ₁	1173 <i>f</i>	1168 <i>π</i>	1,350
	1565 <i>m</i>	1565 <i>π</i>	<i>A</i> ₁	1164 <i>f</i>	1161 <i>F</i>	1,352
1562 <i>mF</i>		1557 <i>o</i>	<i>B</i> ₂	1156 <i>tf</i>	1159 <i>F</i>	1,347
					1156 <i>o</i>	1,346
1507 <i>m</i>	1505 <i>mf</i>	1504 <i>π</i>	<i>A</i> ₁	1138 <i>mf</i>	1139 <i>F</i>	1,322
1496 <i>m</i>	1493 <i>m</i>	1492 <i>o</i>	<i>B</i> ₂	1126 <i>m</i>	1126 <i>mf</i>	1,326
					1125 <i>o</i>	
1427 <i>f</i>	1423 <i>mf</i>	1423 <i>π</i>	<i>A</i> ₁	1107 <i>f</i>	1105 <i>m</i>	1,289
					1106 <i>π</i>	1,287
1413 <i>m</i>	1414 <i>o</i>		<i>B</i> ₂	1104 <i>f</i>	1101 <i>m</i>	1,283
					1102 <i>o</i>	

1262 <i>f</i>	1259 <i>mf</i>	1259 <i>o</i>	<i>B</i> , <i>A</i> ₁	ρ NH ₃ ,	1010 <i>m</i>	1007 <i>m</i>	1008 <i>o</i>	1,249
1250 <i>mf</i>	1249 <i>m</i>	1248 <i>π</i>	<i>A</i> ₁		1001 <i>m</i>	1003 <i>π</i>		1,244
1150 <i>m</i>			<i>A</i> ₁		831 <i>mf</i>			1,384
1138 <i>m</i>	1135 ép	1131 <i>σ</i>	<i>B</i> ₁ , <i>B</i> ₂	ρ NH ₃ ,	822 <i>mf</i>			1,384
1131 <i>m</i>	1131 <i>TF</i>	1128 <i>π</i>	<i>A</i> ₁		817 <i>mf</i>	818 ép	819 <i>o</i>	1,381
	1128 <i>TF</i>				813 <i>TF</i>	812 <i>π</i>	812 <i>π</i>	1,389
1112 <i>mf</i>			<i>A</i> ₁		805 <i>f</i>			1,381
	1109 <i>TF</i>	1108 <i>o</i>	<i>B</i> ₁		796 <i>f</i>	801 <i>TF</i>	801 <i>o</i>	1,383
1099 <i>F</i>	1100 <i>TF</i>	1097 <i>π</i>	<i>B</i> ₁		792 <i>mf</i>	793 <i>TF</i>		1,387
	1097 <i>TF</i>		<i>A</i> ₁			790 <i>TF</i>	790 <i>π</i>	1,389
981 <i>TF</i>			<i>A</i> ₁		947 <i>TF</i>			1,036
	978 <i>F</i>	978 <i>o</i>	<i>B</i> ₁			945 <i>F</i>	946 <i>o</i>	1,034
972 <i>F</i>	973 <i>F</i>	970 <i>π</i>	<i>B</i> ₁		942 <i>TF</i>			1,032
	970 <i>F</i>		<i>A</i> ₁			941 <i>F</i>	941 <i>π</i>	1,031
539 <i>f</i>		539 <i>π</i>	<i>A</i> ₁		389 <i>f</i>			1,382
529 <i>mf</i>		527 <i>o</i>	<i>A</i> ₂	torsion	384 <i>mf</i>			1,378
			<i>B</i> ₁			377 <i>TF</i>	383 <i>o</i>	1,376

a Pour le composé deutérié, l'attribution s'applique aux groupements ND₂ et ND₃. Les fréquences des bandes dues aux autres espèces isotopiques sont: 1086, 1046, 1022, 956, 898, 888, 875, 860, 848, 837, 432 cm⁻¹ en infrarouge et 973, 951 cm⁻¹ en Raman.

b Pour une bande *π*, le moment de transition est parallèle à l'axe *c* du cristal. Pour une bande *o*, le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

TABLEAU 4
Spectres Raman et Infrarouge ($1650\text{--}350\text{ cm}^{-1}$) du Cristal de Bromure d'Hydrazinium à 90 K

$\text{N}_2\text{H}_3\text{Br}$	Attribution <i>a</i>		$\text{N}_2\text{D}_3\text{Br}$	Raman	Infrarouge <i>b</i>	Rapport isotopique
	Infrarouge <i>b</i>	Orienté Polarisation <i>c</i>				
Raman						
Non orienté						
1639 <i>f</i>	1640 (<i>mf</i>)	π	A_u	1201 <i>mf</i>	1198 (<i>mf</i>)	π
1629 (<i>mf</i>)	1629 (<i>mf</i>)	σ	B_u	$\delta \text{ NH}_3$	1193 (<i>f</i>)	σ
				1189 <i>f</i>		
				1181 <i>f</i>	1178 <i>d</i> (<i>mf</i>)	1,362
1602 <i>mf</i>	1604 (<i>f</i>)				1171 <i>d</i> (<i>mf</i>)	1,363
1580 <i>if</i>	1596 (<i>f</i>)			1163 <i>f</i>		
1571 (<i>m</i>)	1579 (<i>m</i>)	π	A_u	$\delta_a \text{ NH}_3$	1150 (<i>mf</i>)	1,369
1563 <i>F</i>	1571 (<i>m</i>)	σ	B_u	$\delta'_s \text{ NH}_3$	1141 <i>F</i>	
1496 <i>n</i>	1493 <i>e</i> (<i>TF</i>)	π	A_u	$\delta_s \text{ NH}_3$	1135 (<i>mf</i>)	π
1488 <i>m</i>	1493 <i>e</i> (<i>TF</i>)	σ	B_u		1122 (<i>m</i>)	σ
					1124 <i>mf</i>	1,324
1413 <i>mf</i>	1413 (<i>m</i>)	π	A_u	$\omega \text{ NH}_3$	1101 <i>mf</i>	1,283
1407 <i>mf</i>	1402 (<i>m</i>)	σ	B_u		1097 <i>mf</i>	1,285
					1091 (<i>mf</i>)	1,283
						1,285

1251 <i>f</i>	1249 (<i>F</i>)	σ	B_u	B_u	1005 <i>m</i>	1,245
	1242 (<i>F</i>)	π	A_u	$\rho \text{ NH}_3$	1001 (<i>m</i>)	1,243
1242 <i>m</i>					999 <i>mf</i>	1,243
1117 <i>F</i>	1122 <i>f</i> (<i>TF</i>)	σ	B_u		814 <i>d</i> (<i>m</i>)	1,378
					811 <i>mf</i>	1,380
					808 <i>mf</i>	1,380
1111 (<i>TF</i>)	π	A_u			803 <i>d</i> (<i>TF</i>)	1,383
1102 (<i>TF</i>)	σ	B_u			796 <i>d</i> (<i>TF</i>)	1,384
1098 <i>F</i>					792 <i>mf</i>	1,386
1087 <i>F</i>					785 <i>mf</i>	1,385
1085 (<i>TF</i>)	π	A_u			781 <i>d</i> (<i>TF</i>)	1,389
974 (<i>TF</i>)	σ	B_u			938 <i>d</i> (<i>mf</i>)	1,038
970 (<i>TF</i>)	π	A_u	$\nu \text{ NN}$		938 <i>TF</i>	1,038
969 <i>TF</i>					934 <i>d</i> (<i>mf</i>)	1,039
					934 <i>TF</i>	1,037
518 (<i>TF</i>)	π	A_u			385 <i>d</i> (<i>TF</i>)	1,346
511 (<i>TF</i>)	σ	B_u	torsion		370 <i>d</i> (<i>TF</i>)	1,380
506 <i>m</i>					367 <i>m</i>	1,379

a Pour le composé deutérié, l'attribution s'applique aux groupements ND₂ et ND₃. Les fréquences des bandes dues aux autres espèces isotopiques sont: 1035, 974, 962, 950, 914, 889, 862, 851, 833, 423 cm⁻¹ en infrarouge et 973, 951 cm⁻¹ en Raman.

b Les intensités relatives, indiquées entre parenthèses, sont celles des bandes dans le spectre du cristal non orienté.

c Pour une bande π , le moment de transition est parallèle à l'axe *b* du cristal. Pour une bande *o*, le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

d Fréquences obtenues avec le cristal non orienté.

e La polarisation des deux composantes est déduite du déplacement du maximum unique.

f Fréquences obtenues avec le cristal non orienté, la polarisation des deux composantes est déduite du déplacement du maximum unique obtenu avec le cristal orienté.

TABLEAU 5
Spectres Raman et Infrarouge (3300–1900 cm⁻¹) du Chlorure d'Hydrazinium à 90 K

N ₂ H ₄ Cl		Attribution <i>a</i>		N ₂ D ₄ Cl		Rapport isotopique
Raman <i>b</i>	Infrarouge <i>b</i>	<i>c</i>		Raman <i>b</i>	Infrarouge <i>b</i>	<i>c</i>
3257 <i>mf</i>	3255 <i>F</i>		ν_a NH ₂	2440 <i>mf</i>	2432 <i>TF</i>	1,335 1,335
3247 <i>mf</i>			ν NH	2432 <i>mf</i>		.
3187 <i>tf</i>	3187 <i>f</i>	3236	Combinaison	2375 <i>tf</i>	2365 <i>f</i>	1,348
3143 <i>F</i>	3140 <i>F</i>	3182	ν NH	2314 <i>F</i>	2304 <i>F</i>	1,357
3042 <i>mf</i>	3032 <i>TF</i>		ν_s NH ₂	2281 <i>mf</i>	2282 <i>TF</i>	1,363
2996 <i>mf</i>			ν_a , ν' NH ₃	2256 <i>mf</i>	2257 <i>TF</i>	1,329 1,328
2959 <i>mf</i>	2945 <i>TF</i>			2234 <i>m</i>	2230 <i>TF</i>	1,329
				2191 <i>f</i>	2198 <i>TF</i>	.
		2982	ν NH		2214	1,347
		2963	ν NH		2202	1,346
		2920	ν NH		2170	1,346
2906 <i>m</i>	2895 <i>TF</i>		ν_s NH ₃	2099 <i>mf</i>	2105 <i>TF</i>	1,379
					2095 <i>TF</i>	.

2862 <i>TF</i>			2167 <i>f</i>		2167 <i>TF</i>
2834 <i>f</i>	2835 <i>TF</i>		2138 <i>f</i>	2140 <i>TF</i>	1,325
2822 <i>f</i>			2128 <i>tf</i>		1,326
2790 <i>f</i>		Combinaisons	2081 <i>tf</i>		1,344
		2071 <i>f</i>			
2748			2009 <i>if</i>	1997 <i>F</i>	1,372
			1979 <i>F</i>		
2728 <i>F</i>			1946 <i>tf</i>	1950 <i>F</i>	1,342
2618 <i>F</i>				1942 <i>F</i>	1,340
2605					

TF: très fort; *F*: fort; *mf*: moyen; *m*: moyenement fort; *if*: faible; *f*: faible; *tf*: très faible.

a Pour le composé deuterié, l'attribution s'applique aux groupements ND, ND₂ et ND₃.

b Toutes les autres bandes observées dans les spectres des fig. 1 et 2 sont dues à des combinaisons.

c Fréquences d'un cristal isotopique mixte contenant environ 7% de N₂H₃Cl dans N₂D₃Cl.

d Fréquences de cristaux mixtes N₂H₃Cl-N₂D₃Cl dont les taux isotopiques sont différents.

TABLEAU 6
Spectres Raman et Infrarouge (3300–1900 cm⁻¹) du Bromure d'Hydrazinium à 90 K

N ₂ H ₄ Br	Attribution <i>a</i>		N ₂ D ₄ Br		Rapport isotopique
Raman <i>b</i>	Infrarouge <i>b</i>	<i>c</i>	Raman <i>b</i>	Infrarouge <i>b</i>	<i>c</i>
3242 <i>F</i>	3232 <i>TF</i>	<i>v</i> _{<i>a</i>} NH ₃	2430 <i>mf</i>	2424 <i>TF</i>	1,334
3231 <i>mf</i>			2422 <i>mf</i>		1,333
					1,334
3215		<i>v</i> NH		2374	1,354
3199 <i>f</i>	3200 <i>f</i>		2385 <i>f</i>		1,341
3177 <i>f</i>		Combinaisons	2373 <i>f</i>		1,339
3160 <i>mf</i>			2365 <i>f</i>		1,336
3175		<i>v</i> NH		2344	1,354
3139 <i>TF</i>	3140 <i>TF</i>	<i>v</i> _{<i>s</i>} NH ₃	2309 <i>TF</i>	2311 <i>F</i>	1,357
3129 <i>F</i>	3125 <i>TF</i>				
3053 <i>TF</i>			2291 <i>mf</i>	2296 <i>TF</i>	1,330
3032 <i>TF</i>			2279 <i>TF</i>		1,330
3021 <i>m</i>			2272 <i>mf</i>		1,329
2994 <i>m</i>		<i>v</i> _{<i>a</i>} , <i>v'</i> _{<i>s</i>} NH ₃	2255 <i>mf</i>		1,328
2974 <i>d</i> <i>F</i>	2991 <i>TF</i>			2249 <i>TF</i>	1,330
2959 <i>d</i> <i>mf</i>	2968 <i>TF</i>		2233 <i>mf</i>		1,328
				2231 <i>TF</i>	
				2211 <i>d</i> <i>mf</i>	1,330
		Combinaisons			
				2210 <i>d</i> <i>F</i>	1,341

SPECTRES INFRAROUGE

407

	3021	νNH		2255	1,340
	2994	νNH		2227	1,344
	2929	νNH		2188	1,339
				2115 <i>mF</i>	1,376
2909 <i>f</i>	2911 <i>mF</i>	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3$	2090 <i>m</i>	2088 <i>mF</i>	1,387
	2896 <i>mF</i>			2182 <i>mF</i>	1,320
2873 <i>f</i>	.		2176 <i>f</i>	2170 <i>mF</i>	
			2132 <i>f</i>		
			2128 <i>mF</i>		1,334
	2814 <i>f</i>		2832		
	2809 <i>mF</i>		2810		
	2804 <i>f</i>			2063 <i>f</i>	1,359
	2750 <i>f</i>			2030 <i>f</i>	1,355
				1995 <i>f</i>	1,373
	2739 <i>mF</i>	Combinasions			
		2735			
		2724			
				1984 <i>f</i>	
	2700 <i>mF</i>			2000 <i>f</i>	
					1,361
	2697 <i>f</i>				1,348
	2648 <i>f</i>				
	2646 <i>f</i>			1965 <i>f</i>	1,347
	2590 <i>mF</i>			1929 <i>mF</i>	1,343
					1,342
2589 <i>f</i>				1920 <i>mF</i>	

^{a, b, c} Voir Tableau 5.^d Ces deux bandes résultent de la superposition d'une fondamentale et d'une combinaison qui se déplace par deutéria-tion à 2211 cm⁻¹ (2210 cm⁻¹ en infrarouge).

TABLEAU 7

Fréquences moyennes (ν) des Vibrations Internes *a* et l'Écart Maximal *b* $\Delta\nu$
entre les Composantes *c* d'une Vibration Intramoléculaire des Halogénures d'Hydrazinium

Vibration	N ₂ H ₅ Cl		N ₂ D ₅ Cl		N ₂ H ₅ Br		N ₂ D ₅ Br	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
ν_a NH ₂	3252	10 (3)	2436	8 (2)	3236	11 (3)	2426	8 (3)
ν_s NH ₂	3141	3 (2)	2309	10 (2)	3137	15 (4)	2310	2 (2)
δ NH ₂	1632	30 (4)	1193	26 (3)	1635	11 (4)	1195	12 (4)
w NH ₂	1421	14 (3)	1104	6 (4)	1407	11 (4)	1096	10 (4)
ρ NH ₂	1255	14 (4)	1005	9 (3)	1246	9 (4)	1002	6 (3)
ν_a NH ₃	3037	10 (2)	2268	25 (2)	3042	21 (2)	2264	30 (4)
ν_s NH ₃	2952	14 (2)	2216	36 (3)	2973	32 (4)	2220	23 (4)
ν'_s NH ₃	2901	11 (2)	2100	10 (3)	2903	15 (3)	2102	27 (3)
δ_a NH ₃	1582	3 (2)	1171	5 (2)	1576	9 (3)	1156	13 (2)
δ'_s NH ₃	1561	8 (2)	1159	6 (2)	1563	0 (1)	1141	0 (1)
δ_s NH ₃	1500	15 (4)	1132	13 (2)	1492	8 (3)	1128	13 (3)
ρ_a NH ₃	1139	22 (4)	821	19 (4)	1116	11 (3)	808	11 (4)
ρ_s NH ₃	1104	15 (4)	797	15 (4)	1093	17 (4)	788	15 (4)
ν N-N	975	11 (4)	944	6 (4)	972	5 (4)	936	4 (4)
torsion	531	13 (3)	383	13 (4)	512	12 (3)	374	18 (3)

a Les fréquences à l'intérieur des paires $\nu_a - \nu'_s$, $\delta_a - \delta'_s$ et $\rho_a - \rho_s$ sont interchangeables.

b La valeur $\Delta\nu$ pour les vibrations ν_a et ν'_s des groupements NH₃⁺ et ND₃⁺ ne correspond pas nécessairement à l'effet de corrélation seulement à cause de la perturbation de ces fréquences par des combinaisons.

c Le nombre de composantes est indiqué entre parenthèses à côté de $\Delta\nu$.

vibrations δ'_s et δ_a NH₃ comme attendu. L'interprétation des bandes situées entre 1610 et 1550 cm⁻¹ pose par contre un problème. Dans cette région, seules deux vibrations fondamentales désignées par δ'_s et δ_a NH₃ sont attendues. L'écart entre ces deux fréquences est probablement assez faible et comparable à l'écart dû à l'effet de corrélation; en outre, des combinaisons peuvent apparaître intenses dans ce domaine. La bande à 1562 cm⁻¹, très intense en Raman, est certainement due à l'une des deux fondamentales tandis que la seconde pourrait correspondre à la bande infrarouge à 1581 cm⁻¹ à cause de son dichroïsme comme on le verra plus loin. La fréquence vers 1603 cm⁻¹, observée en infrarouge et en Raman, serait plutôt due à une combinaison, également à cause de son dichroïsme, ou bien cette fréquence correspond à une δ NH₃ et la bande à 1581 serait alors une combinaison.

2. Effet de corrélation

Chlorure d'hydrazinium L'analyse du groupe facteur C_{2v} du cristal de N_2H_5Cl prévoit quatre composantes ($A_1 + A_2 + B_1 + B_2$) pour chacune des vibrations intramoléculaires (Tableau 1). Nous proposons d'attribuer ces composantes, lorsqu'elles sont observées, en comparant les mesures du dichroïsme infrarouge d'un cristal orienté avec celles sur les poudres cristallines, examinées en absorption et en diffusion, comme il suit:

- a) Cristal orienté—Nous avons étudié la face (100) du cristal, c'est-à-dire le plan bc , et nous avons orienté le vecteur électrique E de la lumière par rapport à l'axe c du cristal: dans une première expérience le vecteur E était parallèle à l'axe c et, dans une seconde, il lui était perpendiculaire (et donc parallèle à l'axe b) (Fig. 1B). Les bandes parallèles (π), intenses dans le premier spectre (trait continu) correspondent aux vibrations cristallines de type A_1 dont le moment de transition est parallèle à l'axe c . Les bandes perpendiculaires (σ), intenses dans le deuxième spectre (trait pointillé), correspondent aux vibrations de type B_2 dont le moment de transition est parallèle à l'axe b .
- b) Poudre cristalline - Infrarouge: Après avoir attribué les composantes de type A_1 et B_2 (Tableau 3), nous avons examiné le spectre infrarouge de la poudre. Lorqu'on observe une troisième composante, c'est-à-dire une fréquence qui ne coïncide pas avec les fréquences du cristal orienté (100), on la fait correspondre au type de symétrie B_1 interdit en absorption quand le plan bc du cristal est perpendiculaire au faisceau incident.

Raman: Si le spectre Raman de la poudre présente une bande dont la fréquence paraît assez différente des trois composantes identifiées en absorption, on peut l'attribuer au type de symétrie A_2 interdit en infrarouge.

Les quatre composantes dues à l'effet de corrélation ont été ainsi attribuées pour la déformation δNH_2 , les deux balancements ρNH_3 et la vibration de valence $\nu N-N$. Quatre composantes ont été également observées dans le cas des vibrations $\delta_s NH_3$ et ρNH_2 mais seuls les types A_1 et B_2 ont été identifiés. Il en est de même pour les trois composantes du mode $w NH_2$ et de la torsion où le dichroïsme infrarouge distingue les types de symétrie A_1 et B_2 .

Dans la région $1610\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, trois bandes parallèles et une perpendiculaire sont observées (Tableau 3). La paire $1565\text{ }(\pi)\text{-}1557\text{ }(\sigma)$ est attribuée aux composantes $A_1\text{-}B_2$ d'une vibration (δ_s ou δ_a) δNH_3 ; les deux autres à $1603\text{ }(\pi)$ et $1581\text{ }(\pi)$ correspondent sans doute à une autre fondamentale δNH_3 et une combinaison. Sur le spectre du cristal de N_2D_5Cl orienté, on observe trois composantes à $1168\text{ }(\pi)$, $1162\text{ }(\pi)$ et $1156\text{ }(\sigma)$ donnant des rapports isotopiques voisins de 1,35 si on considère la fréquence 1581 cm^{-1} comme fondamentale. L'autre alternative attribuant la bande à 1603 cm^{-1} à une fondamentale paraît moins favorable car dans ces conditions le rapport isotopique devient assez diffé-

rent (1,37) des autres (Tableau 3).

Le dichroïsme infrarouge du cristal deutérié N_2D_5Cl orienté de la même façon met en évidence également une composante π et une composante σ pour chaque doublet (Fig. 1, Tableau 3). L'ensemble des données du dérivé deutérié confirme l'attribution proposée: les rapports isotopiques, différents pour différentes vibrations intramoléculaires (entre 1,38 pour le mode ρ NH_2 et 1,03 pour la vibration ν N-N), sont pratiquement les mêmes pour toutes les composantes d'une même vibration.

Bromure d'hydrazinium a) Dichroïsme infrarouge: La face (hOl) du cristal monoclinique de N_2H_5Br a été étudiée avec le vecteur E d'abord parallèle puis perpendiculaire à l'axe cristallographique b . Dans ces conditions, les bandes parallèles (π) correspondent aux vibrations de type A_u dont le moment de transition est parallèle à cet axe (Tableau 2). Le moment de transition M_{ac} des vibrations de type B_u , d'autre part, est contenu dans le plan ac , c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe b ainsi que sa projection sur le plan (hOl) étudié. Par conséquent, chaque doublet infrarouge possède une composante π et une composante σ que nous attribuons respectivement aux vibrations de type A_u et B_u . Le spectre de la poudre cristalline présente les mêmes composantes comme attendu.

b) Spectre Raman: Si l'on peut attribuer les deux types A_u et B_u grâce au dichroïsme infrarouge, il n'en est pas de même pour les composantes A_g et B_g car on dispose seulement du spectre Raman de la poudre cristalline. Sur ce spectre on observe, dans la plupart des cas, un doublet pour chaque vibration intramoléculaire (Fig. 3). Les fréquences Raman, souvent très proches des fréquences infrarouge (Tableau 4), correspondent aux vibrations symétriques par rapport aux centres de symétrie du cristal, désignées par la lettre g , sans qu'on puisse distinguer les types A_g et B_g . Les résultats obtenus pour le dérivé deutérié confirment l'attribution proposée, le comportement des rapports isotopiques étant le même que dans le cas du chlorure d'hydrazinium.

D. Analyse des Spectres entre 1700 et 4000 cm^{-1} ; Corrélations avec les Structures et Liaisons Hydrogène

Le spectre infrarouge du cristal N_2H_5Cl présente, entre 3300 et 2500 cm^{-1} , un massif d'absorption très intense et large, possédant onze maximums, le spectre du cristal de N_2H_5Br lui est semblable (Fig. 4). Les spectres Raman de ces composés sont également assez complexes mais les bandes apparaissent beaucoup plus fines dans les mêmes conditions (Fig. 5). Nous utiliserons la méthode des cristaux mixtes isotopiques afin d'analyser ces bandes complexes. Les variations de l'intensité relative des bandes d'absorption infrarouge en fonction du taux de deutérialion nous permettent d'identifier les bandes dues aux espèces monohy-

drogénées HD_4N_2^+ (au nombre de cinq) et celles dues à leurs homologues H_4DN_2^+ . La Figure 4 représente, à titre d'exemple, les spectres des cristaux orientés contenant environ 7% de $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$ dans 93% de $\text{N}_2\text{D}_5\text{X}$. Aucune nouvelle bande ni modification de fréquence n'est observée quand on augmente le taux de deutérialisation jusqu'à 97%. A ce stade, il existe 13% de molécules mono-hydrogénées, c'est à dire 2,6% de chacune des espèces non-équivalentes. Les effets de couplage intra- et intermoléculaire paraissent donc négligeables et l'on peut considérer que les bandes identifiées appartiennent aux ions HD_4N_2^+ découplés. Nous discuterons successivement des régions $3300\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ et $3100\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ dues respectivement aux groupements NH_2 et NH_3^+ .

1. Vibrations du groupement NH_2 a) Non-équivalence des liaisons N-H. — Les deux bandes intenses à 3255 et 3140 cm^{-1} observées sur le spectre infrarouge de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ sont attribuées respectivement aux vibrations ν_a et $\nu_s \text{NH}_2$. Cette attribution paraît d'une part justifiée parce que le rapport isotopique de la première fréquence (1,33) est inférieur à celui de la deuxième (1,36) et l'intensité Raman de la première bande est plus faible que celle de la seconde (Fig. 5). D'autre part, la distinction entre les vibrations ν_a et ν_s n'est pas tout à fait rigoureuse car les deux liaisons N-H du groupement NH_2 ne sont pas équivalentes comme le montre le spectre du cristal mixte isotopique (contenant environ 7% de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ dans 93% de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$): dans ces conditions deux bandes fines persistent à 3236 et 3182 cm^{-1} et nous les faisons correspondre aux vibrations νNH du groupement NHD dont les distances N-H doivent être légèrement différentes, de l'ordre d'un millième d'angstrom. Les bandes analogues νND sont identifiées à 2390 et 2345 cm^{-1} (Tableau 5).

Les données spectroscopiques pour le cristal de bromure d'hydrazinium (Fig. 4, 5, Tableau 6) sont semblables, en ce qui concerne l'attribution des bandes ν_a et $\nu_s \text{NH}_2$ et la non-équivalence des liaisons N-H dans ce composé.

b) Effet de corrélation—Les deux composantes attendues sont observées pour chacune des vibrations $\nu_a \text{NH}_2$ et $\nu_s \text{NH}_2$ en Raman (A_g et B_g) et pour la vibration $\nu_s \text{NH}_2$ (A_u et B_u) en infrarouge dans le cas du bromure d'hydrazinium tandis que pour le cristal de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ seul le mode $\nu_a \text{NH}_2$ donne naissance à un doublet Raman (Fig. 5). Aucune interprétation en termes de type de symétrie n'est proposée. Les bandes de faible intensité, entre 3150 et 3200 cm^{-1} , observées en absorption et en diffusion, ne sont pas dues aux vibrations fondamentales; elles correspondent sans doute à des combinaisons des vibrations δNH_2 .

c) Liaison hydrogène—Le groupement NH_2 vraisemblablement ne participe pas (ou participe très faiblement) à une liaison hydrogène en tant que donneur de proton: les fréquences νNH du chlorure sont supérieures aux fréquences νNH du bromure, ce qui rend une liaison N-H... X^- peu probable, l'ion Cl^- étant meilleur accepteur de proton que l'ion Br^- . Cette conclusion est en accord avec les

distances intermoléculaires entre le groupement NH_2 et l'anion déterminées par la diffraction de rayons X.^{3,4}

2. *Vibrations du groupement NH_3^+ .* Le spectre infrarouge, entre 3100 et 2500 cm^{-1} , du cristal de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ paraît assez compliqué à cause des couplages intra-et intermoléculaires des vibrateurs νNH des groupements NH_3^+ et des combinaisons intenses. Nous commencerons donc par l'analyse du spectre considérablement plus simple du cristal isotopique mixte (trait continu de la Fig. 4).

a) Vibrations de groupement NHD_2^+ et liaisons hydrogène—Les bandes dont l'intensité relative diminue quand le taux de deutérisation croît sont le triplet 2982-2963-2920 cm^{-1} , mal résolu et les bandes à 2838 et 2748 cm^{-1} . Nous attribuons le triplet aux trois vibrations fondamentales νNH du groupement NHD_2^+ , ce qui implique la non-équivalence des trois liaisons N-H, et les deux autres bandes aux combinaisons. Cette attribution se justifie en considérant le système des liaisons hydrogène dans le cristal; il en existe deux types: (1) une liaison hydrogène $\text{NH}^+ \dots \text{N}$, entre les groupements NH_3^+ et NH_2 , lie les cations en chaînes, avec une distance N...N de 2,95 Å et (2) des liaisons hydrogène $\text{N-H}^+ \dots \text{Cl}^-$ dont les distances N...Cl les plus courtes sont de 3,12 Å.³ Ces distances par aissent beaucoup trop longues pour que les bandes à 2838 et 2748 cm^{-1} puissent correspondre aux vibrations νNH . Dans les cristaux d'imidazole⁹ et de triazole,¹⁰ par exemple, les longueurs N...N des liaisons hydrogène N-H...N sont respectivement de 2,86 Å et 2,82 Å et les fréquences νNH vers 2800¹¹ et 2720 cm^{-1} .¹² Dans le cristal de chlorure de pyridinium contenant la liaison hydrogène $\text{NH}^+ \dots \text{Cl}^-$, d'autre part, la fréquence νNH observée vers 2430 cm^{-1} est reliée à la distance N...Cl de 2,95 Å.¹³

Le spectre du cristal mixte isotopique de bromure d'hydrazinium (Fig. 4 b) est assez semblable sauf que les composantes du triplet à 3021, 2994, 2929 cm^{-1} sont mieux résolues et que les autres bandes présentent des doublets à 2832-2810 cm^{-1} et 2735-2724 cm^{-1} . Les fréquences fondamentales νNH du groupe NHD_2^+ sont donc supérieures et les fréquences des combinaisons (dont les fondamentales sont des déformations) inférieures à celles du chlorure d'hydrazinium. Cesi indique que les liaisons hydrogène sont plus faibles dans $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$ que dans $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, comme l'on pouvait s'y attendre. La différence doit être plus importante pour les liaisons $\text{N-H}^+ \dots \text{X}^-$ que pour les liaisons $\text{NH}^+ \dots \text{N}$; on est donc tenté de faire correspondre les deux premières fréquences du triplet qui diminuent de 30 à 40 cm^{-1} lorsqu'on substitue Br⁻ par Cl⁻, aux liaisons $\text{N-H}^+ \dots \text{X}^-$. La troisième fréquence qui ne varie que de 9 cm^{-1} dans les mêmes conditions serait alors due au groupement $\text{N-H}^+ \dots \text{N}$.

Les liaisons hydrogène $\text{N-H}^+ \dots \text{X}^-$ dans ces composés sont relativement faibles comme le montrent les déplacements relatifs† de la fréquence νNH de 9 et 8% respectivement pour le chlorure et le bromure et les rapports isotropiques $\nu \text{NH}/$

ν_{ND} (entre 1,34 et 1,35) proches de la valeur théorique. Rappelons qu'un abaissement considérable du rapport isotopique indiquant un effet isotopique positif est observé pour des liaisons hydrogène plus fortes dont le déplacement relatif est supérieur à 15%.¹⁵

b) Couplages intra-et intermoléculaires des vibrateurs ν_{NH} – On peut admettre que le couplage intramoléculaire (apparition des vibrations désignées comme ν_s' , ν_a et ν_s NH₃ par rapport au plan local du groupement NH₃⁺) fait éclater les fréquences ν_{NH_3} beaucoup plus que le couplage intermoléculaire (effet de corrélation). En effet, pour le groupement NH₂, l'écart des fréquences ν_a NH₂- ν_s NH₂ est voisin de 120 cm⁻¹ tandis que l'effet de corrélation ne dépasse pas 15 cm⁻¹ (Tableaux 5 et 6). Dans ces conditions, les fréquences ν_{NH_3} doivent certainement rester comprises dans la région 2950 ± 100 cm⁻¹.

Le spectre Raman de N₂H₅Cl (Fig. 5) présente deux bandes intenses à 2959 et 2906 cm⁻¹ sans doute dues aux vibrations fondamentales. La dernière est attribuée au mode ν_s NH₃ parce que sa fréquence est inférieure et son rapport isotopique supérieur à ceux de l'autre fondamentale (Tableau 5). Les bandes d'absorption très intenses à 3032, 2945 et 2895 cm⁻¹ peuvent donc correspondre aussi aux vibrations ν_{NH_3} , la dernière étant l'équivalent ν_s NH₃ en infrarouge. Les autres bandes infrarouge et Raman dont les fréquences sont inférieures à celle de la vibration ν_s NH₃ sont par conséquent dues aux combinaisons. Signalons aussi que la description des vibrations ν_a , ν_s' et ν_s NH₃ n'est pas rigoureuse: d'une part, les liaisons N-H ne sont pas équivalentes et d'autre part ces fréquences peuvent être perturbées par résonance de Fermi avec des combinaisons. Ces perturbations rendent l'interprétation de l'effet de corrélation moins certain (Tableau 7).

3. *Largeur et structure des bandes ν_{NH} .* La formation d'une liaison hydrogène A-H...B s'accompagne habituellement d'une augmentation très importante en intensité et en largeur de la bande d'absorption ν_{AH} qui parfois présente une structure complexe, riche en sous maximums; plusieurs hypothèses ont été suggérées pour expliquer ce phénomène.¹⁶ Dans le cas des halogénures d'hydrazinium contenant des liaisons hydrogène relativement faibles, la largeur et la structure des bandes ν_{NH} infrarouge changent considérablement lorsqu'on passe du cristal isotopique mixte au cristal N₂H₅X pur (Fig. 4). En effet, la largeur $\nu_{1/2}$ du massif d'absorption du cristal pur, dont les composantes sont mal résolues, est voisine de 600 cm⁻¹ tandis que la largeur $\nu_{1/2}$ d'une composante ν_{NH} du cristal mixte ne dépasse pas 30 cm⁻¹. Un des facteurs importants de l'élargissement serait donc le couplage intermoléculaire. La largeur intrinsèque (~ 30 cm⁻¹) de la bande ν_{NH}

† $(\nu_0 - \nu)/\nu_0$ où $\nu_0 = 3256$ cm⁻¹, fréquence ν_{NH} moyenne du cristal de téraphénylborate d'anilinium.¹⁴

d'une liaison hydrogène, cependant, reste presque d'un ordre de grandeur supérieur à celui de la largeur ($3\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$) d'une composante bien résolue des bandes du cristal pur entre 1700 et 500 cm^{-1} . La modification de la structure (sous maximums) du massif d'absorption s'explique par les couplages intra-et intermoléculaires d'une part et par la présence des combinaisons assez intenses, d'autre part. Pour le cristal pur les combinaisons peuvent être beaucoup plus nombreuses et apparaître dans toute la région $3200\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$ tandis que pour le cristal mixte isotopique les fréquences des combinaisons binaires doivent être inférieures à 2900 cm^{-1} . L'intensité importante des combinaisons peut provenir des résonances de Fermi avec les fondamentales νNH_3 ; on peut aussi admettre, par analogie avec l'hypothèse de Thompson et Pimentel¹⁷ sur la bande $2\delta \text{CH}$ du chloroforme, que les harmoniques ou combinaisons des vibrations de déformation du groupement NH_3^+ possèdent un certain caractère de vibration de valence $\nu \text{N-H}$ en ce qui concerne le comportement de leur intensité vis-à-vis de la liaison hydrogène. Les combinaisons peuvent donc aussi contribuer à l'élargissement du massif d'absorption infrarouge.

Les bandes Raman d'un cristal $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$ pur sont beaucoup plus fines et mieux résolues et les combinaisons apparaissent considérablement plus faibles qu'en absorption (Fig. 5). La région νNH du spectre Raman est donc moins différente du reste du spectre qu'elle ne l'est en infrarouge. La largeur des bandes νNH varie entre 20 et 40 cm^{-1} en fonction de la résolution des composantes, elle est comparable à la largeur des bandes d'absorption νNH du cristal isotopique mixte.

CONCLUSIONS

1) Les 15 vibrations intramoléculaires de l'ion N_2H_5^+ dans les cristaux de $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$ ont été identifiées. L'attribution proposée est différente de celle de Decius et Pearson¹ en ce qui concerne les vibrations de valence du groupement NH_3^+ et de la torsion et plus détaillée pour les autres (Tableau 7).

2) L'étude des cristaux à basse température permet de mettre en évidence l'effet de corrélation résumé dans le Tableau 7. Très fréquemment quatre ou trois composantes des quatre attendues sont observées et seule la vibration $\delta_s \text{NH}_3$ (ND_3) du bromure d'hydrazinium n'éclate pas. L'écart maximal entre les composantes varie, entre 5 et 15 cm^{-1} , pour la plupart des dérivés hydrogénés et deutériés. Les valeurs plus élevées obtenues pour les vibrations de valence νNH_3 sont moins certaines à cause des perturbations possibles par les résonances de Fermi avec des combinaisons.

3) Les distances N-H du groupement NH_2 aussi bien que celles du groupement NH_3^+ doivent être différentes comme le montrent les spectres des cristaux mixtes isotopiques.

4) Les liaisons hydrogène N-H⁺...X⁻ et N-H⁺...N sont faibles à moyennement fortes, caractérisées par un déplacement relatif de la fréquence ν NH de 9 et 8% respectivement pour le chlorure et le bromure. Les interactions sont plus faibles dans le cristal de bromure, les fréquences de valence étant généralement plus basses et celles de déformation plus élevées que celles du chlorure (Tableau 7), ce qui concorde avec les distances intermoléculaires.^{3,4}

5) La largeur et la structure du massif d'absorption ν NH sont dues principalement aux couplages intra-et intermoléculaires d'une part et aux combinaisons d'autre part. L'intensité des combinaisons peut s'expliquer par résonance de Fermi avec les fondamentales et par un certain caractère ν NH des combinaisons des déformations.

REMERCIEMENTS

Nous adressons nos vifs remerciements à Mme Herpin qui a déterminé, par diffraction des rayons X, l'orientation des lamelles monocristallines utilisées dans l'étude du dichroïsme infrarouge.

Nous remercions également M. J. Lindgren pour sa participation du début de ce travail et M. F. Romain pour l'enregistrement des spectres Raman.

Bibliographie

1. Decius, J. C. et Pearson, D. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2436 (1953).
2. Evans, R. F. et Kynaston, W., *J. Chem. Soc.* 3151 (1963).
3. Sakurai, K. et Tomie, Y., *Acta Cryst.* **S**, 293 (1952).
4. Sakurai, K. et Tomie, Y., *Acta Cryst.* **S**, 289 (1952).
5. de Villepin, J. et Novak, A., à paraître.
6. Durig, J. R., Bush, S. F. et Mercer, E. E., *J. Chem. Phys.* **44**, 4238 (1966).
7. Théoret, A. et Sandorfy, C., *Spectrochim. Acta* **23A**, 519 (1967).
8. Dupuy, B., Thèse Bordeaux (1967).
9. Martinez-Carrera, S., *Acta Cryst.* **20**, 783 (1966).
10. Goldstein, P., Ladell, J. et Abowitz, G., *Acta Cryst.* **25**, 135 (1969).
11. Perchard, C. et Novak, A., *J. Chem. Phys.* **48**, 3079 (1968).
12. Foglizzo, R. et Novak, A., 3ème Conférence Internationale de Spectroscopie Raman, Reims (1972).
13. Foglizzo, R. et Novak, A., *J. Chem. Phys.* **50**, 5366 (1969).
14. Chevalier, P. et Sandorfy, C., *Can. J. Chem.* **38**, 2524 (1960).
15. Novak, A., *J. Chim. Phys.* **64**, 1615 (1972).
16. Vinogradov, S. N. et Linnell, R. H. *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1971), p. 59.
17. Thompson, W. E. et Pimentel, G. C., *Z. Elektrochem.* **64**, 748 (1960).