



HAL
open science

Spectres d'absorption dans le proche infrarouge et spectres Raman de dérivés de l'azote. Influence dissimulatrice de la tétracoordination de l'azote

M. Freymann, R. Freymann, P. Rumpf

► To cite this version:

M. Freymann, R. Freymann, P. Rumpf. Spectres d'absorption dans le proche infrarouge et spectres Raman de dérivés de l'azote. Influence dissimulatrice de la tétracoordination de l'azote. *Journal de Physique et le Radium*, 1936, 7 (1), pp.30-36. <10.1051/jphysrad:019360070103000>. <jpa-00233381>

HAL Id: jpa-00233381

<https://hal.science/jpa-00233381v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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.



HAL Authorization

SPECTRES D'ABSORPTION DANS LE PROCHE INFRAROUGE ET SPECTRES RAMAN DE DÉRIVÉS DE L'AZOTE.

INFLUENCE DISSIMULATRICE DE LA TÉTRACOORDINENCE DE L'AZOTE

Par M^{me} M. FREYMANN, MM. R. FREYMANN et P. RUMPF.

Sommaire. — Les spectres d'absorption de dérivés minéraux et organiques de l'azote ont été étudiés entre 0,8 et 1,2 μ à l'aide d'un spectromètre à cellule photoconductrice ; nous indiquons pour divers dérivés, la position des composantes de la bande (NH), située en moyenne vers 1,04 μ . Cette bande s'observe (plus ou moins déplacée) pour toutes les amines ou amides dont les molécules renferment les groupements NH ou NH². Mais pour les sels d'ammonium, les chlorhydrates d'hydroxylamine, d'hydrazine... les amines du cobalt, du cuivre, la bande (NH) a disparu : ce *phénomène de dissimulation se produit toutes les fois que l'azote est tétra-coordonné* ; il peut donc servir à déterminer la structure encore douteuse de dérivés de l'azote : cas des solutions aqueuses d'ammoniac et des composés amphotères (glycocole, taurine).

Le même phénomène de dissimulation a été observé dans l'étude des spectres Raman des chlorhydrates d'ammoniac, d'hydrazine et d'hydroxylamine.

L'influence des groupements voisins de NH se traduit par un déplacement de la bande infrarouge vers les fréquences élevées (CO) ou basses (OH) ; cet effet paraît lié à la polarité du radical perturbateur.

I. Introduction.

1. But de la présente étude. — Les spectres d'absorption dans le proche infrarouge, enregistrés avec un spectrographe d'assez grand pouvoir de résolution, fournissent de précieux renseignements sur la structure moléculaire.

Une bande d'absorption située pour les alcools liquides à 9 631 Å, bande caractéristique du groupement oxyhydrile OH, subit, d'une manière remarquable, l'influence de la température ou de la dilution des alcools dans divers solvants : on peut ainsi suivre les phénomènes d'associations moléculaires (1). Ces études, relatives à la bande (OH), avaient conduit l'un de nous (1) à aborder l'examen d'une bande située vers 1,04 μ , bande de structure complexe d'ailleurs, caractéristique des dérivés ammoniacaux (bande (NH)).

Nous nous proposons de développer ici la suite de ces recherches.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés entre 0,8 et 1,2 μ environ, à l'aide du spectromètre enregistreur à cellule photoconductrice du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne ; il est ainsi possible de résoudre 3 Å environ dans le spectre. Nous avons utilisé des cuves de 5 ; 2 ou 1 cm d'épaisseur.

2. La bande de 1,04 μ de l'ammoniac et de l'aniline : Influence de la température et de la dilution. — Nous rappellerons ici quelques travaux antérieurs qui permettront de mieux comprendre les propriétés des bandes que nous étudierons par la suite.

(1) FREYMANN R. *Ann. Physique*, 1933, 20, 243 ; FREYMANN R. et NAHERNIAC A. *J. Physique*, 1934, 5, 75 ; NAHERNIAC A. *C. R.*, 1934, 198, 1685.

Ammoniac. — On connaît depuis assez longtemps l'existence d'une bande située vers 1,04 μ pour l'ammoniac (1) ; l'étude détaillée de la structure de cette bande et de ses propriétés a été faite pour l'ammoniac liquéfié, gazeux ou dissous (solvants H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH) par Costeanu, Freymann et Naherniac (2). La bande de 1,04 μ est le deuxième harmonique de la bande fonda-

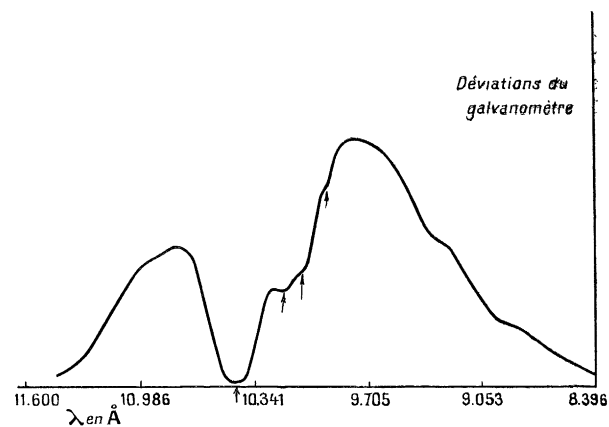


Fig. 1 (3). — Bande de 1,04 μ de l'ammoniac liquéfié (— 70°C) (Costeanu, Freymann, Naherniac).

mentale de 3 μ que l'on a observée dans l'effet Raman (4) ; les troisième, quatrième et cinquième harmoniques,

(1) ELLIS. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 347 et 1928, 50, 685.

(2) COSTEANU G., FREYMANN R. et NAHERNIAC A. *C. R.*, 1935, 200, 819.

(3) Les courbes figurées représentent les enregistrements tels qu'ils ont été obtenus et non les valeurs absolues des absorptions (le récepteur d'infrarouge est sélectif).

(4) KOHLRAUSCH K. W. F. *Der Smekal Raman Effekt* (Berlin), p. 132.

situés dans le spectre visible, ont été étudiés par Jung et Gude (1). La bande que nous appelons, par abréviation, « bande de 1,04 μ » ou « bande (NH) » présente en réalité 4 composantes; la position de ces composantes varie d'ailleurs avec l'état d'agrégation des molécules. Le tableau I et la figure 1 permettront de comparer le spectre de l'ammoniac à celui des composés ammoniacaux que nous étudierons plus loin.

TABLEAU I. — Bande de 1,04 μ. de l'ammoniac (d'après Costeanu, Freymann et Naherniac).

NH ³ liquéfié (-45 à -70°C.).							
λ en Å	10451 (I)	10198 (i)	10091 (i)	9946 (i)		9327 (i)	8922 (i)
ν en cm ⁻¹	9568	9806	9910	10054		10722	11208
NH ³ + H ² O.							
50 % (à 0°C.)	λ.....	10400 (I)	10100 (i)	10024 (I)	9887 (i)		9304 (i)
	ν.....	9615	9901	9976	10114		10752
20 % (à 18°C.)	λ.....	10393 (I)	10093 (i)	10010 (I)	9874 (i)		9314 (i)
	ν.....	9622	9908	9990	10128		10722
10 %	λ.....	10380 (I)	9965 (i)				
	ν.....	9634	10035				
6,6 %	λ.....	10367 (I)	9965 (?)				
	ν.....	9646	10035				
4 %	λ.....	10361 (I)					
	ν.....	9651					
2 %	λ.....	10335 (i)					
	ν.....	9676					
NH ³ vapeur.							
λ.....	10322				10246	10211	
ν.....	9688				9760	9793	
NH ³ + CH ³ OH.							
20 %	λ.....	10393					
	ν.....	9622					
10 %	λ.....	10387					
	ν.....	9627					
5 %	λ.....	10380					
	ν.....	9634					
NH ³ + C ² H ⁵ OH (absolu).							
13 %	λ.....	10406					
	ν.....	9610					
6,5 %	λ.....	10387					
	ν.....	9627					

Nota. — l = intense; i = inflexion; ? = douteuse.

Aniline. — La bande (NH) a été observée pour l'aniline à 10 292 Å; il existe une autre composante (faible) à 10 003 Å.

La position de la bande de 10 292 Å varie par dilution de C⁶H⁵NH² dans CCl⁴, comme le montre la figure 2.

D'autre part l'intensité de la bande de 10 292 Å varie également par dilution (tableau II).

Ces variations de position et d'intensité (analogues à celles de la bande (OH)) ont été interprétées antérieurement par l'existence d'associations moléculaires (2).

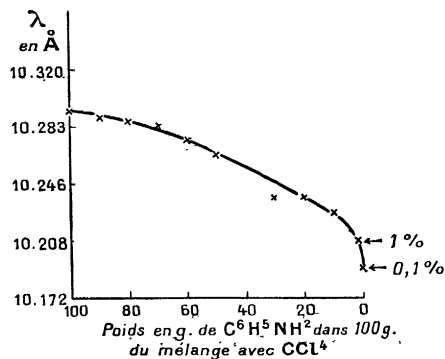


Fig. 2. — Déplacement de la bande (NH) de l'aniline par dilution dans le tétrachlorure de carbone.

(1) JUNG et GUDE. Z. Electrochem, 1934, 37, 345.

(2) FREYMAN R, Lpc. cit.

TABLEAU II. — Variation d'intensité de la bande (NH) de l'aniline par dilution dans le tétrachlorure de carbone.

Intensité relative de la bande (NH).....	Poids % de C ⁶ H ⁵ NH ² .										
	100	90	80	70	60	50	30	20	10	1	0,1
	60	61	62	65	66	63	62	55	40	10	1

II. Phénomènes de dissimulation.

1. Dérivés aminés. — Nous nous sommes proposé tout d'abord d'étudier les spectres d'absorption de divers dérivés aminés : hydrazine, phénylhydrazine, hydroxylamine, éthylènediamine...⁽¹⁾. On trouvera, dans le tableau III et la figure 7 (voir page 35), la position des diverses composantes de la bande (NH). Pour tous ces composés, comme pour NH³ et C⁶H⁵NH², la bande (NH) est intense; nous interpréterons page 36 les variations de position de cette bande.

2. Sels d'ammonium. — Mais d'autre part nous avons étudié les sels d'ammonium suivants :

Cl(NH⁴) (28 pour 100) NO³(NH⁴) (50 pour 100)
 SO⁴(NH⁴)² (60 pour 100) CH³COO(NH⁴) (30 pour 100)
 C²O⁴(NH⁴)² (solution saturée).

Pour aucun de ces composés — qui renferment cependant tous le radical (NH⁴) — nous n'avons observé la bande (NH), alors qu'elle apparaissait pour NH³ et les composés renfermant NH² ou NH. C'est ce que précise la figure 3.

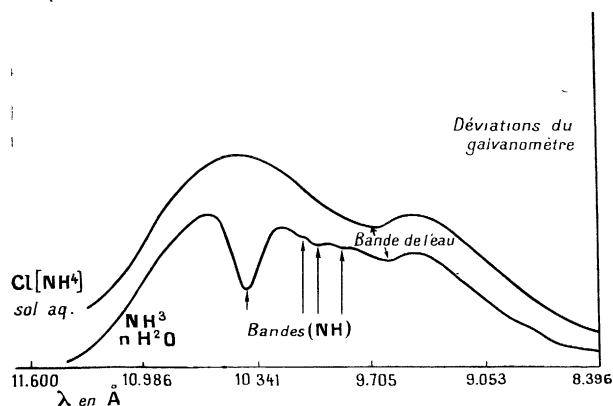


Fig. 3. — Spectre NH³ 20 g pour 100 cm³ d'eau (Costeanu, Freymann, Naherniac)

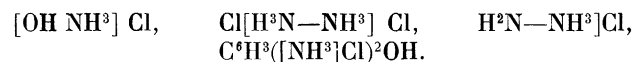
Spectre Cl (NH⁴) 28 g pour 100 cm³ (les deux courbes ont été décalées l'une par rapport à l'autre pour rendre la figure plus lisible).

Pour confirmer ces observations, nous avons enregistré les spectres de solutions aqueuses d'ammoniaque (12 N) neutralisées par des quantités croissantes d'acide chlorhydrique : les diverses étapes de la neutralisation se manifestent bien par la disparition progressive de la bande (NH). Nous avons d'ailleurs contrôlé

⁽¹⁾ JOB P., M^{me} FREYMANN M., FREYMANN R., C. R., 1935, 200, 1043.

que, par dissolution de chlorure de potassium dans une solution aqueuse d'ammoniaque, la bande (NH) persiste.

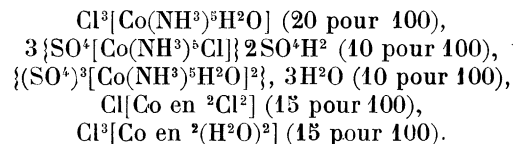
3. Chlorhydrates d'hydrazine, d'hydroxylamine, de diaminophénol. — Le phénomène de dissimulation aurait pu être propre aux seuls dérivés de l'ammonium. Aussi avons-nous étudié les composés formés par l'acide chlorhydrique avec l'hydroxylamine, l'hydrazine, le diaminophénol. Ni le chlorhydrate d'hydroxylamine (NH²OH, HCl, solution aqueuse 40 p. 100), ni le dichlorhydrate d'hydrazine (NH²NH², 2 HCl solution saturée) ne présentent la bande (NH) qui était intense pour les composés non chlorhydratés. Par contre, pour le monochlorhydrate d'hydrazine (NH²NH², HCl) — où une seule fonction amine est bloquée — la bande (NH) s'observe nettement à 10 300 Å. Le chlorhydrate de diaminophénol (solution aqueuse 20 pour 100) ne présente pas non plus la bande (NH). Il résulte de ces observations que, par analogie avec les sels d'ammonium que l'on écrit X (NH⁴), on pourra formuler les chlorhydrates indiqués plus haut :



4. Amines du cobalt, du cuivre, de l'argent.

— Il était alors intéressant d'étendre les observations précédentes aux amines du cobalt, du cuivre, de l'argent; ces recherches ont été faites sous la direction de M. le P^r Job qui a préparé des complexes particulièrement solubles (une grande solubilité était indispensable pour cette étude).

Parmi les cobaltamines nous avons étudié :



Pour toutes ces amines la bande (NH) a disparu ou est extrêmement faible; c'est ce que montre la figure 4 qui met une solution de Cl³ [Co (NH³)⁵H²O], contenant 63 g d'ammoniac pour 1 000 cm³, en parallèle avec une solution aqueuse d'ammoniac contenant 67 g d'ammoniac pour 1 000 cm³.

De même les cupriamines Cl²[Cu(NH³)⁴] (sol. aq. 50 pour 100) et SO⁴[Cu(NH³)⁴] (sol. aq. 15 pour 100), qui constituent des complexes imparfaits peu dissociés en solution aqueuse, ne montrent pas la bande (NH),

Par contre dans le mélange de nitrate d'argent et

d'ammoniaque la bande (NH) persiste, ce qui confirme la fragilité du complexe dont on admet parfois la formation.

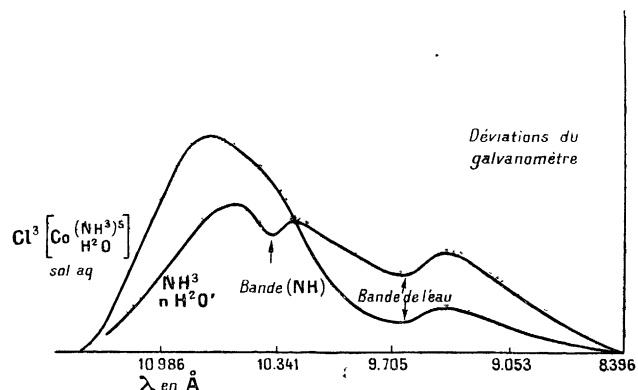


Fig. 4. — Spectres de $\text{Cl}^3 [\text{Co} (\text{NH}^3)_5 \text{H}^2\text{O}]$ et de $\text{NH}^3, n \text{H}^2\text{O}$.

5. **Conséquences de ces observations.** — Etant donné l'accord entre les résultats expérimentaux, obtenu tant pour les dérivés organiques que minéraux, nous sommes en droit de conclure ce qui suit : La bande caractéristique des vibrations azote-hydrogène existe pour NH^3 et pour les composés renfermant les groupements NH^2 ou NH ; elle disparaît dans tous les cas où l'azote est tétracoordonné : sels d'ammonium, chlorhydrates organiques, amines complexes parfaites ou voisines de l'état parfait.

Il convient de souligner ce résultat à propos des calculs, basés sur la mécanique classique, qui fournissent les fréquences d'oscillation d'un atome H par rapport à un atome N; ces calculs, qui donnent des résultats assez satisfaisants pour $\text{NH}^3, \text{NH}^2, \text{NH}$, ne sont pas valables pour $(\text{NH}^4)^+$ ou pour tout autre composé dans lequel l'azote n'est plus lié seulement par des covalences. Il faut sans doute tenir compte de la structure électronique de l'ion et par suite introduire des forces supplémentaires d'interaction entre atomes.

6. **Phénomène de dissimulation dans l'effet Raman.** — Il convient de rapprocher des observations précédentes les résultats obtenus par M^{me} Ramart-Lucas⁽¹⁾ pour les spectres d'absorption dans l'ultraviolet: le spectre du chlorhydrate d'aniline est entièrement différent de celui de l'aniline.

Il était également intéressant d'étudier les spectres Raman de composés tri et tétracoordonnés de l'azote : en effet, la bande observée à $1,04 \mu$ est le deuxième harmonique de la fréquence fondamentale de 3μ , correspondant, dans l'effet Raman, aux fréquences voisines de 3300 cm^{-1} . Nous avons donc comparé les spectres Raman des solutions aqueuses suivantes :

- 1° Solutions d'ammoniac et de chlorure d'ammonium correspondant chacune à $10\frac{1}{2}$ g de NH^3 par litre;
- 2° Solution d'hydrazine (introduite sous forme d'hy-

drate) et de chlorhydrate d'hydrazine contenant chacune 8 pour 100 de $\text{H}^2\text{N}.\text{NH}^2$;

3° Solutions d'hydroxylamine et de chlorhydrate d'hydroxylamine contenant chacune 8 pour 100 de $\text{H}^2\text{N} \text{OH}$.

Les plaques « Superfulgur » ont été utilisées avec les temps de pose suivante : $\text{NH}^3, n \text{H}^2\text{O}$ et NH^4Cl 24 h; $\text{H}^2\text{N}.\text{NH}^2$ 16, 24 et 51 h; $\text{ClNH}^2.\text{NH}^3\text{Cl}$ 48 et 102 h; NH^2OH et NH^3OHCl 24 h. Les résultats exposés ci-après correspondant à l'excitation par la raie 4047 Å du mercure; les résultats obtenus avec la raie excitatrice 3650 Å, bien que moins nets, sont en bon accord avec les précédents.

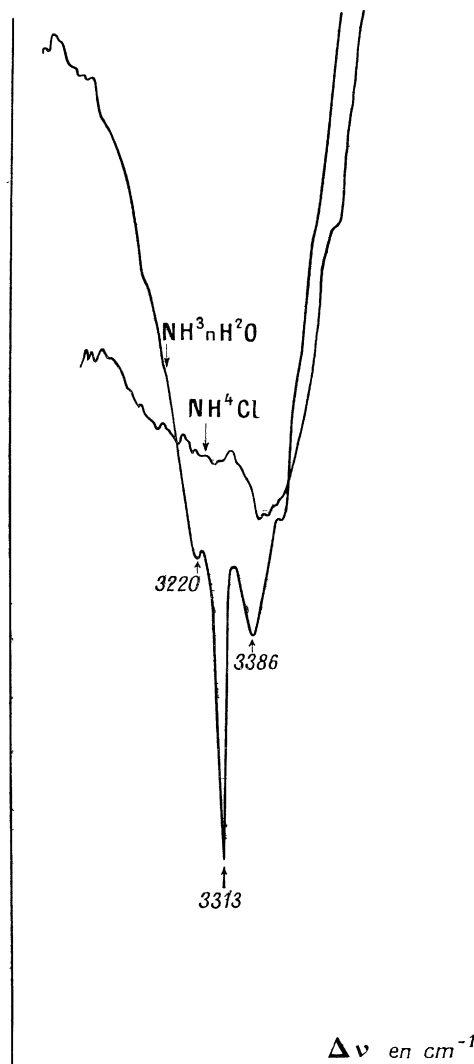


Fig. 5.

Comme le montrent les enregistrements au microphotomètre de Lambert et Chalonge (fig. 5 et 6), les raies de l'ammoniac et de l'hydrazine, que nous avons observées respectivement à 3220, 3313, 3386 cm^{-1}

(1) M^{me} RAMART-LUCAS P. *Traité de chimie organique* (Grignard) Masson, Paris, 1934, 41, p. 160.

et 3 301, 3 367 cm^{-1} ⁽¹⁾, n'existent pas pour les chlorhydrates correspondants; et il en est de même pour l'hydroxylamine (raie observée à 3.258 cm^{-1}) et le chlorhydrate d'hydroxylamine.

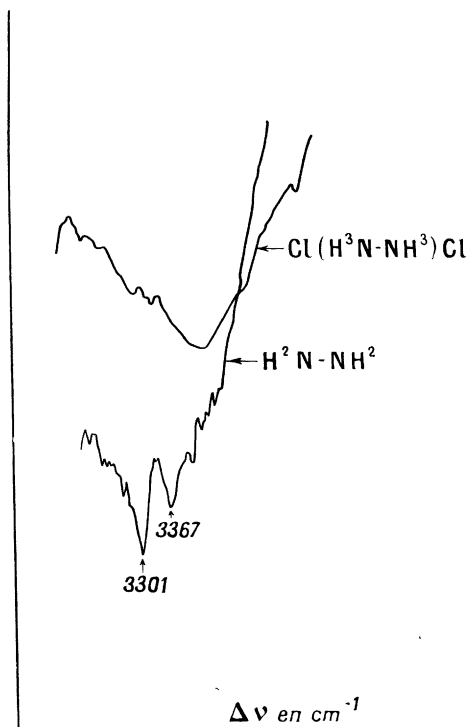


Fig. 6.

Comme les bandes infrarouges de 1,04 μ , les raies Raman caractéristiques de l'oscillation azote-hydrogène disparaissent quand l'azote passe de la coordinence 3 à la coordinence 4.

Si les deux autres comparaisons ne paraissent pas avoir été faites antérieurement, le cas de l'ammoniac a déjà été discuté, sans qu'il soit toutefois question du phénomène de dissimulation. Bien au contraire I. R. et C. S. Rao ⁽²⁾ ont indiqué l'existence de raies caractéristiques de NH_4^+ dans NH_4Cl , à 3 460 et 3 248 cm^{-1} ; mais les clichés et enregistrements microphotométriques, reproduits dans leur article, ne semblent pas très probants: on peut se demander s'il ne s'agit pas tout simplement de la bande de l'eau située vers 3 200 cm^{-1} ⁽³⁾, bande que nous avons effectivement

⁽¹⁾ Nous avons observé un déplacement des raies Raman de l'hydrazine vers les fréquences élevées quand la dilution augmente: pour la solution concentrée à 100 pour 100 d'hydrate, on note 3 242 3 277. 3 337 cm^{-1} et pour la solution aqueuse à 8 pour 100, 3 301: 3 367. Ce phénomène existe également pour l'ammoniaque. Les mêmes observations ont été faites, dans le proche infrarouge, pour les solutions aqueuses d'ammoniac, d'urée, de formamide et doivent vraisemblablement être liées à une destruction des associations moléculaires.

⁽²⁾ RAO I. R. et RAO C. S. Z. Physik., 1934, 88, 127.

⁽³⁾ MAGAT. J. Physique, 1935, 6, 179.

observée ⁽¹⁾. Une coïncidence fortuite veut que la bande correspondant aux oscillations azote-hydrogène et l'une des bandes de l'eau se trouvent dans la même région spectrale. En tout cas, les enregistrements des figures 5 et 6 montrent l'intensité considérable des raies azote-hydrogène vers 3 300 cm^{-1} pour NH_3 , $n\text{H}_2\text{O}$, alors que l'inflexion, située vers 3 200 cm^{-1} pour les solutions aqueuses de NH_4Cl , est très faible. L'existence du phénomène de dissimulation dans l'effet Raman ne fait donc aucun doute pour les solutions aqueuses étudiées; toutefois, il peut en être différemment à l'état cristallin.

Nous tenons à remercier M^{me} Ramart-Lucas, professeur à la Sorbonne, qui a eu l'extrême obligeance de nous autoriser à utiliser le spectrographe Raman de son laboratoire et qui nous a donné de précieux conseils.

III. Application des phénomènes de dissimulation dans l'infrarouge.

Nous admettrons maintenant comme règle générale que, pour tout composé où l'azote est tétracoordonné, la bande (NH) a disparu. Par suite, l'apparition ou l'absence de cette bande pourront renseigner le chimiste sur la structure des molécules dont la formule est encore discutée. Nous en verrons deux exemples typiques: les solutions aqueuses d'ammoniac et les composés amphotères.

1. Solutions aqueuses d'ammoniac — On représente souvent la molécule d'ammoniac en solution aqueuse par la formule $(\text{NH}_4^+)\text{OH}$. Mais cette formule a été critiquée par divers auteurs ⁽²⁾ qui se basent notamment sur l'étude des tensions de vapeur et proposent d'écrire NH_3 , $n\text{H}_2\text{O}$. L'infrarouge fournit un excellent critère pour départager les avis: si les solutions ammoniacales étaient composées uniquement de molécules $(\text{NH}_4^+)\text{OH}$, la bande (NH) ne devrait pas exister; or on a vu (p. 32) que cette bande est, au contraire, particulièrement intense, ce qui semble un argument crucial en faveur de la formule NH_3 , $n\text{H}_2\text{O}$, tout au moins pour la majorité des molécules. Il est possible qu'une faible proportion d'entre elles affecte la forme $(\text{NH}_4^+)\text{OH}$, mais ce ne peut en tout cas être la totalité.

2. Amphotères. — Au point isoélectrique, diverses méthodes physico-chimiques paraissent indiquer une double ionisation des composés présentant à la fois une fonction basique et une fonction acide fortes; tels sont par exemple les amino-acides de la série grasse ⁽³⁾. Aussi M. le Professeur Urbain nous a-t-il conseillé d'appliquer la spectrométrie infrarouge à l'étude des composés amphotères: glycolle, taurine...

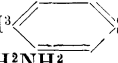
Le glycolle (que l'on formule généralement $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$) ne présente pas la bande (NH) en solution

⁽¹⁾ On sait que cette bande est particulièrement intense pour les solutions aqueuses d'électrolytes.

⁽²⁾ PASCAL P. Traité de chimie minérale, t. 3, p. 94 (Masson).

⁽³⁾ RUMPF P. La théorie de l'ion amphotère (Hermann, Paris, sous presse).

TABLEAU III.

NH ³ liquéfié	λ en Å ν en cm ⁻¹	10451 (I)	10198 (i)	10091 (i)	9946 (i)			
		9568	9806	9910	10054			
NH ³ dissous 20 %	λ ν	10393 (I)	10093 (i)	10010 (I)	9874 (i)			
		9622	9908	9990	10128			
C ⁶ H ⁵ NH ²	λ ν	10292 (I)	10003 (i)					
		9717	9997					
(C ² H ⁵) ² NH	λ ν	10760 (I)	10553 (I)					
		9293	9476					
NH ² OH 18 %	λ ν	10655 (I)						
		9385						
NH ² CH ² COONa	λ ν	10439(m)						
		9579						
NH ² (CH ²) ² SO ³ Li	λ ν	10426(m)						
		9591						
CH ³  SO ² NHNa	λ ν	10497(m)						
		9526						
NH ² NH ² sol. aq. 50 %.	λ ν	10607 (I)	10497 (I)	10276 (f)	10142 (f)	NH ² [NH ³ Cl]	10595(?) 9438	10500 (I) 9424
		9428	9526	9731	9860			
NH ² (CH ²) ² NH ²	λ ν	10177 (I)	10125 (f)					
		9545	9876					
C ⁶ H ⁵ NHNH ²	λ ν	10802 (I)	10569 (f)	10452 (i)	10258 (i)			
		9258	9462	9567	9748			
NH ² CONH ² 60 %	λ ν	10081 (I)	9848 (?)					
		9920	10154					
NH ² CONH ² 25 %	λ ν	10011(m)						
		9989						
HCONH ²	λ ν	10193 (I)						
		9811						
HCONH ² en sol. dans HCOOH	λ ν	10186 (I)						
		9818						
HCONH ² en sol. aq.	λ ν	10113 (I)						
		9888						
CH ³ CONH ² en sol. aq.	λ ν	10050 (I)						
		9950						

Nota. — I = Intense; i = inflexion; f = faible; m = moyenne; ? = douteuse.

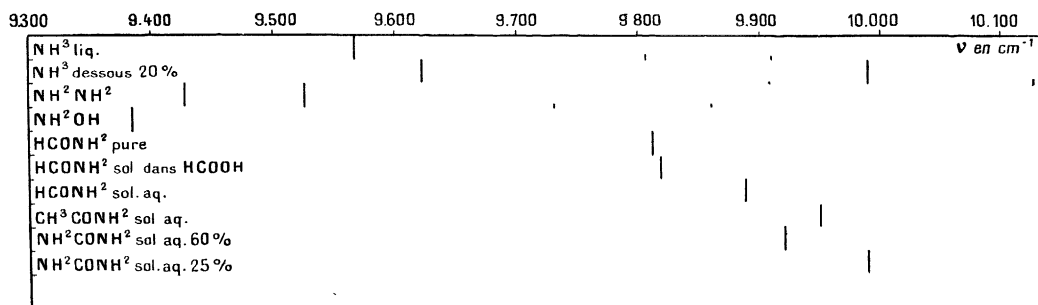


Fig. 7.

aqueuse (20 pour 100) alors que le glycocollate de sodium à la même concentration montre une bande à 10439 Å, particulièrement nette⁽¹⁾. Il convient donc de réserver à ce dernier composé la formule NH²CH²COO⁻Na⁺ et au glyocolle en solution neutre H³N⁺CH²COO⁻.

Il en est de même pour la taurine dont la formule généralement admise est NH²CH²CH²SO³H et qui ne montre cependant pas la bande (NH) (solution aqueuse saturée); par contre, cette bande apparaît par introduction d'une base (lithine) dans la solution. Nous écrivons le sel de lithium NH²CH²CH²SO³⁻Li⁺ et la taurine NH³⁺CH²CH²SO³⁻.

(1) M^{me} FREYMAN M. et RUMPF P. C. R., 1933, 201, 606.

Ces résultats sont en bon accord avec d'autres mesures physico-chimiques récentes : études des spectres ultraviolets, de l'effet de sel, étude critique des diverses constantes de dissociation.

IV. Effet des substitutions sur la bande (NH) ; amines et amides.

Outre les amines citées p. 31 et 32, nous avons étudié d'autres composés renfermant le groupement NH^2 , mais au voisinage du groupement CO : la formamide, l'acétamide et l'urée. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau III et la figure 7.

On remarquera le *déplacement important, vers les fréquences élevées, produit par la présence du groupement CO* : la composante intense, comprise entre 10 300 et 10 500 Å environ pour les amines, s'observe pour les amides et l'urée entre 10 000 et 10 200 Å environ. Par contre, *le groupement oxyhydrile produit (pour NH^2OH) un déplacement vers les basses fréquences.*

Or un effet semblable a déjà été observé par l'un de nous ⁽¹⁾ pour les *bandes désignées par (CH=)* du benzène : si l'on remplace sur le noyau benzénique, un hydrogène par I, Br, Cl, CHO, NO^2 ou CH^2 , C^2H^2 , NH^2 , on observe un déplacement de la bande (CH=) vers les fréquences élevées ou basses.

Dans les deux cas (bandes (CH=) ou (NH)), il est vraisemblable qu'il y a là, non pas un effet de masse comme le pensaient certains auteurs ⁽²⁾, mais *une influence du caractère électronégatif ou électropositif du radical substituant* : on a d'ailleurs montré, pour la bande (CH=), que le moment électrique des molécules est lié aux déplacements des bandes infrarouges. Cette

⁽¹⁾ FREYMAN R. *Ann. de Phys.*, 1933, 20, 57. FREYMAN R. et NAHERNIAC A. *J. Phys.*, 1934, 5, 79.

⁽²⁾ BARNES et FULWEILER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2034.

interprétation a été également donnée par Kohlrausch pour expliquer les déplacements observés, dans le spectre Raman, pour le groupement CO, par substitution de divers radicaux. PEYCHÈS est, lui aussi, arrivé récemment à une conclusion semblable ⁽¹⁾.

Remarque. — Alors que, pour les *amines primaires*, la bande (NH) se trouve en moyenne entre 10 300 et 10 600 Å, les groupements aminés secondaires de $(\text{C}^2\text{H}^2)^2\text{NH}$ et $\text{NH}^2 \text{NHC}^6\text{H}^5$ présentent cette bande vers 10 800 Å.

V. Conclusions.

Deux points essentiels ressortent de cette étude :

1° Le phénomène de dissimulation dont l'existence semble générale pour tous les composés où l'azote est tétracoordonné. Cet effet paraît appelé à fournir d'utiles renseignements aux chimistes, surtout si on lui adjoint l'étude des spectres infrarouges de plus grande longueur d'onde (notamment celle de la bande fondamentale de 3μ) et l'étude des spectres Raman ;

2° L'effet de déplacement vers les fréquences élevées ou basses qui semble lié à la polarité des radicaux influençant l'oscillation (NH).

Nous poursuivons actuellement cette étude des dérivés de l'azote.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici notre reconnaissance à MM. les professeurs Cotton, Urbain et Job, pour les facilités de travail et les précieux conseils qu'ils nous ont prodigués. Nous remercions aussi M. J. Lecomte de ses avis éclairés et le Conseil de la Caisse Nationale des Sciences qui a bien voulu accorder à deux d'entre nous des bourses de recherches.

⁽¹⁾ PEYCHÈS. *Rulletn de la Société Chimique* (sous presse).