

Étude des équilibres dans les solutions alcalines du niobium V

par

Aline GOIFFON, Robert GRANGER, Christiane BOCKEL
et Bernard SPINNER

Laboratoire de Chimie minérale, Département de Chimie,
Faculté des Sciences d'Alger, 2, rue Mourad-Didouche (Algérie)

RÉSUMÉ. — L'étude systématique par spectrophotométrie ultraviolette de solutions de pH variant de 8,5 à 15 a permis de séparer les domaines d'existence des ions du niobium V : les isopolyanions $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ avec $x = 0, 1, 2, 3$ sont simultanément présents à $pH < 13,97$ et leurs constantes de stabilité ont été vérifiées. Pour $13,97 < pH < 14,47$, il y a équilibre entre $Nb_6O_{19}^{3-}$ et $Nb_4O_{12}(OH)_4^{8-}$ (pK de formation = 0,61), puis transformation en milieu plus alcalin en $Nb_4O_{16}^{12-}$ ($pK = 11,96$) et $NbO_2(OH)_4^{3-}$ ($pK = 3,23$). Les proportions de ces dernières espèces dépendent de la concentration en niobium. Les spectres d'absorption de toutes ces espèces ont été tracés entre 220 et 300 nm.

Investigation of the equilibria in niobium V alkaline solutions

SUMMARY. — Systematic study by the means of ultraviolet spectrometry in the pH range from 8.5 to 15 allows to separate the existence areas of the niobium V ions : the $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ isopolyanions with $x = 0, 1, 2, 3$ are simultaneously present at $pH < 13.97$ and their stability constants have been verified. For $13.97 < pH < 14.47$, there is an equilibrium between $Nb_6O_{19}^{3-}$ and $Nb_4O_{12}(OH)_4^{8-}$ (formation $pK = 0.61$), then transformation in a more alkaline medium into $Nb_4O_{16}^{12-}$ ($pK = 11.96$) and $NbO_2(OH)_4^{3-}$ ($pK = 3.23$). The proportions of these last species depend upon niobium concentration. The absorption spectra of all these species have been drawn between 220 and 300 nm.

I. — INTRODUCTION

En raison de leur rayon ionique relativement élevé, la coordinence de Nb^{5+} et Ta^{5+} n'est jamais trouvée inférieure à 6 dans leurs anions oxygénés, ce qui entraîne une *condensation généralement importante* et leur confère une grande stabilité. Leur structure est un assemblage d'octaèdres MO_6 (M = métal) ayant des arêtes communes.

Dans le cas de V^{5+} , Mo^{6+} et W^{6+} de rayons ioniques plus faibles, la coordinence 6 n'est pas la seule : la coordinence 4 est connue dans chaque cas, la coordinence 5 existant même pour V^{5+} ($K_4V_4O_{12}$, 4 H_2O [1]). Pour que les sels oxygénés de ces éléments soient stables, leur condensation ne doit pas forcément être élevée : en effet, pour les sels les plus basiques, elle est de 1.

Cependant, une telle condensation a été signalée pour le niobium : des études cryoscopique et spectrophotométrique ont montré que les ions NbO_4^{4-} prédominaient en solution très alcaline ([2], [3]). Cette conclusion est contestée par Griffith et Wickins [4] qui, analysant par spectrographie Raman une solution de potasse 12 M saturée de niobate de potassium, ont trouvé un spectre similaire à celui d'une solution de niobate de potassium dans la potasse molaire [5], spectre d'un hexaniobate. Ils en ont conclu que les ions hexacondensés devaient prédominer.

Récemment Muller [6], après une étude cristallographique sur le niobate le plus basique « Na_3NbO_4 , 3 H_2O » a conclu à la condensation 4 de ce sel entraînant la coordinence 6 du niobium dans $Na_{12}Nb_4O_{16}$, 12 H_2O . Les bandes d'absorption entre 800 et 400 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations des ponts $M-O-M$ de ce sel et montrent une grande ressemblance avec les spectres des ions hexacondensés : c'est ce qui peut expliquer la conclusion de Griffith et Wickins résultant de l'étude spectrographique d'une solution niobique.

C'est en faisant varier le pH de solutions vanadiques, molybdiques et tungstiques que ces mêmes auteurs [7] ont attribué les bandes correspondant aux divers ions caractérisés par potentiométrie ou spectrographie ultraviolette ([8] à [10]).

Une étude similaire par spectrographie Raman, forcément qualitative, est actuellement en cours [11] pour les anions niobiques. S'ils sont bien caractérisés (condensation, domaine de stabilité) pour des pH compris entre 12 et 7 ([15] à [17]), aucune étude en milieu plus acide ou plus basique n'a été signalée, si ce n'est l'étude cryoscopique jusqu'à pH 14,2 et le spectre Raman réalisé à pH 15,08 mentionnés plus haut.

Il nous a donc semblé nécessaire d'effectuer une étude quantitative par spectrophotométrie ultraviolette qui doit nous permettre de déterminer la condensation et le domaine de stabilité des ions existant à $pH > 12$.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Préparation des solutions

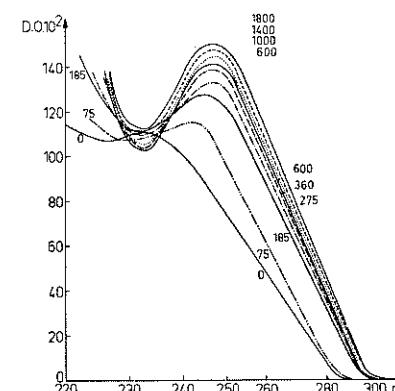
Les niobates 8/6, 7/6, 6/6 et 15/12 (on dénomme habituellement les niobates suivant la valeur du rapport molaire $R = \frac{K_2O}{Nb_2O_5}$) ont été préparés suivant les indications de Guerchais [18] et leur pureté contrôlée par dosage (R à 0,3 %).

Le chlorure de potassium utilisé comme sel de fond a été recristallisé et séché [19] et sa neutralité contrôlée par photométrie potentiométrique [20].

L'addition de réactifs basiques ne se fait que sur des solutions niobiques dont l'équilibre a été vérifié au pH-mètre ($pH \pm 0,02$). Les mesures spectrophotométriques retenues sont celles correspondant à des spectres reproductibles à 0,5 % : ceci a nécessité une agitation uniforme de toutes les solutions pendant 3 à 6 jours, suivant les domaines croissants de pH.

2. Spectres

Les spectres ont été réalisés sur un Zeiss PMQ II. Chaque mesure d'absorption est précédée d'une vérification du zéro. Nous avons tenu compte, dans la reproduction des spectres, de l'absorption due à la potasse, notable au-dessous de 235 nm.



et 600 (les courbes 175 et 625 ne passent plus par les points isobestiques). Les *ph*⁽¹⁾ des solutions relatives à ces spectres limites sont de 13,96 et 14,47; ces *ph* ne sont pas des valeurs mesurées, mais calculées : à partir de 50 équivalents de potasse par atome de niobium, l'hydrolyse des isopolyanions niobiques devient négligeable par rapport à la concentration en OH⁻ totale.

Comme l'interprétation va le confirmer, ces *ph* correspondent aux limites de trois domaines d'existence d'ions de natures différentes.

Les *ph* limitant ces domaines sont identiques à ceux résultant d'études similaires effectuées par addition de soude ou d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 10 % (*ph* < 13,4). Pour un même *ph*, la similitude des spectres d'absorption avec les anions différents montre que la formation des paires d'ions est peu probable dans le domaine de *ph* compris entre 11 et 13,4. Pour des *ph* < 13,4, les maxima d'absorption se situent aux mêmes longueurs d'onde, l'absorption n'étant modifiée que de 2 % au maximum. La probabilité d'existence de paires d'ions dans ce domaine n'est donc pas à écarter; elle ne doit cependant pas être élevée : la constante diélectrique élevée de l'eau, le fort rayon ionique des ions H_xNb₆O₁₉^{(8-x)-} qui augmente la distance minimale d'approche des autres ions la défavorisent malgré la charge élevée des anions niobiques [21].

La réversibilité des équilibres a été vérifiée dans tout le domaine de mesure en diluant progressivement la solution 1800 (l'addition d'acide fort, même dilué fait immédiatement précipiter de l'hémipentoxyde niobique) : après atteinte de l'équilibre (5 jours d'agitation environ), les courbes relatives à ces solutions se superposent à celles déduites de mesures directes de même *ph* (fig. 1).

III. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

1. Solutions de 8,5 < *ph* < 13,96

A l'équilibre, l'hexacondensation des isopolyanions présents en solution étant vérifiée, les équilibres simultanés entre les ions H_xNb₆O₁₉^{(8-x)-} (*x* = 0, 1, 2, 3) ont été déterminés [10], ainsi que leurs constantes de stabilité : *pk*₁ = 12,3 ± 0,1; *pk*₂ = 10,94 ± 0,05; *pk*₃ = 9,71 ± 0,02. La proportion des quatre isopolyanions hexaniobiques a été calculée entre *ph* = 13,4 et 8,5, bien que les mesures potentiométriques n'aient été effectuées qu'à *ph* < 12,1. C'est entre *ph* = 13,9 et 14,0 que les ions Nb₆O₁₉⁸⁻ sont seuls en solution ([10], p. 850).

Cette conclusion est la première que nous ayons voulu vérifier même approximativement : cela revient à vérifier que la courbe 185 (*ph* = 13,96), limite du premier domaine d'étude, correspond bien à l'absorption des seuls ions Nb₆O₁₉⁸⁻.

Les mesures d'absorption de quatre solutions bien définies par leur *ph* doivent permettre, à l'aide des *pk*_i des trois équilibres entre les anions hexacondensés, de calculer l'absorption des ions Nb₆O₁₉⁸⁻ (concentration *c*₀,

⁽¹⁾ On dénomme habituellement le cologarithme de la concentration des ions H⁺ en milieu sel de fond par « *ph* ».

proportion *α*₀ dans la solution de concentration totale *C* en niobium, coefficient d'extinction molaire *ε*₀), HNb₆O₁₉⁷⁻ (*c*₁, *α*₁, *ε*₁), H₂Nb₆O₁₉⁶⁻ (*c*₂, *α*₂, *ε*₂) et H₃Nb₆O₁₉⁵⁻ (*c*₃, *α*₃, *ε*₃).

Les quatre solutions choisies sont : une solution d'hexaniobate 8/6 (*ph* = 11,06), de 7/6 (*ph* = 10,77), de 6/6 (*ph* = 10,18) et une solution de 8/6 contenant 3 équivalents de KOH par atome de niobium.

*ε*₀ est déduit de la résolution du système de quatre équations à quatre

inconnues A_j = $\left(\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i c_i \right) l$. Les valeurs de A_j sont lues sur les spectres reproduits sur la figure 2 (pour plus de clarté, nous n'avons reproduit que les spectres dans le domaine de 220 à 260 nm).

La courbe *ε*₀ résultant de ce premier calcul, compte tenu des erreurs dues aux valeurs des *pk*_i et aux lectures des absorptions, est compatible avec les courbes 165 à 200 entourant la courbe limite 185 au-delà de laquelle se forment deux points isobestiques. Étant donné que la courbe 185 est la première à définir les points isobestiques, il nous a semblé logique de la considérer comme étant celle des ions Nb₆O₁₉⁸⁻ seuls en solution.

Les valeurs définitives de *ε*₁, *ε*₂, *ε*₃ ont été calculées en résolvant un système d'équations semblable, mais résultant des mesures d'absorption faites sur les solutions de *ph* = 11,50, 11,06 et 10,18 que nous avons voulues les plus éloignées, tout en étant les plus stables (le système ne comporte plus que trois équations puisque *ε*₀ est connu). Nous n'avons pas retenu pour les calculs définitifs les mesures en milieu plus acide : l'addition d'acide fort, même lente, provoquant toujours la formation d'un léger louche, la courbe *c* (fig. 2), de *ph* = 8,8, n'a pu être obtenue qu'en diluant une solution d'hexaniobate 6/6, le contrôle de l'équilibre devenant alors délicat.

La figure 3 reproduit les coefficients d'extinction molaire dans le domaine de 220 à 300 nm. Nous avons vérifié la concordance de ces résultats avec l'ensemble des spectres de la figure 2.

Cette vérification s'étend dans un domaine plus large que celui des mesures potentiométriques exécutées jusqu'à présent. Les constantes de stabilité entre les divers ions hexacondensés sont donc valables.

2. Solutions de 13,96 < *ph* < 14,47

Ce domaine est limité par les courbes 185 et 600 passant par les points isobestiques situés à 238 et 228 nm. Les spectres ont été reproduits sur la figure 4 dans le domaine de longueur d'onde de 220 à 260 nm.

Vérification de l'existence d'un équilibre unique

Colleman et coll. [22] ont démontré qu'il y avait une relation entre les absorptions A_{ij}, où *i* est l'indice relatif à la longueur d'onde et *j*

l'indice relatif à une solution contenant j ions OH^-/Nb pour des solutions de concentration totale en niobium constante; en effet, ils ont montré que la fonction $(A_{ij} - A_{i'j'}) = f(A_{i'j} - A_{i'j'})$ est linéaire et passe par l'origine (pour j constant) dans le cas où il n'y a qu'un équilibre entre deux espèces absorbantes. S'il y en a plusieurs, la fonction n'est plus linéaire.

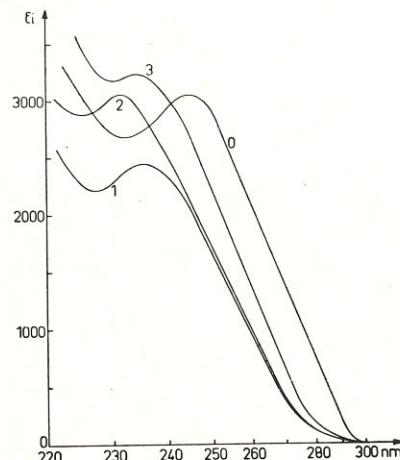


Fig. 3

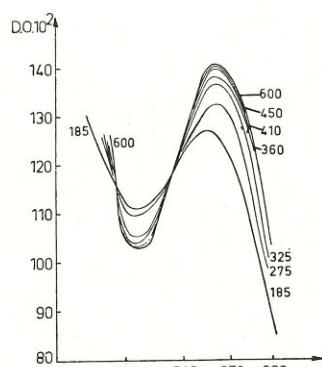


Fig. 4

Fig. 3. — Coefficients d'extinction molaire des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$:
 $\epsilon_0 : \text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$; $\epsilon_1 : \text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$; $\epsilon_2 : \text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$; $\epsilon_3 : \text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$.

Fig. 4. — Courbes spectrophotométriques obtenues par addition de quantités croissantes de KOH à une solution d'hexaniobate 8/6 de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ en milieu KCl 1 M (cuves de 0,5 cm).

La courbe n° x correspond à l'addition de x équivalents de potasse par niobium.

Le réseau de droites obtenues pour différentes valeurs de i et j représenté sur la figure 5 montre qu'entre $\text{pH} = 13,96$ et $14,47$, il n'y a qu'un équilibre entre $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, seul présent à $\text{pH} = 13,96$ et une nouvelle espèce à déterminer.

Détermination de cet équilibre et de sa constante

Le nouvel anion en équilibre avec $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ doit être plus basique que ce dernier : il doit avoir un rapport $r = \frac{\text{charge}}{\text{Nb}} > 1,33$. De tels anions cités dans la littérature ont des valeurs de $r = 1,5, 2$ et 3 . Müller [6] a isolé deux niobates de sodium : l'un hexacondensé de formule $\text{Na}_9\text{Nb}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3, n \text{ H}_2\text{O}$ ($r = 1,5$), l'autre tétracondensé de formule $\text{Na}_{12}\text{Nb}_4\text{O}_{16}, 12 \text{ H}_2\text{O}$ ($r = 3$). Rohmer et Guerchais [23], Dehand [24] et

Santesson [25] ont isolé un niobate ou tantalate de potassium de formule brute $2 \text{K}_2\text{O}, \text{M}_2\text{O}_5, n \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta , $r = 2$) et $3 \text{K}_2\text{O}, \text{Nb}_2\text{O}_5, n \text{ H}_2\text{O}$ ($r = 3$). Lehne et coll. ([2], [3]) ont conclu à l'existence en milieu basique d'anions de condensation 2 : $\text{Nb}_2\text{O}_{7}^{4-}$ ($r = 2$) et monocondensés : $\text{HNB}_6\text{O}_{4}^{2-}$ ($r = 2$) et $\text{Nb}_6\text{O}_{4}^{3-}$ ($r = 3$) après une étude cryoscopique en milieu très alcalin.

A partir d'équilibres hypothétiques tels que

- (1) $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Nb}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3^{9-}$ ($r = 1,5$),
- (2) $2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Nb}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6^{6-}$ ($r = 1,5$),
- (3) $2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + 8\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ ($r = 2$),
- (4) $2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-} + 10\text{H}_2\text{O}$ ($r = 3$),

dans lesquels nous respectons la coordinence 6 du niobium dans les nouveaux anions formés, nous recherchons, à une longueur d'onde donnée, une relation entre l'absorption A d'une solution de pH déterminé et la constante K de l'équilibre choisi.

Par exemple, pour l'équilibre (3) :

$$K = \frac{(\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-})^3}{(\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-})^2 (\text{OH}^-)^8} = \frac{c_4^3}{c_0^2 (\text{OH}^-)^8},$$

où l'on appelle C la concentration totale en niobium ($C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$); ϵ_4 , c_4 et ϵ_0 , c_0 respectivement les coefficients d'extinction molaire et les concentrations des ions tétra- et hexacondensés, et A_0 l'absorption à une longueur d'onde donnée des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ seuls présents en solution, on a

$$\begin{aligned} A &= (\epsilon_0 c_0 + \epsilon_4 c_4) l, \\ C &= 6 c_0 + 4 c_4, \\ A_0 &= \epsilon_0 C l \quad (l = 0,5 \text{ cm}), \end{aligned}$$

Des trois dernières équations, on déduit les valeurs de c_0 et c_4 (pour $l = 0,5 \text{ cm}$) que l'on porte dans l'expression de K , d'où

$$K = \frac{8(6A - A_0)^3}{(6\epsilon_4 - 4\epsilon_0)(\epsilon_4 C - 8A)^2 (\text{OH}^-)^8}.$$

Si l'équilibre réel est bien celui écrit, la valeur de K doit être constante quelle que soit la concentration en ion OH^- : de cette dernière relation, on tire

$$A = - \frac{2^{3/2} (6A - A_0)^{3/2}}{8(6\epsilon_4 - 4\epsilon_0)^{1/2} K^{1/2} (\text{OH}^-)^4} + \frac{\epsilon_4 C}{8}.$$

En portant A en fonction de $\frac{(6A - A_0)^{3/2}}{(\text{OH}^-)^4}$, on doit obtenir une droite. A partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine, on tire ϵ_4 alors que la valeur de K est déduite de la mesure de la pente.

De telles droites doivent être tracées pour plusieurs longueurs d'onde; on les choisit de telle façon que les variations d'absorption en fonction de OH^- soient les plus importantes.

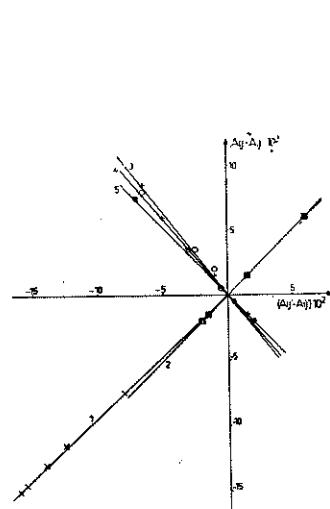


Fig. 5

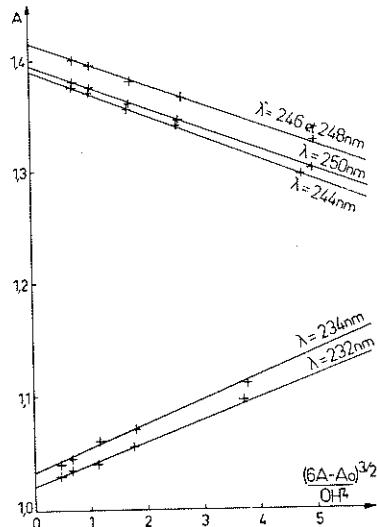


Fig. 6

Fig. 5. — Vérification de l'existence d'un équilibre unique : droites $(A_{ij} - A_{ij'}) = f(A_{ij'} - A_{ij'})$.

- (1) $i = 250$; $i' = 248$; $j = 185$;
- (2) $i = 244$; $i' = 250$; $j = 360$;
- (3) $i = 244$; $i' = 248$; $j = 360$;
- $i = 244$; $i' = 234$; $j = 360$;
- (4) $i = 250$; $i' = 232$; $j = 450$;
- (5) $i = 248$; $i' = 234$; $j = 450$.

Fig. 6. — Fonctions $A = \frac{(6A - A_0)^{3/2}}{(OH^-)^4}$.

Solutions de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; sel de fond KCl 1 M.

Dans le cas des équilibres (1), (2) et (4), les fonctions sont respectivement :

$$A = \frac{A_0 - 6A}{6K \cdot OH^-} + \frac{\varepsilon_4 C}{12},$$

$$A = -\frac{2^{3/2}(6A - A_0)^{3/2}}{8(6\varepsilon_4 - 4\varepsilon_0)^{1/2}K^{1/2} \cdot OH^-} + \frac{\varepsilon_4 C}{8},$$

$$A = -\frac{2^{3/2}(6A - A_0)^{3/2}}{8(6\varepsilon_4 - 4\varepsilon_0)^{1/2}K^{1/2} \cdot (OH^-)^{10}} + \frac{\varepsilon_4 C}{8}.$$

Nous avons tracé, pour toutes les hypothèses possibles, même celles conduisant à la formation d'anions de condensation 1 et 2, les fonctions homologues à celles décrites plus haut.

Le tracé des fonctions $A = \frac{f(6A - A_0)^{3/2}}{(OH^-)^n}$ [$n = 1$, équilibre (2) et par exemple $n = 4$, équilibre (3)] a été représenté sur les figures 6 et 7. Seul l'équilibre (3) conduit à des droites.

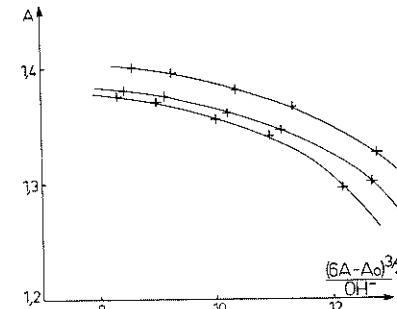


Fig. 7

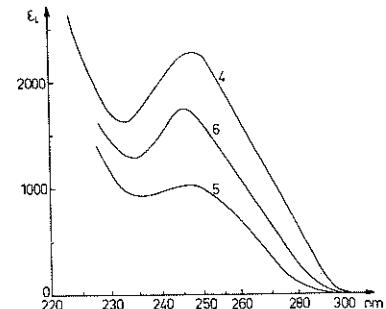


Fig. 8

Fig. 7. — Fonctions $A = \frac{f(6A - A_0)^{3/2}}{(OH^-)^4}$.

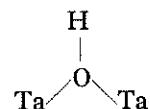
Solutions de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; sel de fond KCl 1 M.

Fig. 8. — Coefficients d'extinction molaire des ions : $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ (ε_4); $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ (ε_5); $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ (ε_6).

A partir de $pH = 13,96$, les anions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}^{8-}$ sont en équilibre avec les anions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$. Les calculs effectués avec des solutions diluées 2, 4, 8 fois à partir de la solution $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ en niobium ne modifient pas la valeur de K , que l'on notera $K_{6,4}$. Les valeurs de K obtenues pour chaque longueur d'onde nous fournissent la valeur moyenne

$$\bar{K}_{6,4} = 0,25 \pm 0,03.$$

La présence d'ions hydroxyles introduits pour satisfaire l'hexacoordination du niobium est justifiée par le spectre infrarouge effectué par Dehand [24] du tantalate de potassium correspondant à cet ion ; les bandes caractéristiques du groupement ponté ([6], [26]) :



apparaissent à 3380 et 1080 cm^{-1} .

Les valeurs de ε_4 calculées à partir des coordonnées à l'origine des droites ont été reproduites sur la figure 8. Le spectre de l'ion $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{4-}$ présente un maximum d'absorption à $\lambda = 248 \text{ nm}$.

A la limite du domaine où les deux anions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{4-}$ sont en équilibre, soit à $\text{pH} = 14,47$, il y a $1,245 \cdot 10^{-3} \text{ at-g}$ de niobium sous forme tétracondensée, soit 97 %. Nous pouvons considérer que l'ensemble des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ s'est transformé en $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{4-}$.

Remarquons qu'un anion de structure semblable $\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{4-}$ a été caractérisé comme étant le premier produit de formation des ions isopolytungstiques [27].

3. Solutions de $\text{pH} > 14,47$

La figure 9 reproduit les spectres entre les longueurs d'onde 220 et 260 nm des solutions d'hexaniobate 8/6 ($C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$) additionnées de 600 à 1800 équivalents de KOH par niobium (cuves de 0,5 cm), ainsi que les spectres des solutions diluées 2, 4 et 8 fois (cuves de 0,5, 1 et 2 cm respectivement).

On constate une modification de l'allure des réseaux avec la dilution du niobium : pour les solutions relativement concentrées, les spectres ont tendance à se rapprocher très rapidement du spectre limite ($r' = 1800$); c'est ainsi que nous avons initialement pensé effectuer une extrapolation en fonction de la concentration de la base, nous fournissant l'allure du spectre d'une espèce niobique nouvelle. Dans le cas des solutions diluées (nous n'avons pas représenté les réseaux des spectres pour lesquels la concentration en niobium est 1/16 et 1/32 de la concentration initiale), les courbes intermédiaires semblent s'étager régulièrement entre les courbes limites. La dilution des solutions semble donc modifier les équilibres des ions présents en solution.

Cette constatation a été vérifiée en appliquant la méthode de Colleman décrite dans le paragraphe précédent. Les fonctions $(A_{ij} - A_{ij'}) = f(A_{ij} - A_{ij'})$ ne sont pas linéaires dans le cas des solutions diluées 1, 2, 4 et 8 fois. Par contre, si la solution est de concentration : $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ (solution diluée 32 fois), les couples de points conduisent à des droites passant par l'origine. En solution diluée, un seul équilibre anionique a donc lieu.

Détermination de l'équilibre et de sa constante pour les solutions diluées

Nous avons opéré comme précédemment, c'est-à-dire en recherchant un équilibre dont la constante K est invariable avec la quantité de base ajoutée. Parmi les diverses hypothèses plausibles, une seule nous a permis d'obtenir des droites à partir des mesures d'absorption, nous fournissant des valeurs de K voisines. C'est l'équilibre



Nous avons reproduit sur la figure 10 les fonctions

$$A = f(4A - A_0)^4 / (\text{OH}^-)^4.$$

L'équation des droites est

$$A = - \frac{(4A - A_0)^4}{8K(4\varepsilon_5 - \varepsilon_4)(\text{OH}^-)^4} + 2\varepsilon_5 C;$$

elle a été obtenue par des calculs analogues aux précédents, en désignant par ε_5 le coefficient d'extinction molaire de l'ion $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$.

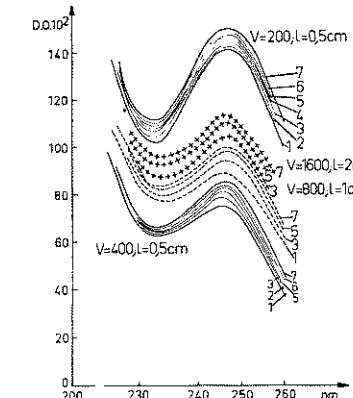


Fig. 9

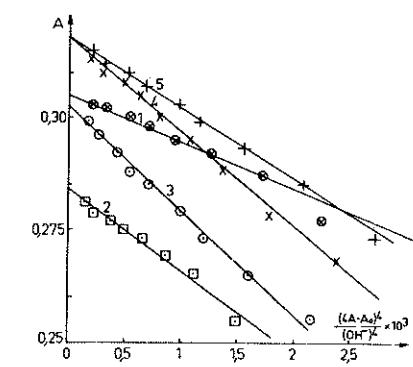


Fig. 10

Fig. 9. — Courbes spectrophotométriques de solutions niobiques de dilution $V = 200$ (longueur de la cuve : $l = 0,5 \text{ cm}$); $V = 400$ ($l = 0,5 \text{ cm}$); $V = 800$ ($l = 1 \text{ cm}$); $V = 1600$ ($l = 2 \text{ cm}$) additionnées de quantités croissantes de KOH. Les courbes 1 à 7 correspondent à l'addition de 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600 et 1800 équivalents de potasse par niobium.

$$\text{Fig. 10. — Fonctions } A = \frac{(4A - A_0)^4}{(\text{OH}^-)^4}.$$

Solutions : $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ N}$; $C_{\text{KCl}} = 1 \text{ M}$.

Droites : n° 1 ($\lambda = 232 \text{ nm}$); n° 2 ($\lambda = 236 \text{ nm}$); n° 3 ($\lambda = 240 \text{ nm}$); n° 4 ($\lambda = 244 \text{ nm}$); n° 5 ($\lambda = 248 \text{ nm}$).

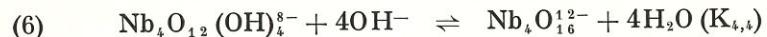
La constante de cet équilibre, notée $K_{4,1}$ calculée pour 5 longueurs d'onde conduit à la valeur moyenne : $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$.

Les valeurs du coefficient d'extinction molaire de l'ion $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$ pour différentes longueurs d'onde ont été déduites de la valeur de l'ordonnée à l'origine des droites (fig. 10) et reproduites sur la figure 8; le spectre de cet anion présente un maximum pour 246 nm.

Détermination des équilibres et de leurs constantes pour les solutions concentrées

Un nouvel équilibre doit se superposer à l'équilibre précédent qui existe seul en solution diluée. La constante $K_{4,1}$ ne doit pas varier avec la concentration du niobium; elle nous est donc connue en solution concentrée.

Parmi les diverses hypothèses, seul l'équilibre



nous a permis, comme nous allons le montrer, de trouver une valeur de $K_{4,4}$ constante.

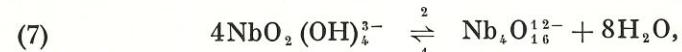
A partir des relations

$$\begin{aligned} A &= (\varepsilon_4 c_4 + \varepsilon_5 c_5 + \varepsilon_6 c_6) l, \\ C &= 4c_4 + c_5 + 4c_6 \end{aligned}$$

où ε_6 et c_6 représentent respectivement le coefficient d'extinction molaire et la concentration de l'ion $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$, et de

$$K_{4,4} = \frac{c_6}{c_5^4}$$

relatif à l'équilibre



on déduit

$$K_{4,4} = \frac{(2A - \varepsilon_5 C)(a - \varepsilon_4 b)^3}{(aC - 2A)^4},$$

en posant

$$a = \frac{4}{K_{4,4}(\text{OH}^-)^4} + \varepsilon_6,$$

$$b = 4 \left(\frac{1}{K_{4,4}(\text{OH}^-)^4} + 1 \right).$$

On en tire la relation

$$\frac{A}{C} = \frac{(\varepsilon_5 C - 2A)^{1/4}(a - \varepsilon_5 b)^{3/4}}{2b K_{4,4}^{1/4} C} + \frac{a}{2b}.$$

La fonction $\frac{A}{C} = \frac{f(\varepsilon_5 C - 2A)^{1/4}}{C}$ doit être une droite dont l'ordonnée à l'origine est $\frac{a}{2b}$ et la pente : $\frac{(a - \varepsilon_5 b)^{3/4}}{2b K_{4,4}^{1/4}}$.

Les fonctions $\frac{A}{C} = \frac{f(\varepsilon_5 C - 2A)^{1/4}}{C}$ ont été tracées sur la figure 11 pour $\lambda = 244$ et 248 nm.

A partir de la mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces droites, ainsi que celles tracées pour 232 , 236 et 240 nm, on déduit les valeurs de $K_{4,4}$, dont la valeur moyenne est

$$\bar{K}_{4,4} = (0,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}.$$

La mesure de l'ordonnée à l'origine de ces droites nous permet de calculer les valeurs des coefficients d'extinction molaire de l'anion $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ (voir fig. 8).

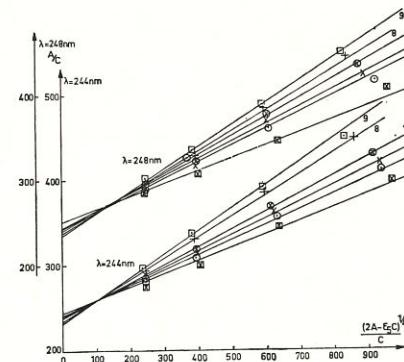


Fig. 11. — Fonctions $\frac{A}{C} = \frac{f(\varepsilon_5 C - 2A)^{1/4}}{C}$.

Solutions : $5 \cdot 10^{-3}$ N; $C_{\text{KCl}} = 1$ M.

Les droites n° x correspondent aux concentrations molaires x en OH^- .

Le niobate de sodium relatif à cet anion tétracondensé a été isolé récemment par Müller [6] : $\text{Na}_{12}\text{Nb}_4\text{O}_{16}$, $12\text{H}_2\text{O}$. La condensation 4 est la seule compatible avec les études cristallographiques effectuées sur ce sel.

En solution niobique de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ N, la proportion des ions $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$ reste faible par rapport à celles des ions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ et $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ même à $ph = 15$ ($2000 \text{ OH}^-/\text{Nb}$) : il y a respectivement : 11, 22 et 67 % de ces espèces en solution.

L'augmentation de la concentration en niobium dans les solutions favorise la présence des ions $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ suivant l'équilibre (7) qui est fortement déplacé dans le sens 2. Ceci permet d'expliquer qu'à l'état solide, seule la forme polycondensée précipite à partir d'une solution niobique saturée de potasse.

L'accumulation des charges de l'ion $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ ne lui confère pas une grande stabilité. Il s'hydrolyse facilement suivant l'équilibre (6) lorsque la concentration des ions OH^- n'est pas suffisante.

Griffith et Wickins [4] ont caractérisé les bandes d'un spectre Raman d'une solution niobique de pH 15,08 et conclu à la présence d'ions hexacondensés. A un tel pH, nous avons caractérisé les ions résultant de la superposition des équilibres (6) et (7). Comme le souligne Müller ([6 bis], p. 66), nous pensons que la différentiation entre les bandes d'un hexa- ou d'un tétraniobate est très difficile surtout quand elle n'est effectuée qu'à partir d'un spectre Raman d'une solution niobique. Les bandes intenses de ces deux niobates se situant dans le même domaine, seule une étude de spectres Raman effectuée sur diverses solutions niobiques de pH croissants permet une différentiation des spectres : c'est l'objet du travail actuellement en cours au laboratoire.

IV. — CONCLUSION

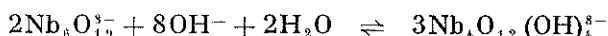
Les domaines d'existence de nouveaux anions du niobium V en solution alcaline et très alcaline ont pu être définis après une étude par spectrophotométrie ultraviolette.

La stabilité des solutions et la réversibilité des équilibres a été vérifiée; c'est en comparant les spectres de solutions de même pH mais provenant de l'addition de potasse, de soude ou de tétraméthylammonium que nous avons montré que la présence de paires d'ions dans ces solutions était faible ou négligeable.

La formation de deux points isobestiques entre les spectres de solutions de $\text{pH} = 13,96$ et $14,47$ nous a permis de séparer en trois domaines de pH cette étude; cette séparation a été justifiée par les calculs des constantes d'équilibre entre les divers anions que nous avons caractérisés.

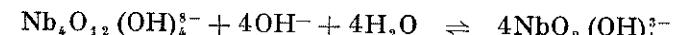
1^o La coexistence, la condensation et les constantes de stabilité des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) avaient été déterminées par l'un d'entre nous pour $8,5 < \text{pH} < 11,5$. Le calcul des coefficients d'extinction molaire de chaque isopolyanion a permis d'élargir ce domaine jusqu'à $\text{pH} = 13,96$, limite où n'existent que les ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, justifiant ainsi les valeurs constantes de stabilité de ces ions.

2^o En milieu plus alcalin ($13,96 < \text{pH} < 14,47$), un seul équilibre entre les ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et une nouvelle espèce a lieu. Les mesures d'absorption ont permis de définir l'équilibre par sa constante et d'identifier la nouvelle espèce niobique présente dans cet intervalle de pH : il s'agit de l'ion tétracondensé $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ et la constante de l'équilibre



est égale à $0,25 \pm 0,03$ (cette valeur n'est pas influencée par la concentration en niobium des solutions). A $\text{pH} = 14,47$, la proportion des ions tétracondensés est de 97 %.

3^o A $\text{pH} > 14,47$, l'existence d'un seul équilibre n'a pu être vérifiée que pour des solutions de concentration en niobium inférieures à $1,56 \cdot 10^{-4}$ N. La constante de l'équilibre



est de $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$.

Dans des solutions plus concentrées en niobium, ces ions monocondensés se transforment en $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ suivant l'équilibre



de constante $(0,6 \pm 0,4) \cdot 10^9$.

Les coefficients d'extinction molaire de tous les ions ont été calculés entre 220 et 300 nm.

La coordinence 6 est la seule possible pour tous ces ions entraînant leur condensation presque immédiate. Pour V^{5+} , W^{6+} et Mo^{6+} , la condensation 1 et la coordinence 4 sont celles des anions existant en milieu basique. Dans le cas de Nb^{5+} , les ions $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{8-}$ de condensation 1 et de coordinence 6 n'existent qu'à $\text{pH} > 14,5$ et essentiellement en solution diluée. Le cas du niobium est à rapprocher de celui de Sb^{5+} [28] bien que son rayon ionique soit plus faible.

La difficulté de préparation à l'état pur de niobates de rapport alcalin/Nb supérieur à 8/6 est due à l'hydrolyse des ions de condensation 1 et 4 en ions hexacondensés dont le domaine d'existence débute à $\text{pH} = 14,47$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CHRIST, CLARK et EWANS, *Acta Cryst.*, t. 7, 1954, p. 801.
- [2] (a) M. LEHNE et H. GOETZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 3, 1961, p. 334; (b) J. LEIGHT, M. LEHNE et R. ROHMER, *Ibid.*, t. 2, 1963, p. 213.
- [3] G. JANDER et D. ERTEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 14, 1960, p. 71.
- [4] W. P. GRIFFITH et T. D. WICKINS, *J. Chem. Soc., A*, 1966, p. 1087.
- [5] R. S. TOBIAS, *Can. J. Chem.*, t. 43, 1965, p. 1222.
- [6] M. MÜLLER, *Rev. Chim. min.*, t. 7, 1970, p. 359; 6 bis, *Thèse de Doctorat*, Strasbourg, 1970.
- [7] W. P. GRIFFITH et P. J. B. LESNIAK, *J. Chem. Soc., A*, 1969, p. 1066.
- [8] P. SOUCHAY, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, 1969.
- [9] F. CHAUVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 5, 1960, p. 819.
- [10] B. SPINNER, *Rev. Chim. min.*, t. 5, 1968, p. 839.
- [11] A. GOIFFON et B. SPINNER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
- [12] Y. DARTIGUENAVE, M. LEHNE et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 7, 1966, p. 1679.

- [13] G. NEUMANN, *Acta Chem. Scand.*, t. 18, 1964, p. 278.
 [14] W. H. NELSON et R. S. TOBIAS, *Inorg. Chem.*, t. 2 (5), 1963, p. 985.
 [15] N. KHEDDAR et B. SPINNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 12, 1971, p. 4284.
 [16] B. SPINNER et N. KHEDDAR, *Rev. Chim. min.*, t. 8, 1971, p. 777.
 [17] Y. DARTIGUENAVE, M. LEHNE et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 1, 1965, p. 62.
 [18] J. E. GUERCHAIS, *Thèse de Doctorat-Ingénieur*, Strasbourg, 1963.
 [19] J. P. SCHWING, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1961.
 [20] G. SCHORCH, *Thèse de Doctorat-Ingénieur*, Strasbourg, 1961.
 [21] R. A. ROBINSON et R. H. STOKES, *Electrolyte solutions*, Butterwoerths Scientific Publications, London, 1959.
 [22] J. COLLEMAN, L. VARGA et S. MARTIN, *Inorg. Chem.*, t. 9, 1970, p. 1015.
 [23] R. ROHMER et J. E. GUERCHAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 2, 1962, p. 259.
 [24] J. DEHAND, *Rev. Chim. min.*, t. 2, 1965, p. 321.
 [25] SANTESSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 24, 1875, p. 52.
 [26] NAKAMOTO, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley, New York, 1963.
 [27] O. GLEMSER et K. H. TYTKO, *Z. Naturforsch.*, t. 246, 1969, p. 648.
 [28] A. F. WELLS, *Structural inorganic chemistry*, Oxford University Press, 1962.

(Manuscrit reçu le 9 octobre 1972.)

Revue de Chimie minérale,
t. 10, 1973, p. 503

Décomposition thermique du chlorosulfate de gallium

par

Michel DRACHE, Bernard VANDORPE et Joseph HEUBEL

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale I, C. 8,
B. P. n° 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq

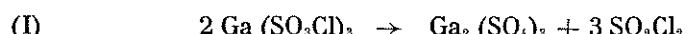
RÉSUMÉ. — La première étape de la thermolyse est une dissociation en SO_3 et GaCl_3 , vers 70°C en régime dynamique sous pression atmosphérique, observable dès 55°C sous pression réduite. La deuxième étape est une réaction de GaCl_3 sur SO_3 formant $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ et SO_2Cl_2 . La température de début de décomposition ainsi que l'étape primaire semblent pouvoir être reliées à l'électronégativité du cation.

Thermal decomposition of gallium chlorosulfate

SUMMARY. — The first step of the thermolysis is a dissociation into SO_3 and GaCl_3 , near 70°C with dynamic conditions under atmospheric pressure, as soon as 55°C under reduced pressure. The second step is a reaction between GaCl_3 and SO_3 yielding $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ and SO_2Cl_2 . Initial decomposition temperature as well as first step seem to be connected with cation electronegativity.

Le chlorosulfate de gallium, isolé pour la première fois en 1970 [1] se décompose apparemment de deux manières différentes suivant le programme thermique.

Si l'élévation de température est lente ($12,5^\circ/\text{h}$) les pertes de masse observées à la thermobalance (fig. 1, courbe a), le fait que l'on caractérise SO_2Cl_2 dans la phase gaz par spectrométrie infrarouge et le dosage du résidu solide obtenu entre 300 et 600°C s'accordent apparemment avec l'équation globale



analogue à celle obtenue pour LiSO_3Cl [2] et $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ [1].