

Étude quantitative de l'hydrolyse des niobates de potassium (*)

par

Bernard SPINNER,

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale associé au CNRS (Professeur R. Rohmer),
Faculté des Sciences de Strasbourg, 2, rue Blaise-Pascal (**).

INTRODUCTION

La Chimie des sels alcalins, des anions de vanadium, niobium et tantale pentavalent, de molybdène et tungstène hexavalent est complexe. Des études systématiques ont permis de déceler l'existence de nombreux sels pour lesquels le rapport acide/base n'est pas simple.

Longtemps, on s'est contenté de les dénommer par leurs formules analytiques : l'étude des structures des solides par des techniques modernes comme la diffraction des RX ne peut pas encore aboutir à la formule exacte à cause du grand nombre d'atomes et de molécules d'eau d'hydratation dans la maille.

Des formules nouvelles ont pu leur être attribuées grâce à la détermination des structures des ions en solution.

L'étude des solutions n'a été entreprise que dans le cas des vanadates, des molybdates et des tungstates; aucune étude quantitative complète n'a été effectuée sur les niobates et les tantalates.

Des sels de formule M_3NbO_4 et M_3TaO_4 se forment en milieu très alcalin. En acidifiant les solutions de ces sels, il est logique de s'attendre à un processus semblable à celui de l'acidification de l'orthophosphate M_3PO_4 , c'est-à-dire formation d'ions acides monocondensés; mais il se forme au

(*) Article principal recouvrant en partie une thèse de doctorat ès sciences physiques présentée le 2 juillet 1968 à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

(**) Adresse actuelle : Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Alger, 2, rue Mourad-Didouche.

contraire des polyniobates et tantalates de condensation élevée, encore mal connus.

Le but de ce travail est de déterminer la constitution exacte des solutions niobiques c'est-à-dire la nature et la proportion des espèces ioniques présentes; il sera alors possible d'attribuer des formules définitives à tous les niobates et tantalates, en particulier à trois sels dont l'existence était soit entrevue, soit inconnue.

Nous débutons au chapitre I par l'étude de l'hydrolyse des niobates par potentiométrie. Elle sera effectuée en milieu sel de fond de concentration différente, à partir de tous les niobates solides connus.

Au chapitre II, nous essayons d'analyser les solutions homogènes en milieu plus acide que précédemment.

Enfin, au chapitre III, nous cherchons la relation qui existe entre la stœchiométrie de certains niobates solides et les ions mis en évidence dans leurs solutions, ce qui permettra d'attribuer des formules valables à trois sels de potassium mal connus.

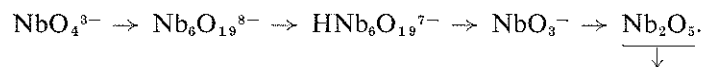
CHAPITRE I

ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DES NIOBATES CONNUS PAR POTENTIOMÉTRIE EN PRÉSENCE DE KCl

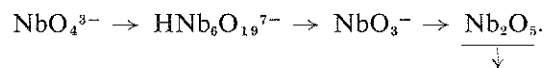
L'hydrolyse des niobates alcalins est difficile à étudier; voici quelques-uns des problèmes qu'elle soulève : préparation des sels à l'état pur et solubilité faible, domaine de mesure limité à cause des risques de précipitation par addition des réactifs, enfin, difficulté de mesure des pH les plus élevés.

Dartiguenave, Rohmer et leurs collaborateurs [1] ont publié « une étude de l'hydrolyse des niobates alcalins » en milieu exempt de sel de fond, en vue de leur double décomposition avec d'autres sels [2]. Avant ce travail, aucun accord n'avait été réalisé au sujet des courbes potentiométriques expérimentales et de leurs interprétations.

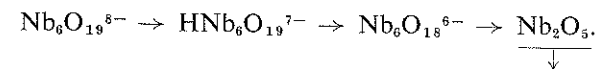
En effet, Britton et Robinson [3] proposent la *formation successive* des ions :



Sue [4] par contre conclut au mécanisme suivant :



Jander et Ertel [5] concluent d'une façon presque identique à celle de Britton et Robinson [3] :



Enfin Neumann [6], le premier, suggère l'idée de l'existence simultanée des trois ions niobiques :



Dans une étude quantitative, il calcule les constantes de stabilité apparente de ces ions en milieu KCl 3 M; son domaine de mesure se limite aux $pH \geq 10,7$ car en dessous de cette valeur, il observe la précipitation d'hémipentaoxyde niobique. De plus, il signale qu'à $pH > 12$, les courbes de titrage par addition de base ne se superposent pas aux courbes « retour » par addition d'acide.

Dartiguenave et coll. [1] retrouvent la présence simultanée des trois isopolyanions; ils étudient une courbe conductométrique ne présentant pas les inflexions qui caractériseraient la formation successive de ces ions. Et pour expliquer l'hydrolyse des solutions de $K_6H_2Nb_6O_{19}$, 11 H_2O (sel 6/6), ils proposent l'existence d'un ion supplémentaire plus acide qu'ils formulent $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$.

Toutes les mesures effectuées avant nous ont été entreprises dans un domaine restreint : dès que le pH est inférieur aux valeurs limites correspondant à la solubilisation du sel 6/6, l'addition d'acide provoque, d'après tous les auteurs, des louches ou des précipités. Britton et Robinson [3], Sue [4], Jander et Ertel [5], Neumann [6], Peirce et Yntema [7] avaient conclu à la précipitation de Nb_2O_5 . Les premiers, Dartiguenave et coll. [1] suggèrent la formation de colloïdes correspondant à des ions très acides.

Notre premier but fut d'élargir le domaine de mesure en milieu homogène par une méthode nouvelle qui permet l'addition du réactif, en particulier acide, sans formation de louche. Puis, nous avons repris l'étude des isopolyanions connus : afin de déterminer la structure exacte des ions en solution, il était indispensable de partir de sels d'une pureté soigneusement vérifiée et de mesures d'une précision améliorée. Dans une première partie, nous soulignerons donc l'importance de la cellule de mesure, l'influence des solutions niobiques sur les électrodes de verre, les conditions de réversibilité des équilibres, la diversité des ions formés suivant la vitesse des réactions, facteurs essentiels dont l'importance primordiale n'a pas été soulignée par les auteurs précédents.

1. Partie expérimentale.

1.1. ÉLECTRODES ET CELLULE DE MESURE

Notre but est de déterminer la structure des isopolyanions niobiques à partir des seules mesures potentiométriques. Les mesures sont faites dans une cellule thermostatée à $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$, dans laquelle plongent l'électrode de mesure et l'électrode de référence. Un courant très lent d'azote rectifié barbote dans les solutions de 100 ml avant et pendant les mesures. Toutes les mesures ont été effectuées soit en l'absence de sel de fond, soit en présence de KCl, zM; les valeurs de z choisies sont 3; 2; 1; 0,5; 0,1 et les limites de ce domaine nous ont été imposées par les solubilités et les concentrations relatives des niobates et du sel de fond.

Les mesures ont été exécutées avec des électrodes de verre ou avec le pont de mesure suivant :

— Pt, H_2 (1 atm)/solution/KCl zM/KCl zM saturé d'AgCl/AgCl-Ag $^+$.

Électrodes de verre

Ce sont des électrodes spéciales pour milieu alcalin concentré (Tacusse TB/A), associées à un pH-mètre Tacussel. Les premières mesures nous conduisaient à des résultats non reproductibles, et la dispersion s'accroissait avec l'utilisation prolongée de l'électrode. Pressentant la formation d'un complexe entre les niobates et l'électrode, nous avons appliqué à celle-ci le traitement suivant : action rapide d'une solution de HF à 5 % suivie de plusieurs rinçages à l'eau. Ce complexe siliconiobique est probablement analogue à ceux formés par les molybdates, tungstates et vanadates signalés très récemment par Goldstein et Schwing [8].

Électrode de référence Ag-AgCl

Préparée suivant les indications de Brown [9], cette électrode doit être vérifiée très souvent [10]. Nous l'avons entourée d'un double manchon : le premier est rempli d'une solution de KCl, zM saturée de AgCl qu'il faut renouveler fréquemment [11, 12]. Nous avons ajouté un deuxième manchon rempli de KCl, zM et entourant le premier car nous avons observé une diffusion de la solution précédente vers la solution niobique.

Électrode platine- H_2

Elle a été construite suivant les indications de Schwing [13, p. 13], en utilisant H_2 purifié [13, p. 18], à la pression de 1 atm.

Potentiels de jonction

Les potentiels E_j [14] sont importants à haute alcalinité et à faible concentration de sel de fond. Nous en avons tenu compte dans nos mesures [14, p. 98].

1.2. PRÉPARATION DES SELS

Le chlorure de potassium utilisé comme sel de fond a été recristallisé et séché [13, p. 68]; sa neutralité est contrôlée suivant la méthode préconisée par Schorch [15].

Les trois hexaniobates (8/6, 7/6 et 6/6) utilisés ont été préparés suivant les indications de Guerschais [16] et contrôlées par des analyses chimiques mises au point au laboratoire [17, 1]. Cependant, nous les avons constamment obtenus après plusieurs recristallisations à l'état pratiquement pur car l'écart entre le rapport molaire $\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ théorique et le rapport trouvé ne dépasse pas 0,3 %.

2. Mise en évidence de la cinétique des solutions niobiques.

Pour être valables, la détermination de la structure des anions niobiques et le calcul des constantes de stabilité exigent que les solutions soient réellement à l'équilibre après addition du réactif et que leur état ne dépende que de leur composition élémentaire et non de leur mode de préparation.

Nous avons vérifié que, lorsqu'on ajoute à des solutions du sel 8/6 les quantités théoriques d'acide correspondant à la neutralisation d'1 ou 2 H^+ par atome de niobium, les pH sont bien identiques aux pH des solutions de même concentration en Nb réalisées avec les sels 7/6 et 6/6.

Nous avons, pour la première fois, étudié des solutions de concentration en Nb comprises entre 0,02 et 0,0025 N. De plus, contrairement aux études précédentes, les expériences ont été réalisées dans plusieurs milieux de forces ioniques différentes, la concentration de KCl restant fixée à une des valeurs citées plus haut, comprises entre 0 et 3 M. Nous avons observé, dans ces conditions, des équilibres rapides avec des solutions qui restent parfaitement homogènes.

On sait, par contre, qu'une addition d'acide dans les solutions du sel 6/6 ou dans la solution 8/6 + 2 H^+ provoque la formation de suspensions. Les auteurs observaient aussi qu'elles ne disparaissent pas, même si l'introduction de l'acide se fait avec une microburette qui plonge dans la solution et permet un débit très lent (0,3 à 0,15 ml/h).

Nous avons pu conserver des solutions homogènes et, donc, y effectuer des mesures précises, à la double condition d'ajouter le réactif par petites fractions (0,01 H^+/Nb) et d'attendre parfois pendant 20 heures la stabilisation du pH avant une addition ultérieure.

Cette technique nous a conduit à des courbes expérimentales nouvelles. La figure 1 permet de comparer deux courbes de neutralisation du sel 8/6 en milieu exempt de sel de fond : l'une (n° 1) correspondant aux travaux antérieurs (1,3, 4,5), l'autre (n° 2) déduite de nos mesures. Elles commencent à se différencier à partir de l'abscisse 0,33, valeur qui correspond à la solubilisation du niobate 6/6 (en abscisse : la conc. ionique $H^+/1. Nb$ de l'acide ajouté).

Aucun auteur n'avait tenté de retrouver les mêmes pH basiques par addition de potasse (courbe « retour »). Nous avons effectué cette addition : elle ne trouble pas les solutions; les équilibres ne sont pas instantanés et la vitesse de réaction croît avec le pH et la concentration du sel de fond. A partir des pH les plus élevés de la courbe « retour », l'addition d'acide conduit

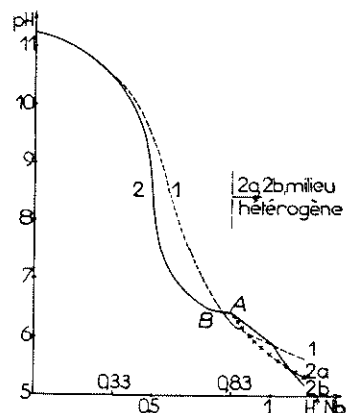


Fig. 1

Fig. 1. — Neutralisation du niobate 8/6.
Concentration 0,01 N; milieu exempt de sel de fond.

Courbe n° 1 : mesures effectuées sans précautions spéciales.
Courbe n° 2 : nouvelles mesures en tenant compte de nos observations.
Courbe n° 2 a : milieu hétérogène sans attente de l'équilibre.
Courbe n° 2 b : milieu hétérogène avec attente de l'équilibre.

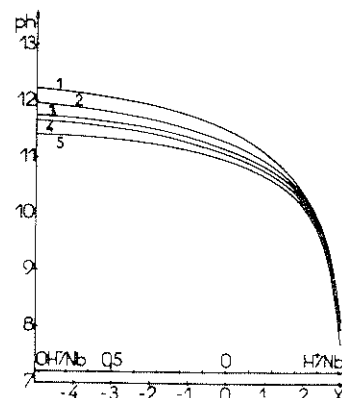


Fig. 2

Fig. 2. — Réseau de courbes potentiométriques
obtenues par addition d'acide ou de base au niobate 8/6 (milieu KCl 1 M).

Courbes n° 1 : $V = 300$; n° 2 : $V = 600$; n° 3 : $V = 900$; n° 4 : $V = 1\ 200$; n° 5 : $V = 1\ 800$.

à des équilibres instantanés jusqu'au pH d'une solution de même concentration de sel 6/6.

Cet ensemble d'observations nous a conduit à adopter une méthode de travail originale dont voici l'essentiel :

- addition de réactif en discontinu par fractions de 0,01 H^+ ou OH^- par Nb avec contrôle de l'équilibre;
- utilisation exclusive de solutions parfaitement limpides.

3. Résultats concernant le sel 8/6.

3.1. RÉSEAU DE COURBES POTENTIOMÉTRIQUES EN MILIEU KCl 1M

Les courbes sont obtenues par addition d'acide ou de base à des solutions du sel 8/6 dont les concentrations en Nb sont : 0,02 N; 0,01; 0,0066; 0,005; 0,0033.

Elles sont représentées figure 2 : en ordonnées, les valeurs des ph (ph est le cologarithme de la concentration des H^+ en présence d'un sel de fond); les abscisses comportent 2 échelles dont l'origine commune O correspond à la composition du sel 8/6. La première échelle est graduée en ions H^+ et OH^- par atome de Nb; la seconde (x) correspond aux valeurs de H^+ ($+x$) et OH^- ($-x$) par molécule de sel hexacondensé. V représente le volume de solution renfermant 6 atomes gramme de niobium.

Les courbes potentiométriques ne présentent aucun point d'inflexion dans le domaine d'existence des isopolyanions. Cette observation indique la présence simultanée et non la formation successive des ions qui peuvent exister.

3.2. DÉTERMINATION DE L'HEXACONDENSATION

Dans la formation de composés de coordination, un certain nombre de coordinats B se fixent autour du centre coordinateur A . Nous désignons par B et A leurs concentrations analytiques obtenues par dosages ou synthèses chimiques, a et b les concentrations réelles liées à la formation des complexes dans le mélange du centre coordinateur et du coordinat.

Sillen [20, 26] introduit la quantité $Z = \frac{B - b}{A}$ représentant le nombre moyen d'atomes de B liés à A .

Dans notre étude, nous appliquons cette fonction Z aux ions hydroxyles comme coordinats du niobium dans Nb_2O_5 ; Z représentera alors la charge

moyenne par atome de Nb de tous les isopolyanions présents dans la solution.

Par exemple, nous avons mesuré le pH d'une solution de sel 8/6 de concentration $c_0 = 0,01$ N; il est de 11,27 ($poh = 2,73$). A une solution de concentration c_0 en Nb_2O_5 , il aurait fallu additionner $1,33 c_0$ moles de OH^- pour neutraliser le sel 8/6. L'excès d'ions hydroxyles est déterminé par la mesure du ph ou poh : il vaut $1,87 \cdot 10^{-3}$. Donc

$$Z = \frac{1,33 \cdot 10^{-2} - 1,87 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 1,146$$

Nous avons représenté figure 3 les valeurs calculées de Z aux diverses concentrations indiquées de Nb en fonction de poh . Nous constatons que les points expérimentaux tirés des différentes valeurs de V se placent sur une courbe unique : ceci implique l'existence d'un seul degré de condensation.

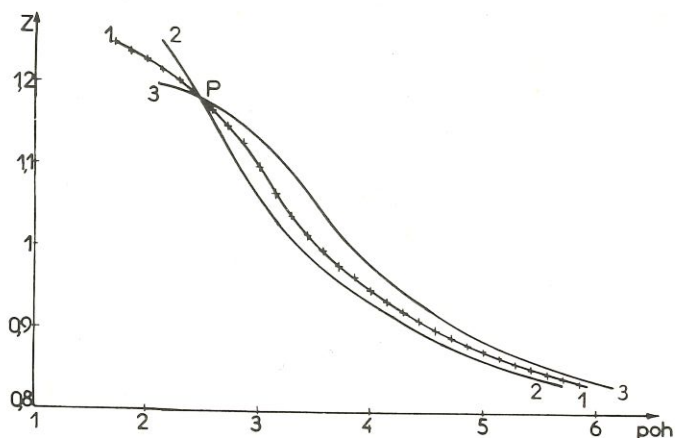


Fig. 3. — Variations de Z avec poh (milieu KCl 1 M) : courbe n° 1.

N° 2 : courbe pour la condensation $\gamma = 5$;
N° 3 : courbe pour la condensation $\gamma = 7$.

Nous avons déterminé la courbe théorique $Z = f(poh)$ dans le cas d'une condensation $\gamma = 6$ (courbe n° 1) des isopolyanions niobiques présents avant le point d'équivalence de la courbe potentiométrique (fig. 2) à l'abscisse $0,5 H^+/Nb$ ($x = 3$) : elle coïncide avec la courbe reliant les points expérimentaux de la figure 3.

En reprenant ces calculs, mais en supposant des condensations $\gamma = 5$ et $\gamma = 7$, nous avons déterminé les courbes $Z = f(poh)$ relatives à ces condensations. En faisant passer par un point P de la courbe n° 1 ($\gamma = 6$) les cour-

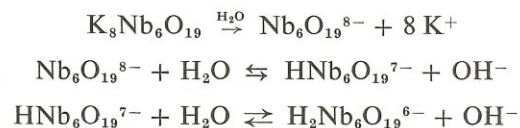
bes n° 2 ($\gamma = 5$) et n° 3 ($\gamma = 7$), nous constatons que les points expérimentaux se placent uniquement sur la courbe n° 1 : il n'y a plus de doute possible quant à la condensation unique $\gamma = 6$ des espèces niobiques dans ce domaine de ph .

Pour les ph élevés, Z est loin d'atteindre la valeur 1,33 qui correspondrait à la présence unique des ions $Nb_6O_{19}^{8-}$. C'est l'indice d'une hydrolyse forte du sel 8/6 en ions moins chargés tels que $HNb_6O_{19}^{7-}$ et $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$.

Puisque le degré de condensation du niobium est unique, les réactions d'équilibre régissant les isopolyanions niobiques seront de la forme conventionnelle :



que l'on peut aussi écrire en suivant l'expérience :



Afin d'expliquer l'hydrolyse des solutions du sel 6/6 (hydrolyse manifestée par les valeurs suivantes : $pH = 10,31$; $V = 600$; $Z = 0,979$; fig. 2 et 3), il faut que soit présent un ion supplémentaire plus acide, et ne correspondant à aucun sel connu.

En effet, la valeur de Z observée, plus petite que 1, entraîne l'existence d'un ion déjà signalé par Dartiguenave dont la charge doit être inférieure à celle de l'ion correspondant au sel 6/6.

Comme nous venons de démontrer l'hexacondensation unique pour ces ph , nous écrivons la réaction maintenant vérifiée :



Pour l'ion $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$, la valeur observée ($Z = 0,83$, fig. 3, courbe 1) coïncide avec la valeur théorique.

Donc seuls ces ions sont présents au ph correspondant ($ph = 7,97$; $V = 600$; fig. 2). On pouvait d'ailleurs le prévoir d'après la forme de la courbe potentiométrique de la figure 1; le point d'inflexion de notre courbe (n° 2) a pour abscisse $0,50 H^+/Nb$, qui correspond à la formation analytique de cet ion (voir aussi fig. 2 : $x = 3$).

3.3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITÉ

Les équilibres des isopolyanions hexacondensés peuvent aussi s'écrire :



où $a_i = \text{H}_i(\text{Nb}_6\text{O}_{19})^{(8-i)-}$ et $b = \text{OH}^-$.

De plus,
$$h_i = \frac{|a_i|}{|a_{i+1}| |b|} \quad \text{et} \quad k_i = h_i 10^{-14}$$

h_i et k_i désignant les constantes de stabilité apparente.

Pour déterminer les valeurs des constantes de stabilité apparente, nous utiliserons l'une des 2 méthodes que J. Bjerrum [23] a mises au point après les travaux de Wegscheider [22], N. Bjerrum [46] et Adams [21]. J. Bjerrum étudie une fonction de formation \bar{n} déterminée en fonction de poh et en déduit les constantes par méthode graphique ou numérique. La fonction \bar{n} n'est autre que la fonction Z mais appliquée, dans notre cas, à la molécule de condensation 6 comme nous venons de le montrer. Donc $\bar{n} = 6Z$.

La fonction de formation débutera à partir de $\bar{n} = 5$ ($Z = 0,83$) relative à l'existence unique des ions $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{3-}$.

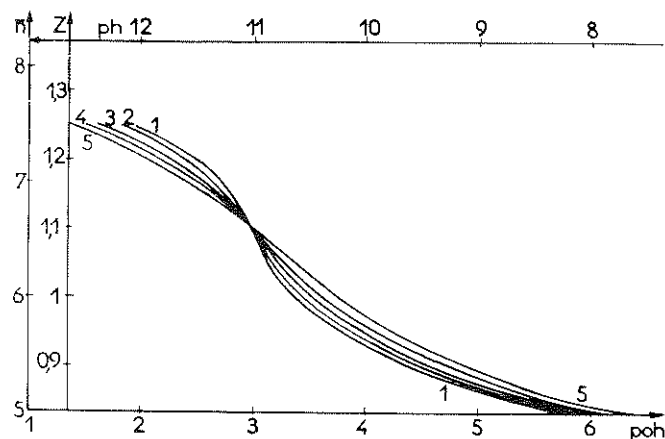


Fig. 4. — Variations de la fonction de formation \bar{n} et de Z avec poh ou ph .
Courbe n° 1 : $z = 0,1$; n° 2 : $z = 0,5$; n° 3 : $z = 1$; n° 4 : $z = 2$; n° 5 : $z = 3$.

La valeur de la pente ($p_0 = -1,226$) mesurée pour $\bar{n} = 6,5$ (fig. 4, courbe 3 qui représente les variations de \bar{n} ou Z en fonction de ph) nous conduit, en utilisant la méthode graphique, aux pk suivants :

$$pk_1 = 10,735 \quad pk_2 = 10,95 \quad pk_3 = 10,165.$$

Mais cette valeur de p_0 correspond précisément au cas étudié par Bjerrum où une très légère variation de pente entraîne une rapide variation des constantes de stabilité. Suivant ses conclusions, nous avons utilisé dans ce cas la méthode numérique.

D'après les valeurs $\bar{n} = n - 1/2$, ($n = 6, 7, 8$), $poh = 4,35; 3,05; 1,65$ (fig. 4, courbe 3), nous avons déterminé après 4 approximations successives les valeurs des constantes de stabilité. On peut négliger les erreurs sur les mesures des concentrations analytiques A et B. L'erreur sur \bar{n} est analogue à l'erreur sur les ph . Celle-ci augmente avec les pk ; en effet, pour $\bar{n} = 5,5$, la lecture est faite à 0,2 %; pour $\bar{n} = 6,5$, à 0,5 %; pour $\bar{n} = 7,5$, à 1 %. Donc :

$$pk_1 = 12,30 \pm 0,1; \quad pk_2 = 10,94 \pm 0,05; \quad pk_3 = 9,71 \pm 0,02.$$

Les courbes 3 de la figure 5 représentent les courbes $\alpha_i = f(poh)$ ou $g(ph)$ à partir de pk_i calculés; α_i représentent les degrés de formation de chaque isopolyanion $[\text{H}_i\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{(8-i)-}$.

3.4. VARIATION DE LA CONCENTRATION DU SEL DE FOND

En utilisant toujours KCl comme sel de fond, mais aux diverses concentrations suivantes : 0,1 M; 0,5 M; 2 M; 3 M, nous avons suivi l'évolution potentiométrique des solutions niobiques pour les cinq dilutions : $V = 300; 600; 900; 1\,200; 1\,800$. La variation de la concentration en KCl ne modifie pas la condensation $\gamma = 6$: pour chaque concentration de sel de fond, toutes les valeurs expérimentales de Z se situent sur une courbe unique. Nous avons représenté figure 4 ces courbes $Z = f(poh)$ aux diverses concentrations de sel de fond.

D'après les courbes de la figure 7 et pour les ph supérieurs à 11,2, le ph croît dans le même sens que la concentration en sel de fond; le phénomène est inversé lorsque le ph est inférieur à 10,8. Les courbes montrent aussi au $ph = 11,03$ une charge moyenne identique pour les isopolyanions, quelle que soit l'activité de la solution.

Toutes ces variations de ph conduisent à penser qu'aux faibles concentrations en KCl les constantes de stabilité apparente pk_i des isopolyanions se rapprocheront, et que, par contre, elles s'écarteront pour les fortes concentrations en sel de fond.

Les courbes de la figure 4 ($\bar{n} = f(poh)$) ont permis de déterminer les constantes soit par approximations successives, soit par la méthode graphique. En voici les résultats :

	z			
pk_i	0,1	0,5	2	3
$pk_1 (\pm 0,1) \dots$	11,98	12,17	12,44	12,60
$pk_2 (\pm 0,05) \dots$	11,01	10,97	10,91	10,86
$pk_3 (\pm 0,02) \dots$	9,94	9,81	9,54	9,39

Ces valeurs ont conduit au calcul et à la représentation des degrés de formation (α_i) de chaque isopolyanion pour différentes concentrations de sel de fond.

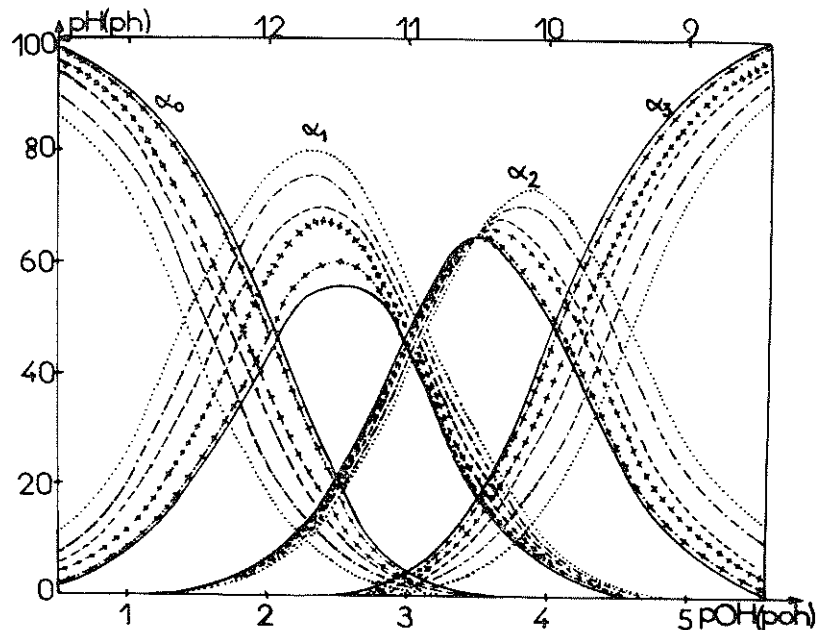


Fig. 5. — Proportion des ions : $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (α_0), $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ (α_1), $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ (α_2), $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$ (α_3) dans des solutions niobiques entre les pH (*ph*) : 13,5 et 8,2 aux diverses concentrations de sel de fond : $z = 0$: courbe 0 (—); $z = 0,1$: courbe 1 (+ + + + +); $z = 0,5$: courbe 2 (+ + + + +); $z = 1$: courbe 3 (— — —); $z = 2$: courbe 4 (— · — · —); $z = 3$: courbe 5 (.....).

L'accroissement de la concentration en sel de fond favorise la présence des ions $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ (courbes α_1 et α_2). Au contraire, elle fait décroître la proportion des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$ (courbes α_0 et α_3).

La valeur du $ph = 10,53$ est remarquable; c'est le point de rencontre de toutes les courbes α_2 : la proportion des ions $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ est constante quelle que soit la concentration du sel de fond.

3.5. EXTRAPOLATION POUR UN MILIEU EXEMPT DE SEL DE FOND

La figure 6 représente les courbes des pk_i en fonction de la concentration en sel de fond (z). Leur extrapolation pour $z = 0$ conduit aux trois valeurs pk_1^0 , pk_2^0 , pk_3^0 .

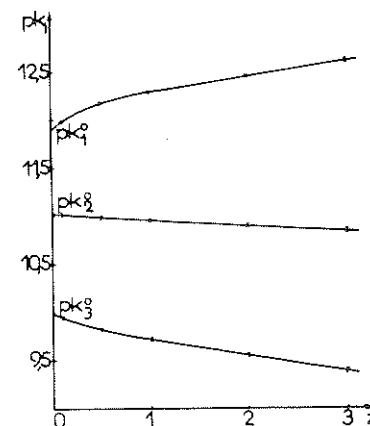


Fig. 6. — Variation des pk_i avec la concentration z en KCl. Extrapolation.

On doit tenir compte non seulement de l'erreur déjà déterminée sur les pk_i en divers milieux KCl, mais aussi de l'erreur nouvelle due à l'extrapolation pour $z = 0$.

Dans ces conditions, nous obtenons les valeurs :

$$pk_1^0 = 11,9$$

$$pk_2^0 = 11,0$$

$$pk_3^0 = 10,0$$

Les courbes n° 0 (fig. 5) qui correspondent à cette extrapolation représentent les degrés de formation pour chaque isopolyanion.

Entre les ph : 12 et 10, les proportions des 4 isopolyanions est encore élevée et une légère variation du pH modifie plus rapidement les proportions des 4 ions.

4. Résultats obtenus à partir des sels 7/6 et 6/6.

Les réseaux de courbes potentiométriques tracés à partir des sels 7/6 et 6/6 sont identiques (aux abscisses près) aux réseaux de courbes du sel 8/6. La solubilisation de ces deux sels s'effectue aux mêmes ph (pH) que ceux observés par addition de 1 ou 2 H^+/Nb ($x = 1$, $x = 2$) à une solution de niobate 8/6; les courbes potentiométriques se superposent à celles du niobate 8/6 à partir de ces deux abscisses.

On retrouve donc les mêmes résultats quel que soit le sel de départ. C'est pourquoi Dartiguenave et coll. [2] dans leur étude de la double décomposition des niobates de potassium n'observaient qu'un seul mécanisme, quel que soit le niobate de départ (8/6, 7/6 ou 6/6).

CHAPITRE II

MISE EN ÉVIDENCE DE QUATRE NOUVEAUX ISOPOLYANIONS NIOBIQUES EN MILIEU ACIDE

Jusqu'à présent, tous les auteurs qui ont étudié l'hydrolyse des niobates en milieu homogène effectuaient les mesures dans un domaine de pH limité.

En milieu hétérogène, deux études ont été entreprises au laboratoire : Lehné et collaborateurs [24-25] ont exploré tout le domaine de pH , mais par cryoscopie en milieu salin; ils concluaient à une augmentation progressive de la condensation en Nb avec l'acidité de la solution. Dartiguenave et collaborateurs [1] ont proposé la présence de colloïdes qui correspondraient à des ions acides et dont « la composition pourrait varier ».

Nous nous sommes proposés d'étendre les mesures entreprises dans le premier chapitre vers des pH plus acides en utilisant la même technique et d'y déterminer le comportement des espèces niobiques présentes.

1. Influence du sel de fond sur les limites d'homogénéité des solutions.

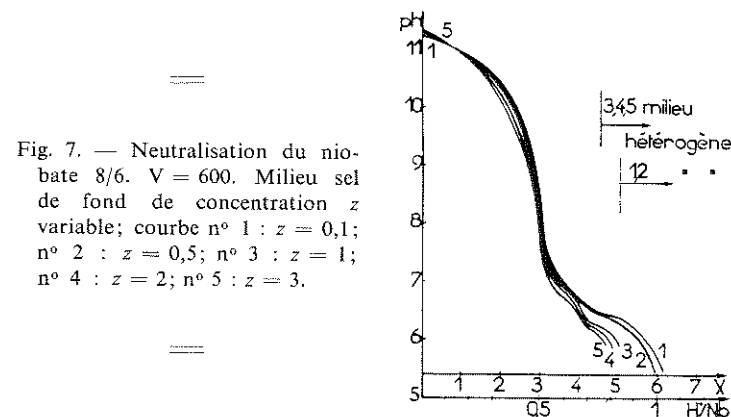
Nous allons étudier un domaine de mesure dans des solutions du sel 8/6 en milieu plus acide : il correspond à l'addition d'acide supérieure au rapport 0,50 H^+/Nb ($x = 3$), c'est-à-dire à des pH (ph) < 8 . Pour des abscisses $x = 3$, nous avons déterminé (chap. I, p. 840) que seuls les ions $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ sont présents en solution quelle que soit la concentration du sel de fond ($0 \leq z \leq 3$; voir les courbes de la figure 5).

Comme précédemment, cette addition d'acide ne donne pas lieu à un équilibre immédiat : la vitesse de réaction est minimum pour un rapport voisin de 0,6 H^+/Nb .

1.1. COURBES POTENTIOMÉTRIQUES POUR $0 \leq z \leq 0,5$

A l'intérieur de ces limites où la concentration en KCl est nulle ou faible, il a été possible de maintenir les solutions homogènes jusqu'à l'abscisse $x = 5$ correspondant au rapport $H^+/Nb = 0,83$. L'addition ultérieure d'acide provoque l'apparition définitive de louche ainsi qu'une chute du pH immédiate et rapide. Ce phénomène se remarque sur la figure 7 (courbes 1 et 2)

et surtout sur la figure 1, courbe 2, point A. La courbe 2a correspond à des mesures de pH immédiates. La courbe 2b est relative à des pH stabilisés : cette différence est due à une évolution, même dans les solutions hétérogènes; cette cinétique explique la stabilisation progressive des pH et, donc, l'évolution des colloïdes.



Avant la formation de louches insolubles, le pH reste pratiquement stable entre les points A et B, surtout en milieu exempt de sel de fond (fig. 1, courbe 2). Ce phénomène s'interprète par la saturation progressive de la solution par des ions se formant à partir de B, et précipitant après addition supplémentaire d'acide à partir de A.

1.2. COURBES POTENTIOMÉTRIQUES POUR $1 \leq z \leq 3$

Dans ce domaine où les forces ioniques des solutions sont plus importantes, on peut effectuer des mesures en milieu homogène jusqu'à l'abscisse $x = 4,5$ (0,75 H^+/Nb). Les accidents de la courbe potentiométrique sont particulièrement marqués lorsque $z = 1$ (fig. 7, courbe 3). Aussi est-ce en milieu KCl 1 M que nous allons étudier la structure des ions existants.

Nous avons effectué des additions de réactif basique immédiatement avant l'apparition des louches et nous avons vérifié que les courbes « retour » se superposent à celles des titrages acides à condition d'attendre assez longtemps pour que les pH (ph) se stabilisent. Ceux-ci sont donc indépendants du mode de préparation des solutions. A « l'aller » (addition d'acide) comme au « retour » (addition de base), la vitesse de réaction passe par un minimum pour la valeur $H^+/Nb = 0,6$.

2. Structure des espèces niobiques présentes.

2.1. COURBES POTENTIOMÉTRIQUES EN MILIEU KCl 1 M

Le tableau A groupe diverses séries de valeurs de ph correspondant à diverses dilutions du niobate 8/6 en fonction de y , expression nouvelle du rapport H^+/Nb ($H^+/Nb = 0,5 + y$) nécessaire pour la détermination de la condensation des espèces niobiques présentes.

TABLEAU A

	V					
y	300	600	900	1 200	1 800	$\frac{\partial ph}{\partial \log c}$
0	8,03	7,90	7,82	7,78	7,70	0,425
0,016	7,58	7,46	7,39	7,34	7,27	0,412
0,033	7,36	7,24	7,17	7,12	7,05	0,398
0,050	7,21	7,10	7,03	6,99	6,92	0,375
0,066	7,14	7,04	6,98	6,94	6,88	0,345
0,083	7,07	6,98	6,91	6,88	6,82	0,315
0,100	7,00	6,92	6,87	6,84	6,79	0,270
0,116	6,95	6,88	6,84	6,81	6,77	0,230
0,133	6,87	6,81	6,77	6,75	6,72	0,188
0,150	6,77	6,73	6,71	6,69	6,67	0,122
0,166	6,60	6,58	6,57	6,57	6,55	—

Pour les valeurs de $y > 0,166$, les ph se placent pratiquement sur une même courbe, quelle que soit la dilution.

La figure 8 (courbe 1) représente ces ph pour $V = 600$; elle montre aussi la relation entre les anciennes abscisses x et H^+/Nb et la nouvelle abscisse y dont l'origine correspond à $x = 3$.

L'abscisse $y = 0,166$ ($x = 4$) (point A) correspond à une rapide variation de ph et indique une neutralisation nette. C'est l'indice de la formation d'ions nouveaux; à première vue, leur formule correspond à $H_4Nb_6O_{19}^{4-}$, étant donné l'addition d'une unité H^+/Nb aux ions $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$.

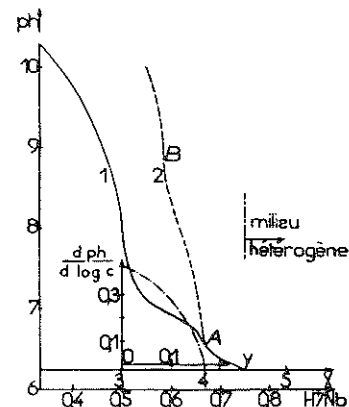
L'addition de base à partir de ce même point $y = 0,166$ suivie de mesures immédiates des ph donne la courbe 2 (fig. 8). Elle présente également un point de neutralisation net pour $y = 0,083$, soit $x = 3,5$ (point B). Il se forme donc pour cette abscisse intermédiaire entre $x = 3$ et $x = 4$ une nouvelle espèce ionique. Elle se dégrade avec le temps et la courbe 2 redonne la courbe 1. L'hexacondensation n'est plus possible pour ces ions. Comme

Fig. 8. — Neutralisation du niobate 8/6 à partir du $ph : 10,30$; $V = 600$; milieu sel de fond KCl 1 M.

Courbe n° 1 : addition d'acide (« aller »).

Courbe n° 2 : addition de base (« retour ») à partir de l'abscisse $x = 4,5$.

Variation de $\frac{dph}{d \log c}$ en fonction de y .



l'abscisse relative à leur formation se situe à $x = 3,5$, on doit penser à une condensation qui soit proche d'un multiple de 6. La méthode de la surface potentiométrique nous permet de préciser le degré de cette condensation.

2.2. DÉTERMINATION DE LA CONDENSATION 12

La méthode de la surface potentiométrique a été mise au point par Lefebvre [30] après les travaux de Byé [28] et Souchay [29]; nous nous contenterons d'en utiliser les résultats.

V représente le volume de la solution en litres, a , le nombre de moles de constituant de départ A (il s'agit dans notre étude des ions $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ présents à $y = 0$ ou $x = 3$).

Pour une température et un coefficient d'activité constants, les équilibres étant réversibles, on peut montrer, à partir de l'équation de Gibbs-Duhem, qu'à une variation de potentiel dpA correspond une variation dN du nombre total N de particules en solution donnée par :

$$adpA + ydph = -0,43 V d\left(\frac{N}{V}\right);$$

cette relation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$pAda + phdy + Nd \log V = d(apA + yph + 0,43 N).$$

Le terme $phdy$ de cette égalité peut se représenter sur une courbe de titrage : son intégrale entre 2 abscisses données est la surface potentiométrique S , c'est-à-dire l'aire comprise entre la courbe de titrage et la portion de l'axe des abscisses dy .

— Les facteurs a et V étant maintenus constants au cours d'un titrage, on a :

$$S = [apA + yph + 0,43 N]_0^y$$

ou

$$S = -a \cdot \log \frac{|A|}{|A_0|} + yph + 0,43 (N - N_0)$$

— une variation de V (dilution) entraîne :

$$d(apA + yph + 0,43 N) = Nd \log V.$$

Pour $y = 0$, $dS = (N - N_0)d \log V$.

$$N - N_0 = \frac{dS}{d \log V} = - \frac{dS}{d \log c} = - \frac{d}{d \log c} \int_0^y ph dy = - \int_0^y \frac{dph}{d \log c} dy$$

Si on appelle surface potentiométrique réduite S_r , la surface S diminuée de yph , on a :

$$S_r = -a \log \frac{|A|}{|A|_0} + 0,43 (N - N_0)$$

ou

$$a \log \frac{|A|_0}{|A|} = S_r + 0,43 (N_0 - N).$$

Dans notre cas, le rapport $\frac{\Delta ph}{\Delta \log c}$ est pratiquement indépendant de c et ne dépend que de y . Nous en avons indiqué des valeurs dans le tableau A.

Donc la mesure de l'aire comprise entre la courbe $\frac{-dph}{d \log c} = f(y)$ et l'axe des abscisses (fig. 8) fournit la valeur de $N - N_0$.

Les valeurs mesurées de S_r et de N_0 sont reproduites dans le tableau B.

TABLEAU B

y	$N_0 - N$	S_r	$\frac{A}{A_0}$	$1 - \frac{A}{A_0}$	n	γ'
0,016	0,0069	0,0034	0,916	0,084	0,007	12,0
0,033	0,0147	0,0080	0,819	0,181	0,015	11,75
0,050	0,022	0,0135	0,727	0,273	0,023	11,87
0,066	0,0265	0,017	0,675	0,325	0,0276	11,71
0,083	0,032	0,022	0,609	0,391	0,0331	11,81
0,100	0,037	0,027	0,553	0,447	0,0375	11,91
0,116	0,0407	0,0323	0,501	0,499	0,0424	11,76
0,133	0,047	0,0395	0,436	0,564	0,0468	12,04
0,150	0,052	0,051	0,361	0,639	0,054	11,84

La relation $\frac{1}{6} \log \frac{|A|_0}{|A|} = S_r + 0,43 (N_0 - N)$ permet de déterminer les valeurs de $\frac{|A|}{|A_0|}$. Ce rapport représente la proportion des ions $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ à l'abscisse y et le nombre de ces particules égale $\frac{1}{6} \frac{A}{A_0}$ pour la même abscisse.

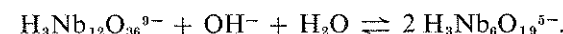
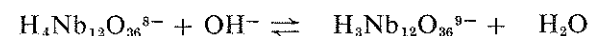
n est le nombre de particules des autres espèces et leur proportion est $1 - \frac{A}{A_0}$. En retranchant le nombre de particules $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ du nombre total N à l'abscisse y , on détermine n .

La dernière colonne du tableau B indique la condensation des nouvelles

espèces, condensation obtenue par le rapport : $\frac{1 - \frac{A}{A_0}}{n}$. La démonstration nous conduit à une condensation 12 pour les nouveaux isopolyanions. Elle concorde avec l'abscisse $x = 3,5$ du point B (fig. 8).

L'addition de 1 ou 0,5 unité H^+/Nb aux solutions $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ conduit à 2 ions de formules $H_8Nb_{12}O_{38}^{8-}$ et $H_7Nb_{12}O_{38}^{9-}$. Deux raisons nous ont conduit à adopter plutôt l'écriture $H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$ et $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$: d'une part, l'étude des perions niobiques [31], d'autre part la découverte d'un niobate solide $K_9H_3Nb_{12}O_{36}$, 28 H_2O correspondant à l'ion $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$ (cf. III, 2).

L'addition d'acide puis de base « en retour » permet d'écrire les trois équilibres :



Les ions $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$ coexistent avec les ions $H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$ d'où ils dérivent par addition de base et avec les ions hexacondensés auxquels ils conduisent en milieu encore plus basique. Le vieillissement des solutions provoque leur dégradation en un mélange des ions précédents.

La constante du deuxième équilibre a été déterminée :

$$\frac{|H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}| |H^+|}{|H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}|} = 1,48 \cdot 10^{-8}.$$

Cette constante et les mesures indiquées au tableau B permettent de déterminer les proportions des trois sortes d'ions. Cependant, l'imprécision sur l'évaluation des aires entre les courbes et les axes nous a fait préférer le procédé suivant.

Nous écrivons les 2 équations qui expriment, l'une la condensation moyenne des ions, l'autre la neutralité des charges :

$$12 [\text{H}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{9-}] + 12 [\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}] + 6 [\text{H}_5\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}] = c$$

$$9 [\text{H}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{9-}] + 8 [\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}] + 5 [\text{H}_5\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}] = cy'$$

y' représente la charge du sel 8/6 moins les équivalents d'acide ajouté.

La résolution du système de ces trois équations donne les proportions des trois ions et permet de représenter leur pourcentage en fonction du ph (fig. 9).

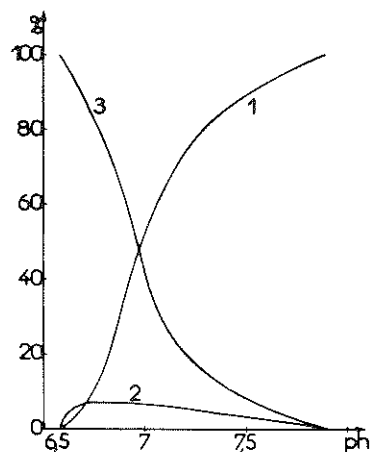
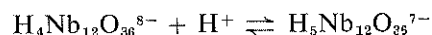


Fig. 9. — Proportion des ion
 $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$ (courbe n° 1),
 $\text{H}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{9-}$ (courbe n° 2)
 et $\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}$ (courbe n° 3)
 présents dans les solutions niobiques entre les ph : 7,9 et 6,6
 en milieu sel de fond KCl 1 M.

Au-delà du point A de la figure 8 et jusqu'à l'abscisse $x = 4,5$, un changement dans la dilution du niobate n'entraîne pas de variation décelable du pH par addition supplémentaire d'acide. Cette observation jointe à la superposition immédiate de la courbe « retour » et à la stabilisation relativement plus rapide des solutions font penser que nous sommes en présence d'une simple neutralisation, sans variation de la structure des ions présents.

Un ion plus acide semble donc se former, dont on peut écrire la réaction de formation et la constante :



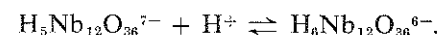
$$\frac{[\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}]} = 4,6 \cdot 10^{-7}.$$

Une très légère diminution du pH au point $x = 4,5$ fait précipiter le sel relatif à cet ion confirmant ainsi sa formule.

2.3. EXISTENCE DES IONS $\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$

Pour des solutions dont les forces ioniques sont faibles ($0 \leq z \leq 0,5$), nous avons observé des phénomènes analogues à ceux relatifs à la formation des ions $\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}$. Si nous reconsidérons la figure 1 à partir du point A, une très légère addition d'acide entraîne la formation de louches insolubles. De plus l'abscisse du point B ($0,75 \text{ H}^+/\text{Nb}$) correspond exactement à la formation des ions $\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}$ que nous venons de mentionner. La très faible variation de pH entre ces deux points A et B conduit à penser qu'il se forme à partir des ions $\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}$ une nouvelle espèce $\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$: on remarquera que ces deux points A et B sont séparés par une différence d'abscisse égale à $0,0833 \text{ H}^+/\text{Nb}$ ($\Delta x = 0,5$).

L'analogie entre les deux expériences conduites dans des milieux de force ionique différente suggère l'équilibre :



Cet ion $\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$ ne pouvait être décelé dans le cas d'une forte concentration en KCl ($z \geq 1$) car il y avait déjà précipitation des ions $\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}$.

CHAPITRE III

RELATIONS ENTRE LA STÉCHIOMÉTRIE DE QUELQUES NIOBATES DE POTASSIUM SOLIDES ET CELLE DES IONS NIOBIQUES EN SOLUTION AQUEUSE OBTENTION DES SELS $\text{K}_{15}\text{H}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2, 24 \text{ H}_2\text{O}$, ET $\text{K}_9\text{H}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}, 28 \text{ H}_2\text{O}$ A L'ÉTAT PUR

La plupart des niobates de potassium connus ont été obtenus à l'état solide par des procédés empiriques [3], [32], [35] à [38]. Rohmer et Guerschais [33, 34] ont tracé l'isotherme à 25° du système $\text{K}_2\text{O}, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$: ils retrouvent la plupart des sels hydratés mentionnés par d'autres auteurs. Cependant, ils n'ont pas isolé le sel de formule $3 \text{ K}_2\text{O}, 4 \text{ Nb}_2\text{O}_5, 20 \text{ H}_2\text{O}$ préparé par Srivanasan [37]. D'autre part, ils attribuent la formule 13/10,40 ($13 \text{ K}_2\text{O}, 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5, 40 \text{ H}_2\text{O}$) à un nouveau sel dont la composition analytique est comprise entre les niobates 8/6 ($\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 16 \text{ H}_2\text{O}$) et 7/6 ($\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 12 \text{ H}_2\text{O}$).

Ces formules ont toujours été déduites de l'analyse chimique ; à cause des eaux mères qui imprègnent les sels, cette analyse est compliquée et a conduit à attribuer au même sel des formules différentes.

De même, l'utilisation des RX à la détermination des structures se heurte à des difficultés dues au trop grand nombre d'atomes et à la présence de nombreuses molécules d'eau d'hydratation dans la maille élémentaire.

Si l'étude cristallographique entreprise par Lindquist et Aronson [39] sur les niobates et par Dehand et collaborateurs [40] sur les tantalates permet de fixer définitivement les formules des sels dénommés d'ordinaire 8/6, 7/6, 6/6, par contre une certaine confusion subsiste à propos du niobate 13/10,40 isolé par Guerchais [33]. Dehand et collaborateurs [40] attribuent au tantalate isomorphe diverses formules comme $K_{15}HTa_{12}O_{36}$, $24 H_2O$ et $K_{8-\alpha}H_x(Ta_{6-x}O_{19-2,5x})$, $12 H_2O$ avec $\alpha = 0,5$ et $x = 0,1$.

Le sel $3 K_2O$, $4 Nb_2O_5$, $20 H_2O$ isolé par Srivanasan [37] est intéressant à divers points de vue : d'une part, c'est un sel très soluble; d'autre part, d'après la courbe de condensation γ en fonction du rapport $R = \frac{\text{moles } K_2O}{\text{moles } Nb_2O_5}$ établie par Lehné et collaborateurs [25], ce sel ne peut pas être hexacondensé et pose donc un problème de structure.

Il était donc utile de reprendre l'étude de ces deux sels : d'abord pour préciser les modes d'obtention à l'état pur, et surtout pour faire l'étude de leurs comportements en solution.

1. Obtention et étude du sel $K_{15}H(Nb_6O_{19})_2$, $24 H_2O$ ou $K_8Nb_6O_{19}$, $K_7HNb_6O_{19}$, $24 H_2O$.

1.1. PRÉPARATION A L'ÉTAT PUR

Le premier, Guerchais [33] signale l'existence de ce sel qu'il formule $13 K_2O$, $10 Nb_2O_5$, $40 H_2O$ d'après le résultat analytique.

Nous avons repris ses techniques de préparation et constaté aussi que les résultats de l'analyse chimique varient suivant les modes de préparation bien que tous les clichés de diffraction X soient identiques. Le rapport R varie de 1,24 à 1,32, même en utilisant des techniques spéciales de dosage du laboratoire (17,2) : gravimétrie pour l'oxyde métallique (précision 0,5 %), spectrophotométrie ou acidimétrie pour la potasse (précision 1 %). Ces variations seraient dues soit à un sel impur (coprécipitation d'un autre niobate en faible proportion), soit surtout à un excès de potasse non éliminée même après plusieurs lavages.

Aussi avons-nous mis au point une méthode de préparation qui permet d'obtenir ce sel à l'état pur : fusion d'un mélange de potasse et d'oxyde de niobium dans les proportions 25-1, solubilisation dans une quantité déterminée d'eau chaude (250 cm^3 pour 5 g de Nb_2O_5), séparation à froid du résidu

insoluble et addition lente d'un volume d'acétone égal à la solution limpide. On observe alors un dépôt abondant de fines aiguilles brillantes. Lavé plusieurs fois à l'acétone et séché, ce sel dont l'aspect brillant est très caractéristique, est très soluble dans l'eau.

Sa solution présente d'abord un aspect colloïdal d'un blanc perlé et soyeux; ce louche disparaît très rapidement si le sel est fraîchement préparé et plus difficilement (agitation ou léger chauffage) quand le sel a « vieilli ».

1.2. ANALYSE CHIMIQUE

Le tableau C présente les résultats de l'analyse chimique de ce niobate, fraîchement précipité ou non, ainsi que deux formules possibles.

TABLEAU C

	K_2O %	Nb_2O_5 %	H_2O %	Rapports molaires		
				K_2O	Nb_2O_5	H_2O
Résultats d'analyse	25,8	58,2	15,8	1,250	1	4,00
	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,02$		$\pm 0,1$
	25,7	58,1	15,7	1,248	1	3,99
13 K_2O , 10 Nb_2O_5 , 40 H_2O	26,61	57,74	15,65	1,30	1	4,00
$K_{15}HNb_{12}O_{38}$, 24 H_2O	25,76	58,15	15,75	1,25	1	4,00

D'après les résultats de l'analyse chimique, nous adoptons provisoirement la formule : $K_{15}HNb_{12}O_{38}$, $24 H_2O$. Le rapport $R = 15/12$ se situe entre celui des sels $K_8Nb_6O_{19}$, $16 H_2O$ ($R_{th} = 1,33$) et $K_7HNb_6O_{19}$, $12 H_2O$ ($R_{th} = 1,16$).

En appliquant aux tantalates cette méthode nouvelle de préparation, nous retrouvons le sel $K_{8-\alpha}H_xTa_6O_{19}$, $12 H_2O$ ($\alpha = 0,5$) isomorphe du niobate, mais avec un rapport expérimental $1,248 \leq R \leq 1,251$ meilleur que celui de Dehand [41, p. 280] qui mentionne $R = 1,27$.

1.3. ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le même auteur a déterminé la densité du tantalate et indiqué des mesures variant de 3,81 à 3,91 suivant les méthodes de préparation.

La préparation de ce même tantalate par précipitation à l'acétone nous a fourni des valeurs de $4,00 \leq d \leq 4,05$; avec ces valeurs et en adoptant

les paramètres cristallins déterminés par Dehand, le nombre Z de motifs par maille varie seulement entre 0,98 et 0,99.

Dans le cas du niobate isomorphe, la densité expérimentale est $2,90 \pm 0,02$ conduisant à une valeur de Z égale à 0,99. Cette précision sur la valeur de Z , valeur voisine de 1 permet d'éliminer la formule de Guerschais (13/10,40), *a fortiori* de rejeter l'assimilation à un sel 8/6, de supprimer les variations analytiques proposées par Dehand dans la formule de son tantalate. Notre méthode de préparation nous a conduit aux formules des sels très purs : $K_{15}HM_{12}O_{38}, 24 H_2O$ ($M = Nb, Ta$).

1.4. COMPORTEMENT EN SOLUTION

Les solutions du sel $K_{15}HNb_{12}O_{38}, 24 H_2O$ à diverses dilutions et à diverses concentrations de sel de fond ($0 \leq z \leq 3$) possèdent des pH (ph) dont les valeurs se situent toujours à égale distance de celles des niobates 8/6 et 7/6 à concentration égale en Nb. Nous avons reproduit (tableau D) les ph observés en milieu KCl 1 M à diverses concentrations.

TABLEAU D

ph	Conc.				
	M/300	M/600	M/900	M/1 200	M/1 800
8/6	11,50	11,27	11,14	11,05	10,93
15/12	11,30	11,11	10,99	10,92	10,80
7/6	11,08	10,95	10,84	10,77	10,65

Les solutions de 8/6 additionnées de $0,5 H^+/Nb$ ou les solutions de $7/6 + 0,5 OH^-/Nb$ possèdent, après stabilisation, des pH (ph) correspondant à ceux des solutions du sel « 15/12 » à concentration équivalente en niobium.

Les courbes de titrage à partir de ce sel sont identiques aux courbes de titrage déjà étudiées (fig. 1, 2, 7), en tenant compte du décalage d'abscisse.

Les calculs sont donc les mêmes et les ions présents en solution par solubilisation du sel « 15/12 » correspondent à la même condensation $\gamma = 6$. Comme le montre la figure 5, les solutions de sel « 15/12 » donnent les quatre espèces niobiques : $Nb_6O_{19}^{8-}$, $HNb_6O_{19}^{7-}$, $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$ et $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ dans des proportions qui varient avec les concentrations de ce sel et du sel de fond.

Nous pouvons déduire de ces observations que le sel $K_{15}H(Nb_6O_{19})_2$,

$24 H_2O$ est, probablement, un sel double provenant de l'association des sels 8/6 et 7/6; sous réserve d'une étude de ce composé à l'état solide, nous pourrions écrire sa formule : $K_8Nb_6O_{19}, K_7HNb_6O_{19}, 24 H_2O$.

2. Obtention et étude du sel $K_9H_3Nb_{12}O_{38}, 28 H_2O$.

2.1. PRÉPARATION A L'ÉTAT PUR

Quelques auteurs [32, 33, 42] ont isolé des niobates de potassium hydratés, insolubles, plus acides que le sel 6/6 et souvent non stœchiométriques. Seuls Srivanasan [37] ainsi que Muller et Rohmer [43], dans le cas précis des sels de sodium, ont isolé des niobates hydratés solubles plus acides que le 6/6.

Nous nous sommes inspiré de la méthode de Srivanasan que nous avons modifiée de la façon suivante : fusion à $820^\circ C$ de 2,5 moles de carbonate de potassium pour 1 mole de Nb_2O_5 , élimination de l'oxyde métallique qui n'a pas réagi. La solubilisation de ce produit de fusion doit être effectuée très soigneusement car une trop grande dilution conduit à un niobate déjà connu et à un métaniobate insoluble ; il faut solubiliser 10 g de produit de fusion dans 60 à 80 cm³ d'eau et réaliser plusieurs recristallisations dans l'eau; on obtient ainsi un sel cristallisé très pur et exempt de carbonate de potassium.

2.2. ANALYSE CHIMIQUE

Le tableau E résume les résultats des dosages des éléments ainsi que certaines formules possibles.

TABLEAU E

	K_2O %	Nb_2O_5 %	H_2O %	Rapports moléculaires		
				K_2O	Nb_2O_5	H_2O
Résultats d'analyse .	17,1 $\pm 0,3$	64,4 $\pm 0,3$	21,0 $\pm 0,5$	0,749 $\pm 0,02$	1	4,81 $\pm 0,1$
3 K_2O , 4 Nb_2O_5 , 20 H_2O	16,56	62,32	21,10	0,750	1	5
$K_9H_3Nb_{12}O_{38}$, 28 H_2O	17,15	64,52	20,85	0,750	1	4,66

Nous remarquons que le rapport $\frac{K_2O}{Nb_2O_5}$ est identique si on admet la formule $K_9H_7Nb_{12}O_{38}, 26 H_2O$ dans laquelle on considère deux molécules d'eau supplémentaires comme eau de constitution.

2.3. ANALYSE THERMIQUE

La figure 10 représente les courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle.

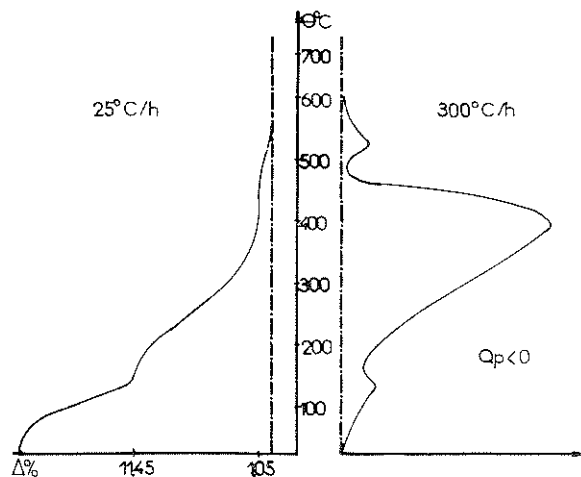


Fig. 10. — Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du niobate $K_9H_3Nb_{12}O_{36} \cdot 28 H_2O$.

Elles fournissent les résultats suivants :

— premier palier thermogravimétrique et pic d'ATD endothermique vers $150^\circ C$ = perte de 9,50 % d'eau. La formule du composé correspondant est : $K_9H_3Nb_{12}O_{36} \cdot 16 H_2O$. L'hydrate à 28 moles d'eau existe jusqu'à 150° . Celui à 16 H_2O est caractérisé par un changement de pente et un pic d'ATD net;

— après une perte totale de 19,80 % d'eau, le composé intermédiaire $K_9H_3Nb_{12}O_{36}$ est stable de $360^\circ C$ à $470^\circ C$;

— perte supplémentaire de 1,05 % d'eau à partir de ce composé (perte totale de 20,84 %) et pic d'ATD endothermique à $530^\circ C$;

— aux températures supérieures à $530^\circ C$, décomposition en K_2O , Nb_2O_5 + Nb_2O_5 .

La dernière perte d'eau (1,05 %) qui se fait à la température la plus élevée (vers $530^\circ C$) correspond à la perte d'eau de constitution du sel $K_9H_3Nb_{12}O_{36}$. Si l'on s'arrête à la formule $K_9H_7Nb_{12}O_{38}$ comme on aurait eu tendance à la faire par analogie avec $K_6H_5Nb_6O_{19} \cdot 11 H_2O$, il devient difficile d'expliquer cette dernière perte d'eau.

2.4. COMPORTEMENT EN SOLUTION

Nous donnons, tableau F, quelques valeurs de pH (ph) mesurés après solubilisation du niobate $K_9H_3Nb_{12}O_{36} \cdot 28 H_2O$ à diverses concentrations et à concentration de sel de fond variable ($0 \leq z \leq 3$).

TABLEAU F

	Conc. 0,01 N					$z = 1$				
	$z=0$	$z=0,1$	$z=0,5$	$z=2$	$z=3$	0,02 N	0,01 N	0,0066 N	0,005 N	0,0033 N
$pH (ph)$.	7,08	7,07	7,03	6,89	6,80	7,07	6,98	6,91	6,88	6,82

Il y a coïncidence exacte entre les courbes potentiométriques obtenues par addition d'acide ou de base à des solutions du sel $K_9H_3Nb_{12}O_{36} \cdot 28 H_2O$ et les courbes de titrage après addition de 0,583 H^+/Nb à des solutions de sel 8/6 (fig. 1, 2, 7), quelles que soient les concentrations de ce sel ou du sel de fond. Signalons toutefois que les additions de réactif aux solutions de ce sel conduisent à des équilibres de plus en plus rapides : les solutions du sel $K_9H_3Nb_{12}O_{36} \cdot 28 H_2O$ correspondent au seuil expérimental de cette cinétique.

Seule l'étude quantitative par potentiométrie des solutions de ce sel peut donc nous renseigner sur la condensation des ions présents. En effet, des mesures cryoscopiques effectuées sur ce sel nous ont montré une condensation supérieure à 6 (de l'ordre de 8 à 13), ce que Lehné et coll. [24, 25] avaient laissé prévoir à partir de solutions niobiques de même composition.

Dans les solutions du sel $K_9H_3Nb_{12}O_{36} \cdot 28 H_2O$ sont donc présents l'ion correspondant $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$, mais aussi les deux ions $H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$ et $H_5Nb_{12}O_{36}^{7-}$, en proportion beaucoup plus importante que le premier (cf. II, 2,2).

L'étude de ce nouveau sel confirme donc l'existence des ions de condensation 12.

CONCLUSIONS

Aucun auteur n'avait étudié quantitativement l'hydrolyse des niobates, mis à part Neumann [6] qui, en milieu sel de fond KCl 3 M et dans un domaine de ph peu étendu ($ph > 10,7$), n'a déterminé que deux constantes dont l'une fort éloignée de nos résultats pour des raisons que nous avons trouvées.

Après avoir décrit le pont de mesure et la cellule que nous avons employés, insisté sur l'influence de la vitesse des réactions sur la forme des courbes potentiométriques, nos conclusions essentielles dans le domaine de pH compris 12,5 et 8 sont les suivantes :

— Démonstration de l'hydrolyse du 6/6 avec la présence d'un ion plus acide que $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$.

— Hexacondensation de tous les ions simultanément présents à l'exclusion de toute autre condensation; les ions ont pour formule : $Nb_6O_{19}^{8-}$, $HNb_6O_{19}^{7-}$, $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$ et $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$.

— Présence et variation nécessaire des concentrations du sel de fond pour un calcul valable des constantes de stabilité que nous avons déterminées à partir de l'étude de la fonction de formation en milieu KCl de concentration : 0,1; 0,5; 1; 2 et 3 M.

— Détermination par extrapolation des constantes de stabilité en milieu exempt de sel de fond ($pk_1^0 = 11,9$; $pk_2^0 = 11,0$; $pk_3^0 = 10,08$); l'extrapolation a été possible après avoir vérifié que la présence de sel de fond n'influence pas la nature des isopolyanions présents.

D'autre part, nous avons réussi pour la première fois à effectuer des mesures potentiométriques dans un domaine de pH jusqu'à présent inexploré : les précautions prises nous ont permis de rester en milieu parfaitement homogène jusqu'à $pH = 6,2$, alors que les auteurs observaient la formation de louches ou de précipités dès $pH : 10,7$ ou $9,5$.

Les équilibres ne sont pas instantanés : la vitesse de réaction passe par un minimum pour l'abscisse $x = 3,5$ de part et d'autre de laquelle elle augmente : les isopolyanions se répartissent de part et d'autre de ce seuil : d'une part les ions déterminés plus haut, d'autre part des ions plus acides dont nous avons calculé la condensation $\gamma' = 12$ en utilisant la méthode de la surface potentiométrique. Ils ont pour formule : $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$, $H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$, $H_5Nb_{12}O_{36}^{7-}$ et $H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$. Les deux premiers sont présents simultanément avec l'ion $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$: nous avons déterminé leur proportion respective en milieu KCl 1 M après avoir montré que l'ion $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$ se décompose avec le temps en donnant les ions $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ et $H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$. Dans ce même milieu sel de fond, nous avons déterminé la constante d'équilibre entre les ions $H_5Nb_{12}O_{36}^{7-}$ et $H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$. Les ions $H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$ ont été trouvés en milieu exempt ou de faible concentration de sel de fond, mais existent probablement en milieu de force ionique plus élevée.

Le passage du seuil expérimental au-delà duquel aucun auteur n'avait effectué de mesures nous a permis de découvrir ces isopolyanions de condensation nouvelle. La vitesse des réactions joue donc un rôle prédominant

dans l'étude des isopolyanions niobiques. Nous avons constaté que cette vitesse est encore beaucoup plus faible pour les solutions tantaliques où des mesures complètes et précises semblent compromises par la très faible solubilité des tantalates, surtout en milieu sel de fond quel qu'il soit.

Enfin, nous avons préparé par une méthode originale deux niobates de potassium mal définis jusqu'à présent.

— Le premier de formule $K_{15}H(Nb_6O_{19})_2$, 24 H_2O est probablement un sel double provenant de l'association des sels 8/6 et 7/6, car il est hexacondensé en solution. Nous pouvons l'écrire $K_8Nb_6O_{19}$, $K_7HNb_6O_{19}$, 24 H_2O sous réserve d'une étude à l'état solide.

— Le deuxième sel ne fait pas partie de la série des hexaniobates connus : il correspond à un ion $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$ que nous avons mis en évidence plus haut. Sa formule est $K_9H_3Nb_{12}O_{36}$, 28 H_2O .

L'existence de ce sel confirme la présence des ions dodécacondensés : $(H_{3+m}Nb_{12}O_{36})^{(9-m)-}$ où $6 \geq m \geq 3$, entier.

Le changement de cation ne doit pas influencer la nature des isopolyanions niobiques. Ainsi se trouvent confirmées les formules des niobates d'ammonium que nous avons découverts antérieurement [44, 45] et celles des niobates de sodium proposées par Muller et Rohmer [43].

L'existence des tantalates $K_8Ta_6O_{19}$, 16 H_2O et $K_{15}H(Ta_6O_{19})_2$, 24 H_2O semblables aux niobates laisse prévoir des ions tantaliques hexacondensés et dodécacondensés analogues à ceux du niobium.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur Rohmer pour l'intérêt et la bienveillance qu'il a porté à ce travail et les facilités qu'il nous a accordées pour le mener à bien.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. DARTIGUENAVE, M. DARTIGUENAVE, M. LEHNE et R. ROHMER, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1966, p. 1679.
- [2] Y. DARTIGUENAVE, M. LEHNE et R. ROHMER, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1965, p. 62.
- [3] H. T. S. BRITTON et R. A. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2265.
- [4] P. SUE, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1937. *Ann. Chim.*, t. 7, 1937, p. 493.
- [5] G. JANDER et D. ERTEL, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, t. 3, 1956, p. 139.
- [6] G. NEUMANN, *Acta. Chem. Scand.*, t. 18, 1964, p. 278.
- [7] D. D. PEIRCE et L. F. YNTEMA, *J. Phys. Chem.*, t. 34, 1930, p. 1822.
- [8] G. GOLDSTEIN et J. P. SCHWING, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1967, p. 728.
- [9] A. S. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 56, 1934, p. 646.
- [10] T. SHEDLORSKI et D. A. MACINNES, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 58, 1936, p. 1970.

- [11] R. G. BATES, *Electrometric pH determination*, John Wiley and Sons, Inc., N. Y.; Chapman and Hall, London, 1954, p. 284.
- [12] J. BYE et J. P. SCHWING, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1957, p. 1024.
- [13] J. P. SCHWING, Thèse de Doctorat ès Sciences, Strasbourg, 1961.
- [14] Milazzo, *Electrochimie*, p. 98, Springer Verlag Vienna, 1952.
- [15] G. SCHORCH, Thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg, 1961.
- [16] J. E. GUERCHAI, Thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg, 1960.
- [17] Y. HISS, Diplôme d'Études Supérieures, Strasbourg, 1963.
- [18] J. N. BRONSTED, *Trans. Faraday Soc.*, t. 23, 1927, p. 429.
- [19] G. BIEDERMANN et L. G. SILLEN, *Arkiv Kemi*, t. 5, 1953, p. 425.
- [20] L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, t. 8, 1954, p. 299.
- [21] E. Q. ADAMS, *Journal American Chem. Soc.*, t. 38, 1916, p. 1503.
- [22] R. WEGSCHEIDER, *Monatshefte*, Wien, t. 16, 1895, p. 153.
- [23] J. B. BJERRUM, *Metal ammine formation in aqueous solution*, Copenhagen, Haase and son, 1957.
- [24] M. LEHNE et H. GOETZ, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1961, p. 334.
- [25] J. LEICHT, M. LEHNE et R. ROHMER, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1963, p. 213.
- [26] L. G. SILLEN et T. S. LEE, *Chemical equilibrium in analytical chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1959, p. 290.
- [27] P. SOUCHAY, Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris, 1945.
- [28] J. BYE, *Ann. Chim.*, t. 20, 1945, p. 403.
Bull. Soc. Chim. Fce., 1952, p. 1075.
Comptes rendus, 1954, p. 238.
- [29] P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1949, p. 122.
- [30] J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, t. 241, 1955, p. 1037.
Thèse de Doctorat ès Sciences, Imp. Durand, Chartres, éd., 1958.
- [31] B. SPINNER, *Revue de Chimie Minérale*, à paraître.
- [32] MARGNAC, *Ann. Chim. Phys.*, t. 4, 1866, p. 8.
- [33] J. E. GUERCHAI, Thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg, 1960.
- [34] R. ROHMER et J. E. GUERCHAI, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1961, p. 317.
- [35] F. WINDMAISSER, *Oester. Chem. Ztg.*, t. 45, 1942, p. 201.
- [36] BALKE et SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 30, 1908, p. 1637.
- [37] N. R. SRIVANASAN, *Proc. Indian Acad. Sci.*, t. 31 A, 1950, p. 300.
- [38] V. I. SPITZYN et A. V. LAPITSKI, *J. Chem. Appl. USSR*, t. 3, 1956, p. 139.
- [39] I. LINDQUIST et B. ARONSON, *Arkiv. Kem.*, t. 7, 1954, p. 49.
- [40] J. DEHAND, J. E. GUERCHAI, R. WEISS et R. ROHMER, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1964, p. 472.
- [41] J. DEHAND, *Revue de Chimie Minérale*, t. 2, 1965, p. 259.
- [42] B. SANTESSON, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1875, p. 24.
- [43] M. MULLER et R. ROHMER, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, 1967, p. 925.
- [44] J. E. GUERCHAI et B. SPINNER, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, t. 1, 1965, p. 58.
- [45] J. E. GUERCHAI et B. SPINNER, *Bull. Soc. Chim. Fce.*, t. 4, 1965, p. 1122.
- [46] N. BJERRUM, *Studier over basiske Kronforbindelser*, Doctoral Thesis, Copenhagen, 1908.

(Manuscrit reçu le 12 mars 1968).

Revue de Chimie minérale,
t. 5, 1968, p. 869.

Étude comparative des systèmes $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7-(\text{NH}_4)_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$

par

Bernard GAUDREAU,

Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne
(Professeur A. Chrétien).

Dans un travail précédent [1], nous avons mis en évidence l'existence de solutions solides du type $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x^{\text{III}}\text{F}_{7-x}$ pour $x \neq 0$. Elles permettent d'expliquer en partie le rôle perturbateur des traces d'éléments trivalents Fe, Al ou Ga sur la structure du zirconium pentafluorure d'ammonium. L'étude de ces solutions solides a été reprise ici avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{V}, \text{Gr}$ ou Fe , pour déterminer leur domaine d'existence et tenter de préciser leur structure.

Le mélange de zircone et d'oxyde M_2O_3 , en proportions variables d'une expérience à l'autre, additionné de trois fois la quantité stœchiométrique de fluorure acide d'ammonium, est chauffé à 130° C pendant 15 heures, sous courant d'azote sec. Le fluorure d'ammonium formé à côté des fluorures complexes, par action de H_2NHF_2 , est éliminé par sublimation à 130° C ou mieux par lavage au méthanol et séchage à 70° C. Les méthodes d'analyse chimique ont été décrites précédemment [1]. — Azote dosé par acidimétrie de la solution d'ammoniaque obtenue après distillation en présence de soude; ensemble des deux éléments métalliques déterminé par gravimétrie du mélange d'oxydes; fluor séparé par « pyrohydrolyse » ou « double distillation » et dosé par gravimétrie de PbClF . — Les clichés de diffraction X et les diffractogrammes sont obtenus avec les radiations $\text{K}\alpha$ du cuivre ou du cobalt. L'étude au moyen de la spectrométrie infra-rouge par transmission, limitée au domaine 4 000-400 cm^{-1} est faite à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 337. L'échantillon pulvérulent est mis en suspension dans le fluorolube, l'hexachlorobutadiène ou le nujol, suivant la région examinée, les produits étudiés réagissant avec KBr sous pression.