



HAL
open science

Contribution à l'étude des nitrites en solution aqueuse

Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Paul Hagenmuller. Contribution à l'étude des nitrites en solution aqueuse. Matériaux. Université de Paris, 1950. Français. NNT: . tel-00599747

HAL Id: tel-00599747

<https://theses.hal.science/tel-00599747>

Submitted on 10 Jun 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

SÉRIE A, N° 2353
N° D'ORDRE :
3225

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAUL HAGENMULLER

Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.

- 1^{re} THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITRATES EN SOLUTION
AQUEUSE.
- 2^e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Juin 1950 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL *Président.*
RIBAUD..... }
P. JOB..... } *Examineurs.*
A. CHRÉTIEN }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT GERMAIN

—
1950

Doyen..... M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PIVRETEAU.....	T Géologie.
A. DENJOY	T Théorie des fonctions.	ROCARD.....	T Physique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	H. CARTAN.....	T Mathématiques générales.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	SCHAEFFER.....	T Physiologie des fonctions.
Robert LÉVY.....	T Physiologie comparée.	LAFFITTE.....	T Chimie (P. C. B.).
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	F'AVARD.....	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	GOULOMB.....	T Physique du Globe.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	M ^{lle} COUSIN.....	T Biologie animale (P.C.B.).
Mme RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	A. CHRÉTIEN.....	Chimie (P. C. B.).
FOCH.....	T Mécanique physique et expérimentale.	P. DRACH.....	Zoologie.
PAUTHERNIER.....	T Electrotechnique générale.	KASTLER.....	Physique.
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.	CHATELET.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
JOB.....	T Chimie générale.	EPHRUSSI.....	T Génétique.
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	BAUER.....	T Chimie-Physique.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
PÈRES.....	T Mécanique rationnelle.	GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.)
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	LUCAS.....	Physique.
LAUGIER.....	T Physiologie générale.	A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
TOUSSAINT.....	T Technique aéronautique.	ARNULF.....	Optique appliquée.
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).	MAX MORAND.....	Physique.
G. RIBAUD.....	T Hautes températures.	SOLLEILLET.....	Physique.
CHAZY.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FORTIER.....	T Mécanique expérimentale des fluides.
GROZE.....	T Physique théorique et Physique céleste.	DANJON.....	T Astronomie.
DUPONT.....	T Théories chimiques.	FROMAGEOT.....	Chimie Biologique.
VALIRON.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
BARRABÉ.....	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	JANET.....	Mathématiques générales.
VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.	PETIT.....	T Biologie maritime.
G. DARMOIS.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	QUENEY.....	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
Jacques BOURCART.	T Géographie physique et Géologie dynamique.	GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
AUBEL.....	T Chimie biologique.	EICHHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
M ^{me} JOLIOU-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.	DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B.).
PLANTEFOL.....	T Botanique.	LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
CABANNES.....	T Recherches physiques.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	Chimie-physique.
GRASSÉ.....	T Evolution des êtres organisés.	THELLIER.....	Physique du Globe.
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	AUDUBERT.....	Electrochimie.
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	L'HERITIER.....	Génétique.
CHAUDRON.....	T Chimie appliquée.	GRIVET.....	T Radioélectricité.
WYART.....	T Minéralogie.	PONCIN.....	Mécanique des fluides.
TEISSIER.....	T Zoologie.	THIRY.....	T Mécanique appliquée.
MANGENOT.....	T Biologie végétale.	DUBREIL.....	Mathématiques générales.
P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.	QUELET.....	Chimie (P. C. B.).
MONNIER.....	Physiologie générale.	CAGNIARD.....	Géophysique appliquée.
		CHAMPETIER.....	Chimie appliquée.
		CUVILLIER.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		JUNG.....	Pétrographie.
		TRILLAT.....	Physique (P. C. B.).
		WIEMANN.....	Chimie (P. C. B.).
		LICHNEROWICZ.....	Mathématiques.
		JACQUINOT.....	Physique (P. C. B.).
		VASSY.....	Physique de l'Atmosphère
		DESTOUCHES.....	Théories physiques.

Secrétaire..... CH. MONIER

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

A MES PARENTS

A MON ONCLE JEAN

A LA MÉMOIRE

D'ANDRÉ ROYER

ET DE MARCEL LEJEUNE

morts dans les kommandos de Buchenwald.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie S. P. C. N. sous la direction de M. André Chrétien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

C'est pour moi un agréable devoir d'exprimer à mon Maître toute ma reconnaissance pour la paternelle affection qu'il m'a prodiguée pendant la durée de mon travail. Je le remercie très cordialement de la sollicitude morale et matérielle qu'il m'a témoignée en des heures difficiles. Les conseils judicieux qu'il m'a apportés avec une clairvoyance exceptionnelle dans mon travail m'ont été particulièrement précieux.

Je tiens à exprimer à mes camarades de laboratoire ma profonde gratitude pour l'esprit d'équipe qui les anime et une amitié de tous les instants que j'apprécie tout particulièrement.

Je prie Messieurs les Professeurs Louis Hackspill et Gustave Ribaud, Membres de l'Institut, et Monsieur le Professeur Paul Job de bien vouloir agréer l'expression de ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITRITES EN SOLUTION AQUEUSE

Par PAUL HAGENMULLER

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

1^o BUT DU TRAVAIL. — L'étude des travaux antérieurs et l'expérience nous ayant amené à constater la présence d'anomalies dans les propriétés physiques de certaines solutions aqueuses de nitrites, il nous a paru intéressant d'effectuer une étude systématique du comportement de l'ion NO_2^- .

Ray relève une discordance entre la somme des conductivités moléculaires du nitrite mercurique et de nitrites alcalins ou alcalino-terreux et la conductivité moléculaire de sels doubles correspondants : $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2\text{NO}_2\text{K}$; $2(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $3\text{NO}_2\text{K}$; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2(\text{NO}_2)\text{Na}$; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$; $3(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ (1) et conclut à la présence d'ions $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$, mais en faible quantité.

Une étude cryoscopique des solutions de ces sels doubles (2) confirme ces résultats, dans la mesure où la méthode de Raoult permet d'être affirmatif.

Sherill (3) attribue à l'ion $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$ une stabilité cinq cents fois plus grande que celle de l'ion $[\text{HgCl}_4]^-$ à la suite de mesures de forces électromotrices.

D'autre part, des mesures conductimétriques effectuées sur des solutions du sel double $2(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Hg ont amené Ray à attribuer la formule $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_5]\text{Hg}$ à ce sel en solution (4). Des données cryoscopiques ultérieures de Ray et Mukherjée (2) mettent d'ailleurs ce résultat en doute sans que le problème en soit pour autant résolu.

D'après nos observations, les solutions de nitrite de plomb présentent une coloration jaune foncé avec un coefficient d'absorption lumineuse qui n'est pas proportionnel à la concentration. L'apparition

d'un ion nouveau dû à la formation partielle d'un autocomplexe est à envisager.

On signale d'ailleurs de nombreux sels doubles cristallisés formés à partir du nitrite de plomb : $2(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $3\text{NO}_2\text{K}$ avec 0 ou $1/2 \text{H}_2\text{O}$ (Fischer (5); Hampe (6); Chilesotti (7); $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $2\text{NO}_2\text{K}$, H_2O (Lang (8)); $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, NO_2Cs , H_2O (Jamieson (9)).

En solution aqueuse le nitrite de cuivre II présente, quelle que soit sa concentration, une coloration verte. Les valeurs de la conductibilité, déterminées par Ray et Dhar (10), correspondent approximativement à la formation de deux ions. Ce sel n'a jamais été isolé, mais Kurtenacker (11) signale un composé $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]\text{K}_2$ qui se dissoudrait dans l'eau sans dissociation. Fock (12) cite un composé similaire du rubidium. On signale encore comme combinaisons de ce type $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})_2]\text{CuBa}$ (11) et $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$, très soluble dans l'eau et dû à Ephraïm (13). Przybilla a préparé plusieurs nitrites doubles à base de cuivre. Tout récemment, complétant le travail de Kossiakov et Sickmann (14), Gallais et Vives (15) ont étudié la variation de densité optique de mélanges de sulfate de cuivre et de nitrite de sodium et conclu à la présence de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})^m]^+$ dans le mélange SO_4Cu , $2\text{NO}_2\text{Na}$ et de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})^n]$ et de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})^p]^-$ en présence d'excès de NO_2^- . L'électrophorèse (15) de différents mélanges tend à confirmer ces résultats dans la mesure où les ions SO_4^- n'exercent pas d'influence sur les phénomènes observés.

On signale également des nitrites doubles ou même triples de zinc, de nickel, de cobalt divalent, de platine divalent et tétravalent, de chrome, à l'état cristallin.

Le cobaltihexanitrite de sodium tient une place de choix dans la chimie analytique pour le dosage de l'ion potassium.

En somme, il n'existe sur le comportement de l'ion NO_2^- en solution aqueuse que des travaux très fragmentaires et souvent contradictoires. On peut prévoir cependant, vu le nombre des combinaisons à l'état solide et la faible électroaffinité de l'ion NO_2^- propice à sa dissimulation, la formation en solution de sels complexes analogues à ceux que donnent, par exemple, les solutions de cyanures lourds.

2° MÉTHODE DE TRAVAIL. — Pour l'étude des solutions de nitrites, nous avons eu recours essentiellement à la méthode dite « des variations continues » créée par Urbain (16), (17) et à laquelle P. Job (18) a donné une empreinte décisive. Des solutions de deux corps A et B susceptibles de se combiner sont mélangées en proportions variables. Dans chaque cas on mesure une propriété physique. Celle-ci doit être indépendante de la concentration de A et B dans les solutions-mères ou en être une fonction additive. On trace alors la courbe représentant les écarts entre la valeur obtenue de la propriété et celle

qui résulterait de la règle des mélanges. P. Job démontre que la composition x de l'optimum de cette courbe n'est autre que celle de la combinaison elle-même, si les solutions-mères de A et B sont équimoléculaires. En appliquant la loi d'action des masses aux maxima obtenus avec des mélanges de solutions non équimoléculaires, on peut déterminer la constante de dissociation du composé formé. Nous avons d'ailleurs fait appel à d'autres méthodes de détermination, reposant soit sur l'étude de la forme des courbes obtenues, soit sur la comparaison de deux d'entre elles.

En principe la méthode des « variations continues » n'est valable que sous deux conditions (18) :

- 1° A et B ont une formule fixe indépendante de la concentration ;
- 2° Il ne se forme qu'une seule combinaison en solution.

Nous nous sommes assurés que ces conditions étaient remplies en opérant dans des domaines de concentration aussi vastes que possible ; la composition x attribuée au composé formé doit rester constante.

Par des mesures de densité nous avons vérifié que les volumes spécifiques des solutions utilisées obéissent pratiquement à la règle des mélanges, précaution particulièrement requise pour l'obtention d'une grande précision.

E. Darmois a très heureusement insisté sur le caractère arbitraire des concentrations molaires en volumes et recommande l'utilisation des activités (19). Le premier inconvénient, inhérent à la méthode, ne pouvait être évité. Par ailleurs il était impossible de mesurer l'activité individuelle d'ions complexes non isolés en solution, ni même de la déterminer par le calcul à partir de la force ionique, le rayon ionique nous étant inconnu. Mais en opérant dans des solutions salines concentrées — à force ionique constante par conséquent — nous avons systématiquement retrouvé des résultats confirmant l'interprétation des mesures effectuées dans l'eau pure.

La condition d'additivité que doit remplir la propriété physique utilisée en limite singulièrement le choix.

Nous avons songé primitivement au coefficient d'absorption lumineuse $k = \log \frac{I}{I_0}$ qui est rigoureusement additif (loi de Beer-Lambert) et que de nombreux auteurs ont utilisé avec succès, tels P. Job (18), (20), (21), A. Chrétien (22) et R. H. Muller (23). Nous avons réalisé à cet effet le montage dont nous donnons ci-joint le schéma (fig. 1) et qui utilisait une cellule photoélectrique d'arrêt au cæsium ; ce montage était susceptible de donner des erreurs expérimentales inférieures à 1 o/o. Mais la présence très probable de bandes d'absorption identiques dans les spectres des mélanges à base de $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ ou $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$ et ceux des solutions primitives de ces sels allait à l'encontre de la condition d'additivité requise. Dans d'autres

$2\text{NO}_2\text{Me}^I$ et $2(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, $3(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$. Le domaine de molarité utilisé était compris entre M et M/5. L'acétate de plomb nous a donné des résultats analogues à ceux du nitrate.

Les difficultés rencontrées dans l'emploi de la constante d'absorption lumineuse nous ont décidé à recourir à des mesures d'indice de réfraction. Cette propriété a été utilisée en particulier pour l'étude de la neutralisation des acides chlorhydrique ou sulfurique par Chéneveau (24), de l'acide nitrique par Féry (25), des acides iodique, dithionique ou chromique par Cornec (26). Les auteurs roumains Spacu et Popper (27) et allemands Asmus et Reich (28) ont fait appel à l'indice de réfraction pour étudier les complexes chlorés du cuivre par la méthode des « variations continues ». Nous nous proposons d'utiliser l'indice de réfraction de Lorenz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$. Les écarts à la règle des mélanges portant au plus sur 2 ou 3 unités de la 4^e décimale de cette quantité, nous avons dû renoncer là encore à tirer des conclusions faute d'une sensibilité suffisante du procédé.

La méthode à laquelle nous nous sommes finalement arrêté est la cryométrie (29), (30). Les écarts cryométriques se mesurent avec une très grande précision en solution concentrée, mais il est indispensable de travailler à plusieurs concentrations et de comparer les résultats obtenus, car l'additivité est moins rigoureuse dans ce domaine que pour les solutions diluées.

Les mesures ont été effectuées avec un thermomètre Beckmann permettant d'apprécier le $1/200^\circ$. La solution étudiée se trouvait dans une éprouvette de verre placée dans une enceinte d'air d'une faible épaisseur, contenue elle-même dans un Dewar argenté. Celui-ci était rempli jusqu'à 1 cm. au-dessous du niveau de la solution d'alcool refroidie périodiquement par l'addition d'air liquide, de façon à avoir constamment une température inférieure d'une dizaine de degrés à celle de la solution de mesure. L'agitation qui doit être régulière était assurée par un système bielle-manivelle qu'actionnait un petit moteur électrique.

Nous avons adopté la méthode de mesure de Moulin (31). Par suite de la différence de température élevée entre la solution et le bain réfrigérant, la température décroît hyperboliquement après établissement de l'équilibre thermique. Moulin démontre que la température de congélation commençante est à l'intersection de la tangente à l'hyperbole et de la droite de température descendante. Dans les cas où une précision toute particulière était requise, nous avons utilisé un Dewar non argenté et procédé par réchauffement lent. La courbe température-temps présente un palier prolongé qui est pris pour valeur de référence (32).

Étant donné le caractère relatif de nos mesures et le domaine de température limité dans lequel nous opérons, nous n'avons pas jugé utile de faire des corrections thermométriques.

Nous avons complété ce travail par des mesures d'abaissement du point d'eutexie de sels ayant un ion commun avec le sel complexe décelé. Cette méthode fait suite à l'utilisation par Löwenherz (33), Livingston (34), (35), Eugène Darmois et son école (36), (37), (38), (39) des mesures d'abaissement des points de transition et des points indifférents d'hydrates salins; elle a été mise au point par Cornec et Muller (32) et employée depuis avec succès (40), (41), (41 bis). Pour cette mesure les coefficients d'activité ionique varient peu en fonction de la concentration de l'électrolyte ajouté. L'extrapolation de la courbe $\frac{\theta}{m} = f(\sqrt{m})$, où θ est l'abaissement du point cryohydratique et m la molarité de l'ensemble ionique étudié, donne la masse moléculaire selon la formule de Debye et Hückel :

$$1 - \varphi = A\sqrt{m}$$

où φ est le rapport de l'abaissement cryoscopique molaire à celui qui correspond à $m=0$ et A une constante indépendante de la concentration. Les ions communs avec ceux du corps de fond n'exercent pas d'influence sur le point de congélation, pourvu que la solution saline en équilibre avec le mélange glace + sel soit totalement dissociée ou presque. Seuls les ions distincts de ceux du corps de fond interviennent alors.

Il nous a paru intéressant de recouper nos résultats par des mesures de conductibilité spécifique. Cette constante physique, ne présentant de caractère additif sous aucune forme, n'a pu être utilisée dans le cadre de la méthode « des variations continues ». Mais elle nous a permis de déterminer la constante de dissociation d'un complexe en solution, dont la formule a préalablement été établie cryoscopiquement. Les mesures ont été effectuées avec l'appareil à pont (42) en usage dans notre laboratoire.

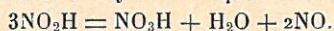
3° PRÉPARATION DES SOLUTIONS DE NITRITES. — Nos mesures ont porté sur des mélanges de solutions de nitrites de métaux susceptibles de se complexer et de nitrites de métaux inaptes à se dissimuler.

Ces solutions ont été préparées par voie aqueuse, par double décomposition à partir du nitrite de baryum et du sulfate du métal choisi, ou à partir du nitrite d'argent et du chlorure de ce métal. Les sels sont pris en quantité stœchiométrique. Le nitrite de baryum est le produit commercial soigneusement purifié par recristallisation dans l'eau et clairçage. Le nitrite d'argent est préparé par double décomposition à partir du nitrite de potassium et du nitrite d'argent en léger excès pour éviter la formation de sel double.

Les solutions devraient être exemptes de toute impureté, propriété qui a été vérifiée en particulier par des dosages concomitants de l'ion NO_2^- (procédé Lunge par manganimétrie à 40°) et du cation par les procédés appropriés.

Il fallait également pouvoir les obtenir aussi concentrées que pos-

sible. Or, l'acide nitreux étant un acide moyen ($pK = 3.4$), les solutions contenant un cation acide ont une tendance à l'hydrolyse qui est d'autant plus marquée qu'elles sont plus concentrées ; ce phénomène est alors hâté par l'autoxydation-réduction spontanée de l'acide nitreux avec dégagement d'oxyde azotique :



Cette hydrolyse permet d'ailleurs une préparation remarquablement commode de l'oxyde azotique pur (43).

Elle a rendu impossible l'obtention de solutions de nitrites de métaux de valence supérieure ou égale à 3 à une concentration suffisante pour permettre des mesures fructueuses. Nous avons particulièrement regretté cette lacune pour le cobalt trivalent, l'existence de l'ion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$, dont la chimie analytique tire grand parti, ne faisant aucun doute.

Nous avons renoncé aussi à préparer des solutions de nitrite d'ammonium en raison de la rapidité de décomposition de ce corps en azote et en eau.

Pour l'obtention des solutions des nitrites divalents les plus lourds, nous avons été amené à prendre certaines précautions.

La préparation est effectuée à 0° avec une très faible agitation mécanique. Quand une concentration semblait nécessaire, elle était effectuée par congélations successives. Il était indispensable d'effectuer les mesures sur des solutions absolument fraîches ; celles-ci s'altéraient très rapidement, souvent bien avant qu'un début de précipitation ait rendu l'hydrolyse évidente. Les solutions de nitrites de plomb et de cuivre en particulier ne se conservaient que quelques heures aux concentrations les plus élevées.

Dans ces conditions nous n'avons pu dépasser une molarité de M/2 pour le nitrite mercurique et le nitrite de zinc, de M/3 pour les nitrites de cuivre divalent, de plomb, de cadmium, de cobalt, de nickel, de manganèse et même de M/4 pour le nitrite de thallium.

Les solutions de nitrite mercurique se décomposent en donnant essentiellement du nitrate mercurique qui reste en solution et des vapeurs nitreuses ; accessoirement il se forme de l'oxyde mercurique.

Les solutions de nitrite de plomb déposent un oxyde basique, auquel l'analyse attribue une formule voisine de $(\text{NO}_2)_2\text{Pb} \cdot \text{PbO}$ et, malgré l'acidité de la solution, du carbonate de plomb dû à l'action du gaz carbonique de l'air.

Le nitrite de cuivre divalent s'hydrolyse avec formation de $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, CuO , déjà signalé par Hampe (6). Le nitrite de zinc donne une précipitation de $(\text{NO}_2)_2\text{Zn}$, ZnO , le nitrite de cadmium de $(\text{NO}_2)_2\text{Cd}$, CdO . Les nitrites de thallium et de manganèse donnent respectivement naissance à TlOH et MnO_2 hydraté.

Signalons que nous nous sommes abstenu d'utiliser des solutions de nitrite ferreux, qui donnent rapidement à l'air une précipitation d'hydroxyde ferrique.

Les solutions de nitrites de glucinium et de mercure monovalent se sont avérées absolument instables.

Le nitrite d'argent qui est très peu soluble ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mol.-g./l.) ne pouvait rentrer dans le cadre d'une étude en solution.

CHAPITRE II

LES NITRITES COMPLEXES

A BASE DE MERCURE, CADMIUM, PLOMB ET CUIVRE

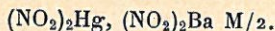
1° COMPLEXES AU MERCURE. — Pour le mercure nous n'avons pu effectuer de mesures que sur des mélanges de nitrite mercurique et de nitrites de métaux divalents ; grâce à un pH relativement acide ($pH = 5$) le léger louche qui apparaît aux faibles concentrations en nitrite mercurique ne diminue pas la précision des résultats obtenus.

Les mesures portent sur des mixtes contenant un nitrite alcalino-terreux (baryum, strontium, calcium), le nitrite de zinc ; cadmium, nickel, cobalt, manganèse divalent, plomb ou magnésium. Leur domaine s'étend de $M/2$ à $M/6$.

Dans tous les cas la courbe des écarts cryométriques présente un maximum très net pour le mixte de rapport $1(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $1(\text{NO}_2)_2\text{Me}$. Ce maximum est à peine décalé de 1 à 2,5 o/o vers le nitrite mercurique dans certains cas. Ce léger déplacement semble dû à une polymérisation partielle du nitrite mercurique. Une étude ultérieure nous permettra d'ailleurs de constater la faible importance de cette polymérisation.

Nous concluons à la formation en solution aqueuse de l'ion complexe $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$, à l'état plus ou moins dissocié.

Voici quelques exemples :



o/o de $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$	Abaissements cryoscopiques	Ecart
100	— $1^{\circ}195$	
90	— $1^{\circ}14$	$0^{\circ}155$
80	— $1^{\circ}07$	$0^{\circ}31$
70	— $1^{\circ}035$	$0^{\circ}435$
60	— $1^{\circ}025$	$0^{\circ}54$
50	— $1^{\circ}075$	$0^{\circ}58$
40	— $1^{\circ}21$	$0^{\circ}535$
30	— $1^{\circ}40$	$0^{\circ}43$
20	— $1^{\circ}63$	$0^{\circ}295$
10	— $1^{\circ}87$	$0^{\circ}145$
0	— $2^{\circ}10$	

$(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Zn}$ M/3 (Fig. 2).

o/o de $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$	Abaissements cryoscopiques	Ecart
100	— 0°76	
90	— 0°73	0°085
80	— 0°73	0°16
70	— 0°75	0°205
60	— 0°78	0°24
50	— 0°82	0°26
40	— 0°915	0°235
30	— 1°02	0°20
20	— 1°14	0°15
10	— 1°26	0°08
0	— 1°395	

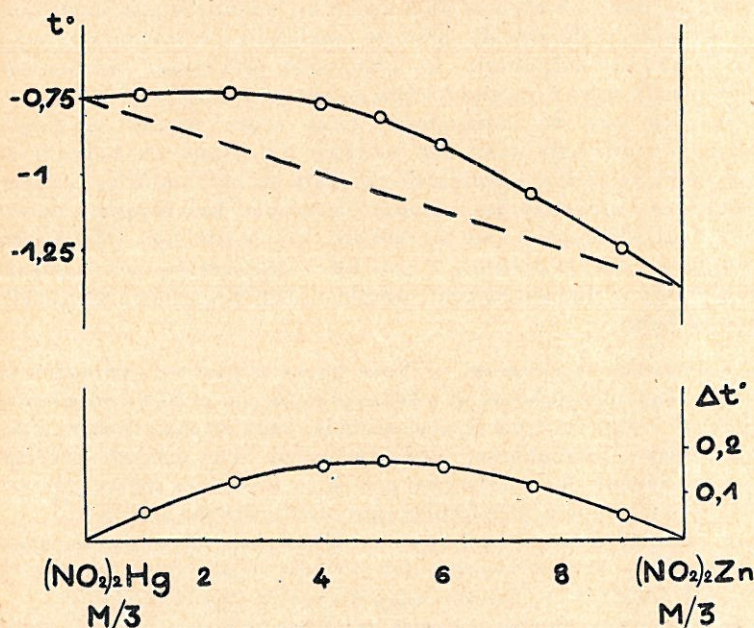


Fig. 2.

Les mixtes de solutions de nitrite mercurique et de nitrites de métaux alcalins ou de thallium monovalent donnent un louche colloïdal blanc de sel basique; des dosages manganométriques de NO_2^- et électrolytiques de Hg^{++} permettent d'attribuer à ce louche la formule $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, HgO , $n\text{H}_2\text{O}$. Il est suffisamment épais pour fausser les mesures cryométriques et rendre ainsi très aléatoire une interpré-

tation des courbes d'écart. Dans la mesure pourtant où une conclusion peut être tirée, il semble que les maxima correspondent à un rapport voisin de $1(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2\text{NO}_2\text{Me}$ des constituants. L'existence d'ions $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$ s'en trouverait confirmée.

En dehors des louches de sel basique signalés ci dessus, il se forme dans les mélanges de solutions de nitrite mercurique et de nitrites de cæsium, rubidium ou thallium (pour une molarité supérieure à M 3) de petites quantités de sels doubles finement granulés, de couleur « terre de Sienne ». Une analyse systématique de ces produits a permis de leur attribuer respectivement les formules :

$(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Cs , H_2O ; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Rb , H_2O ; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Tl , H_2O . Ces sels doubles, qui ne paraissent pas avoir été signalés dans des travaux antérieurs, ont une solubilité dans l'eau croissante du premier au troisième, mais ils sont insolubles dans l'alcool et l'éther. Ils précipitent d'autant plus abondamment que les solutions-mères sont mélangées dans un rapport plus voisin du rapport stœchiométrique. Leur formule, différente de celle des combinaisons obtenues en solution, ne saurait surprendre, les complexes présentant très souvent une disparité entre formules à l'état solide et en solution.

Dans un but de vérification, nous avons étudié le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ dans une solution de nitrate de baryum de molarité M/10 et une solution de chlorure de baryum M/2, de façon à diminuer l'influence des facteurs d'activités. Les résultats de ces essais sont identiques aux précédents. Les écarts sont même plus accentués encore, la présence d'ions Ba^{++} supplémentaires entravant notablement la dissociation du complexe $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$ en ses constituants simples.

2° COMPLEXES AU CADMIUM. — Nous avons étudié des mélanges de solutions équimoléculaires de nitrite de cadmium et de divers nitrites divalents : outre les trois alcalinoterreux, ceux de magnésium, zinc, cobalt, nickel, manganèse, plomb et cuivre. Les mesures cryométriques donnent des écarts très nets à la règle des mélanges ; ces écarts sont cependant plus faibles que dans le cas du mercure.

Les maxima d'écarts obtenus sont fixes pour les molarités utilisées M/3, M/4, M/6 et donnent une formule sensiblement voisine de $(\text{NO}_2)_2\text{Cd}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$; l'anion complexe est du type $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^-$.

Les mesures cryométriques utilisant des mélanges à base de nitrite de potassium, de sodium ou de lithium donnent un maximum d'écart pour une fraction de 0,53 à 0,55 de nitrite alcalin dans le mélange (fig. 3). Nous avons conclu à la présence d'ions $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]^-$, accompagnés d'une faible quantité d'ions $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^-$.

Aux molarités de M/4 et M/6, les mélanges de nitrite de cadmium et de nitrite de thallium amènent une abondante précipitation de TlOH .

Il se forme de même un précipité de $(\text{NO}_2)_2\text{Cd}$, CdO quand on met en présence des solutions M/3 ou M/4 de nitrite de cadmium et de nitrite de cæsium ou de rubidium ; la cæsine et le rubidine comptant parmi les bases les plus fortes, on peut sans doute mettre en cause le pH trop alcalin des solutions de nitrite de cæsium et de rubidium ($\text{pH}=8$).

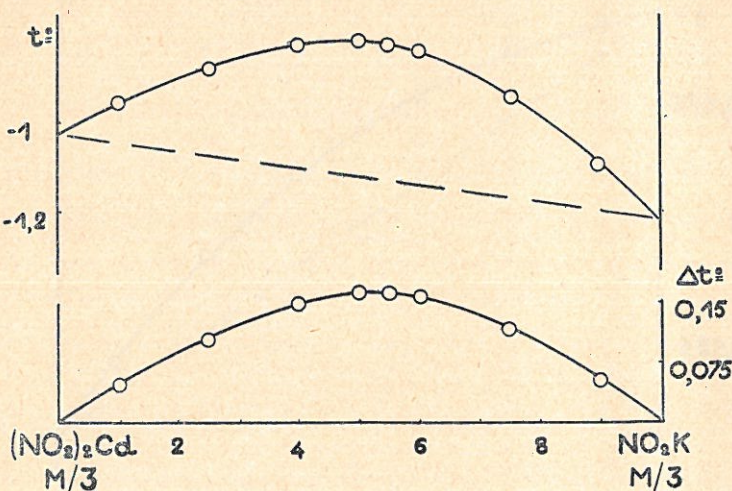


Fig. 3.

3° COMPLEXES AU PLOMB ET AU CUIVRE (1). — Pour les mélanges à base de nitrite de plomb et de nitrite de cuivre, les écarts sont moins prononcés que dans les cas précédents. Les combinaisons formées semblent plus dissociées.

Dans les mélanges équimoléculaires de nitrite de plomb et de nitrite alcalin (potassium, sodium, lithium, cæsium, rubidium), les courbes d'écarts cryométriques présentent un maximum pour le rapport $1(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $1\text{NO}_2\text{Me}^1$, correspondant à un ion $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]^-$ (fig. 4).

Avec les nitrites des métaux divalents préparés, le nitrite de plomb donne un complexe de formule $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$. Le plomb se dissimule en partie dans un ion $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^{=}$.

Les solutions équimoléculaires de nitrite de cuivre et de nitrites monovalents ou divalents cités ci-dessus présentent un maximum d'écart pour les formules $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, NO_2Me^1 et $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$

(1) A. CHRÉTIEN et P. HAGENMULLER. Sur les nitrites complexes de plomb ou de cuivre. *C. R.* 1950, 230, 2296.

(fig. 5). On met ainsi en évidence les ions complexes $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$ et $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{=}$.

Pour les mélanges de nitrite de cuivre et de nitrites divalents, le maximum est d'ailleurs en général légèrement décalé vers les solutions plus riches en $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$. On peut supposer qu'il se forme à côté de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{=}$ quelques ions moins riches en NO_2^- .

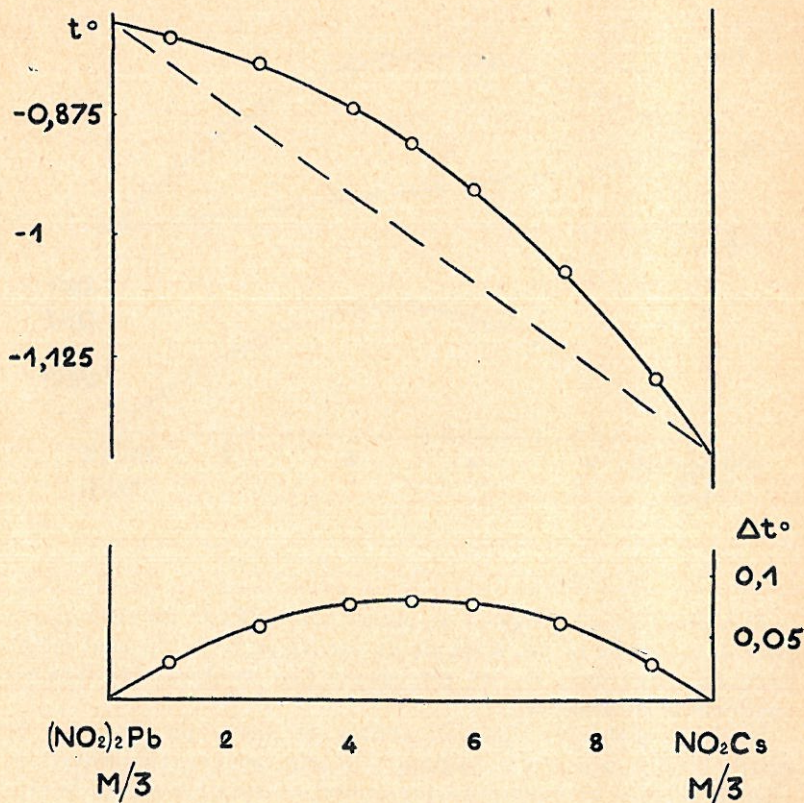


Fig. 4.

Il nous a paru intéressant de chercher les raisons pour lesquelles nos résultats sont en contradiction avec la formation de la combinaison non électrolytique signalée par ailleurs (15) : $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]$.

L'existence de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]$ reposait sur une étude des mélanges $\text{SO}_4\text{Cu} - \text{NO}_2\text{Na}$ en solution aqueuse, effectuée à l'aide de la méthode « des variations continues » ; la propriété physique utilisée pour les mesures était la densité optique. Nous avons repris ce travail en

recourant au point de congélation commençante, substituant au sulfate de cuivre le chlorure, le nitrate, l'acétate et le formiate de cuivre, au nitrite de sodium les nitrites de potassium et de lithium.

Le rapport moléculaire correspondant au maximum des courbes d'écartis équimoléculaires est toujours voisin de $X_2Cu, 2NO_2Me$; mais les variations d'écartis sont telles, en passant d'un couple à l'autre, qu'il est impossible de ne pas admettre l'intervention d'ions autres que Cu^{++} et NO_2^- dans la formation de la combinaison cuivrique. Les écartis cryométriques sont en effet beaucoup plus notables pour les

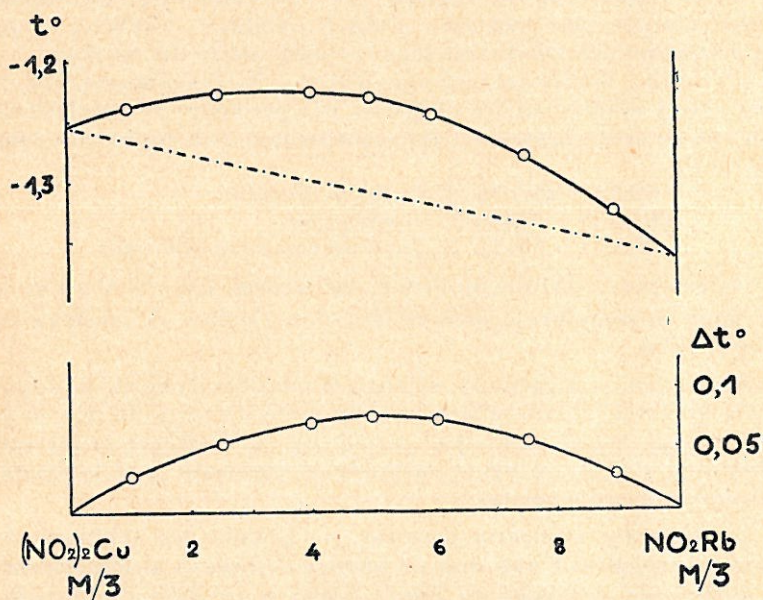


Fig. 5.

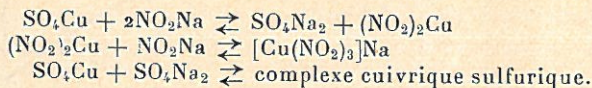
mélanges $Cl_2Cu - NO_2Na$ et surtout $(NO_3)_2Cu - NO_2Na$ que pour l'ensemble $SO_4Cu - NO_2Na$. Ils sont, par contre, absolument négligeables pour $(CH_3CO_2)_2Cu - NO_2Na$ et $(HCO_2)_2Cu - NO_2Na$. D'autre part, ces écartis sont sensiblement plus marqués quand on utilise le nitrite de potassium et beaucoup plus faibles avec le nitrite de lithium qu'avec celui de sodium.

D'ailleurs une étude des mélanges de solutions de Cl_2Cu ou de $(NO_3)_2Cu$ avec des nitrites alcalino-terreux (baryum, strontium, calcium) de magnésium ou de zinc montre que ce maximum correspond alors à un rapport $2X_2Cu, 3(NO_2)_2Me^{II}$ des constituants, ce qui équivaldrait cette fois à la formation d'un ion $[Cu(NO_2)_3]^-$.

D'autre part, si la combinaison complexe obtenue était réellement $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]$, les mélanges de nitrite de cuivre et de sels alcalins obéiraient à la loi d'additivité des mélanges de solutions indépendantes. L'expérience nous a montré qu'il n'en était rien : les courbes représentant les points de congélation commençante des mélanges équimoléculaires $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, ClNa et $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, SO_4Na_2 présentent des écarts pouvant dépasser un dixième de degré avec la droite déduite de la règle des mélanges.

On ne saurait s'abstenir non plus, dans l'étude des solutions mixtes à 4 ions différents, de négliger les ions complexes sulfuriques, chlorés, nitrés (par exemple : $[\text{CuCl}_4]^-$, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^-$) qui interviennent nécessairement dans la configuration des courbes.

En résumé, l'étude des mélanges $\text{SO}_4\text{Cu} - \text{NO}_2\text{Na}$ comme d'ailleurs des autres couples mixtes ne paraît pas permettre de conclusions. En fait, on est en présence d'une superposition d'au moins trois équilibres :



On ne saurait déduire de l'étude des courbes d'écarts obtenues la formule du complexe à base de NO_2^- ni *a fortiori* sa constante de dissociation.

Remarque. — A partir du mélange de solutions de nitrite de cuivre et de nitrite de plomb se forme un précipité noir très fin. Ce sel ne semble pas connu. L'analyse permet de lui attribuer la formule $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $2(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, $n\text{H}_2\text{O}$ (méthode au chromate pour le plomb, électrolyse pour le cuivre).

4° COMPLEXES AU COBALT DIVALENT. — L'étude des solutions de nitrite de cobalt et d'une série de nitrites alcalins et alcalinoterreux a permis de constater de légers écarts à la règle d'additivité. Mais ces anomalies étaient trop faibles pour que nous puissions en déduire une formule pour la combinaison en solution.

Remarque. — Les solutions à base de nitrite de thallium, dans lesquelles la coloration orangée fait prévoir la formation d'un ion complexe, obéissent rigoureusement à la règle des mélanges. On peut admettre que la dissociation de l'ion complexe est très avancée.

Des essais ont été effectués également sur des mélanges de nitrites alcalins ou alcalinoterreux et de nitrites de manganèse, nickel ou zinc. Aucune anomalie appréciable avec nos méthodes de mesures n'a été constatée. On peut admettre, sinon qu'aucun sel complexe ne s'est formé, tout au moins qu'il est très dissocié, si jamais il existe.

5° CONCLUSIONS. — Les solutions à base de nitrites de mercure II, cadmium, plomb et cuivre contiennent des anions complexes, dont

l'indice de coordination est égal à 3 ou 4, selon que le cation associé est alcalin ou divalent. Comme la coordinence maxima des métaux divalents est 4, la présence d'une molécule d'eau n'est toutefois pas exclue dans le premier cas.

Nos résultats concordent assez nettement avec la théorie de Sidjwick (44) qui attribue la stabilité des complexes au fait que les électrons groupés autour de l'atome central forment un système analogue à celui des électrons à couche extérieure saturée. Le numéro atomique « effectif » de l'atome central s'obtient en ajoutant au numéro atomique de l'élément correspondant le nombre d'électrons provenant d'atomes coordonnés et la valence négative de l'ion complexe. Il doit être voisin de 36,54 ou 86.

Pour :

$[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$80 + 4 + 2 = 86$
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$48 + 4 + 2 = 54$
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]^-$	$48 + 3 + 1 = 52$
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$29 + 4 + 2 = 35$
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$	$29 + 3 + 1 = 33$
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$82 + 4 + 2 = 88$
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]^-$	$82 + 3 + 1 = 86$

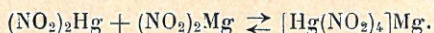
Les radicaux tétracoordonnés $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ donneraient respectivement les valeurs 54, 35 et 88 ; l'hypothèse de l'existence des deux premiers est donc corroborée par la théorie de Sidjwick, celle du troisième est au contraire infirmée.

Les résultats auxquels nous avons abouti ne peuvent être retenus que si les déterminations des constantes de dissociation donnent des résultats cohérents.

CHAPITRE III

CONSTANTES DE DISSOCIATION DES NITRITES COMPLEXES

1° COMPLEXES AU MERCURE II. — Nous avons utilisé plusieurs méthodes de détermination basées sur l'utilisation des courbes d'écart. Le seul procédé connu de ce genre est dû à P. Job (18). Il consiste à étudier des mélanges de solutions non équimoléculaires, à préciser la position du maximum de la courbe d'écart et à en déduire la constante de dissociation par le calcul. Nous avons appliqué cette méthode à divers cas, celui du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$ par exemple, au sein duquel se produit, on l'a vu, la réaction :



Soit Γ la molarité de la solution de $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$ et $\Gamma' = p\Gamma$ celle de la solution de $(\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, α le titre du mixte, quand la concentration Z

en complexe (ayant subi ou non une dissociation ionique) est la plus grande possible.

Ainsi :

$$\Gamma x = c_1 + Z \quad (1)$$

$$p\Gamma(1-x) = c_2 + Z \quad (2)$$

c_1 et c_2 étant les concentrations en sels simples.

Par application de la loi d'action des masses :

$$c_1 \cdot c_2 = K \cdot Z. \quad (3)$$

Éliminons c_1 , c_2 , Z , après dérivation par rapport à x :

$$pc_1 = c_2. \quad (4)$$

En éliminant c_1 , c_2 , Z entre les équations (1), (2), (3), (4), nous obtenons finalement :

$$K = \frac{\Gamma[p(1-x) - x]^2}{(p-1)(2x-1)}. \quad (5)$$

Cette relation donne les résultats suivants :

Γ	Γ'	Δt_{\max}	x	K
1/2	1	+ 0°67	0,60	0,09
1/4	1	+ 0°59	0,67	0,115
1/2	1/8	+ 0°255	0,35	0,08

On voit que la valeur trouvée pour K est sensiblement indépendante des molarités des solutions primitives.

La méthode perd beaucoup de sa précision quand le cation du sel complexe obtenu est plus électropositif que le magnésium. La molarité maxima des solutions de nitrites correspondants étant 1/2 ou même 1/3, la dilution des mélanges croît, les écarts Δt deviennent moins sensibles. Cet inconvénient est encore aggravé par la dissociation relativement plus élevée des combinaisons formées.

Le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Zn}$ par exemple, donne les valeurs suivantes :

Γ	Γ'	p	Δt_{\max}	x	K
1/12	1/3	4	+ 0°04	0,55	0,4
1/2	1/12	1/6	+ 0°055	0,45	0,6

Méthodes nouvelles. — A) Le second procédé utilisé pour le calcul de K, qui nous est personnel, pensons-nous, consiste à comparer les courbes d'écart relatives à des mélanges équimoléculaires à deux concentrations différentes.

Dans le cas du couple déjà étudié $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, en solution équimoléculaire :

$$\Gamma x = c_1 + Z \quad (1)$$

$$\Gamma(1-x) = c_2 + Z. \quad (2a)$$

L'équation de la loi d'action des masses pourra s'écrire :

$$K = \frac{(\Gamma x - Z)(\Gamma(1-x) - Z)}{Z}.$$

Quand Z est maximum, nous avons en particulier ($x = 1/2$) :

$$K = \frac{(\Gamma/2 - Z)^2}{Z}. \quad (6)$$

En admettant que pour deux courbes suffisamment voisines K reste fixe, nous pourrons écrire :

$$K = \frac{(\Gamma_1/2 - Z_1)^2}{Z_1} \quad \text{et} \quad K = \frac{(\Gamma_2/2 - Z_2)^2}{Z_2}.$$

En divisant membre à membre :

$$\frac{(\Gamma_1/2 - Z_1)^2}{(\Gamma_2/2 - Z_2)^2} = \frac{Z_1}{Z_2}. \quad (7)$$

Z_1 et Z_2 , concentrations en sel complexe, au point maximum, sont proportionnels aux écarts cryométriques correspondants ; on peut déterminer leur rapport :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = a. \quad (8)$$

L'élimination de Z_1 entre (7) et (8) donne :

$$a(a-1)Z_2^2 - a(\Gamma_1 - \Gamma_2)Z_2 + 1/4(\Gamma_1^2 - a\Gamma_2^2) = 0. \quad (9)$$

Z_2 prendra, après résolution de l'équation, la forme suivante :

$$Z_2 = \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2(a-1)} \pm \frac{a\Gamma_2 - \Gamma_1}{2(a-1)\sqrt{a}}.$$

Des deux solutions théoriquement possibles, nous retiendrons celle qui satisfait aux conditions-limites :

$$0 < Z_2 < \Gamma_2/2 \quad 0 < Z_1 < \Gamma_1/2.$$

La solution $\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2(a-1)} + \frac{a\Gamma_2 - \Gamma_1}{2(a-1)\sqrt{a}}$ sera rejetée, parce qu'incompatible avec $Z_1 = aZ_2 < \Gamma_1/2$. La seconde est acceptable si $\sqrt{a} < \Gamma_1/\Gamma_2 < a$.

Finalement :

$$Z_2 = \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2(\alpha - 1)} - \frac{\alpha\Gamma_2 - \Gamma_1}{2(\alpha - 1)\sqrt{\alpha}} \quad (10)$$

Nous en déduisons Z_1 et K .

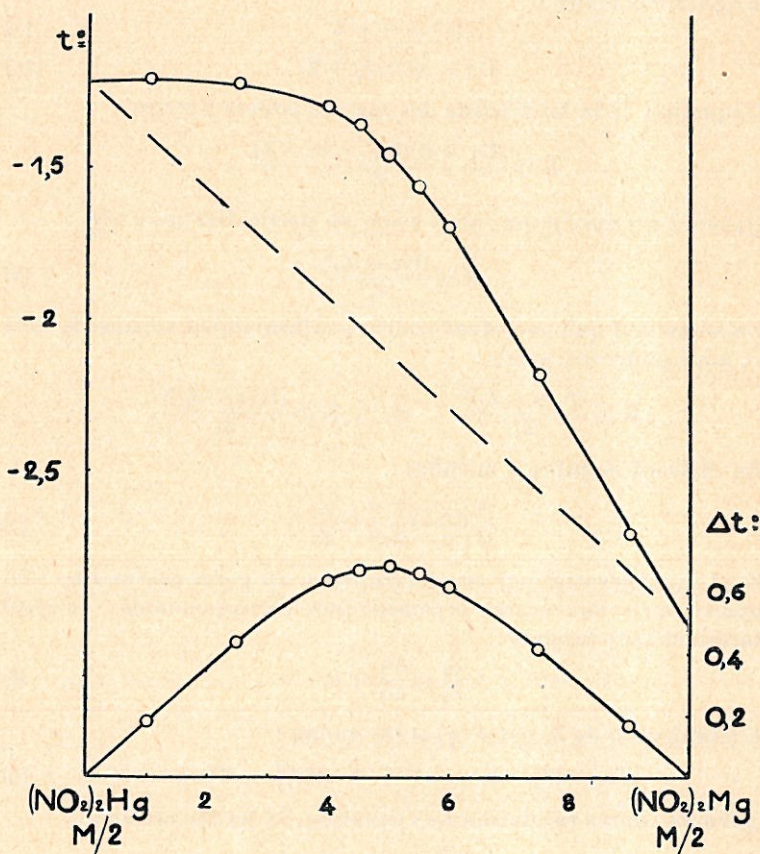


Fig. 6.

Appliquons ces résultats au couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$ précédent. Soit : $\Gamma_1 = 1/2$ et $\Gamma_2 = 1/3$ (fig. 6 et 7). Nous avons :

$$\alpha = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = 1,725.$$

L'équation (10) donne : $Z_2 = 0,077$.

D'où :

$$K = \frac{(1/6 - Z_2)^2}{Z_2} = 0,11.$$

Pour $\Gamma_1 = 1/3$ et $\Gamma_2 = 1/4$, $a = 1,455$.

Par application de (10) et de (6), on en déduit :

$$Z_2 = 0,065 \quad \text{et} \quad K = 0,15 \quad (\text{fig. 7 et 8}).$$

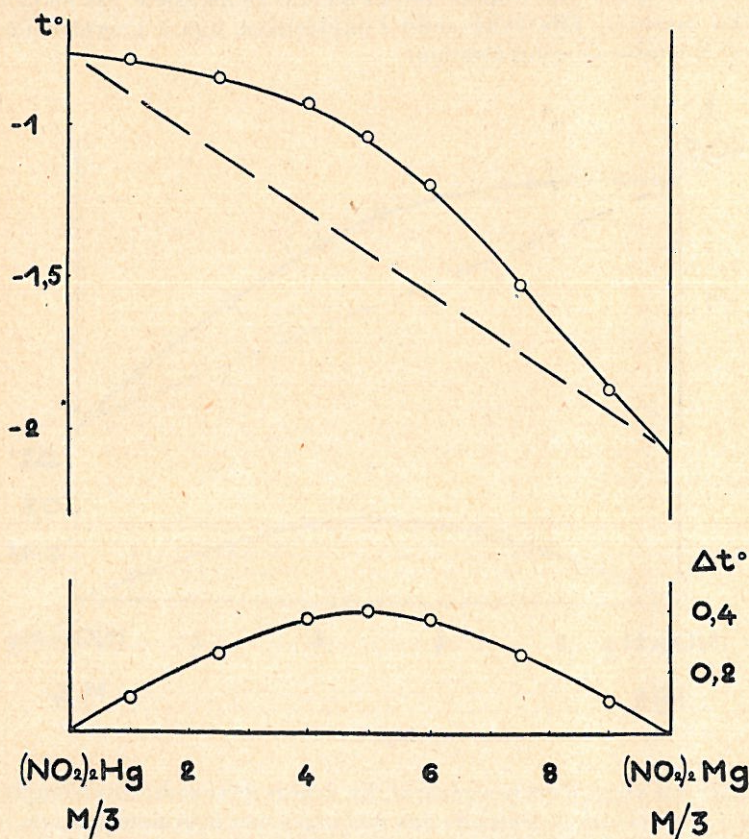


Fig. 7.

Dans le cas du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Zn}$, nous comparons les écarts relatifs au maximum des courbes $\Gamma_1 = 1/3$ et $\Gamma_2 = 1/4$:

$$Z_2 = 0,052 \quad \text{et} \quad K = 0,37.$$

K est déterminé avec une précision très supérieure à celle du premier procédé ; les écarts considérés sont en effet notablement plus élevés.

Toutefois pour les deux couples les valeurs de K trouvées sont très voisines de celles obtenues par la méthode des mélanges non équimoléculaires.

La nouvelle méthode présente l'avantage de pouvoir être utilisée pour des solutions évoluant facilement à forte concentration (par hydrolyse par exemple). Elle permet d'économiser les produits mis en œuvre. Elle est plus rapide du fait qu'elle ne nécessite pas de nouvelles mesures. Elle évite enfin l'imprécision due à l'emploi d'un large domaine de concentrations.

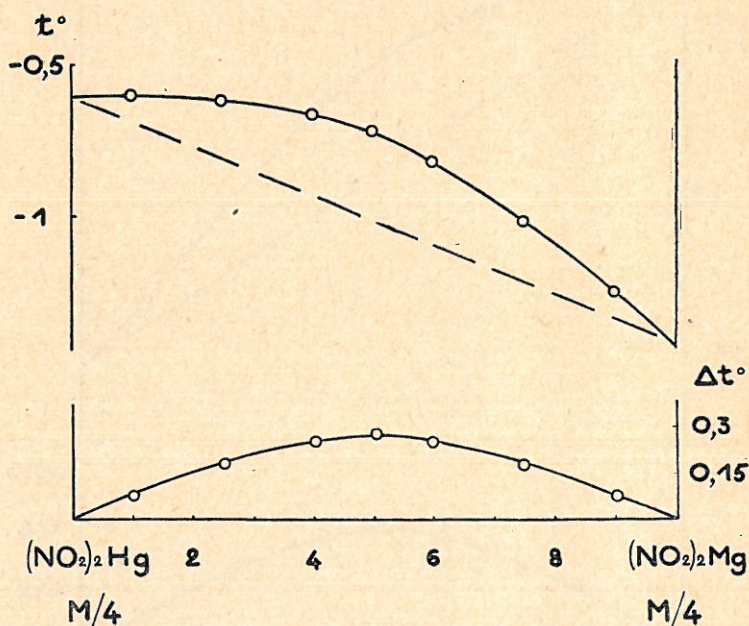


Fig. 8.

Mais son usage n'est pas général. En dehors des conditions d'emploi que doit satisfaire la méthode des mélanges non équimoléculaires, le procédé suppose que la constante de dissociation reste fixe d'une courbe équimoléculaire à une autre.

Cependant on peut encore l'utiliser quand le rapport des constantes aux deux concentrations considérées est connu, à condition d'effectuer une correction appropriée. Ainsi en admettant toujours que la combinaison ait lieu selon le type de réaction $A + B \rightleftharpoons AB$, il faudrait substituer à la forme (10) une relation plus compliquée obtenue par un calcul analogue :

$$Z_2 = \frac{\Gamma_1 - k\Gamma_2}{2(a - k)} - \frac{(a\Gamma_2 - \Gamma_1)\sqrt{k}}{2(a - k)\sqrt{a}}$$

où : $\sqrt{ak} < \Gamma_1/\Gamma_2 < a$, k étant le rapport K_1/K_2 des constantes de dissociation respectives aux molarités Γ_1 et Γ_2 .

Lorsque la relation qui donne naissance à une combinaison complexe est d'une forme plus compliquée que $A + B \rightleftharpoons AB$, soit $mA + nB \rightleftharpoons A^mB^n$, il convient pour éviter une résolution délicate d'une équation d'ordre élevé de recourir à une méthode de résolution graphique, dont l'emploi peut être simplifié par l'utilisation pour chaque type de relations d'un système d'abaques tracé une fois pour toutes.

B) Pour apporter une vérification supplémentaire à nos résultats (1), nous avons fait appel à un troisième procédé de détermination de la constante de dissociation, reposant d'ailleurs comme les précédents sur l'emploi systématique de la loi d'action des masses.

Dans un mélange de solutions équimoléculaires, lorsque le complexe qui se forme n'est pas dissocié (complexe parfait), la courbe des écarts, pourvu que n'intervienne aucune réaction parasite, est un triangle dont le sommet correspond à la formule du composé formé. Au contraire, si le complexe est totalement dissocié, la courbe des écarts se réduit au segment de droite qui relie les deux points figuratifs des solutions primitives. Dans les cas intermédiaires, il est possible de déduire de la forme des courbes d'écarts le degré de dissociation du complexe en équilibre avec les constituants primitifs du mélange.

On compare les ordonnées de l'une des courbes d'écarts en deux points non symétriques, par exemple le sommet et un autre point de la courbe.

Appliquons ce procédé à l'exemple déjà envisagé $(NO_2)_2Hg - (NO_2)_2Mg$. Pour un mélange de solutions équimoléculaires dans le rapport $\frac{x}{1-x}$, la loi d'action des masses peut se mettre sous la forme :

$$K = \frac{(\Gamma x - Z)(\Gamma(1-x) - Z)}{Z} \quad (11)$$

Pour le mélange optimum correspondant à $x = 1/2$, cette expression prend la forme particulière :

$$K = \frac{(\Gamma/2 - Z_M)^2}{Z_M} \quad (6)$$

Le rapport $a = \frac{Z}{Z_M}$ des concentrations en complexe est égal au rapport des ordonnées correspondantes de la courbe d'écarts $\frac{\Delta t}{\Delta t_{\max}}$.

(1) P. HAGENMULLER. Nouvelle méthode de détermination des constantes de dissociation de complexes en solution. *C. R.* 1950, 230, 2190.

En divisant membre à membre les équations (11) et (6), nous obtenons ainsi :

$$\frac{(\Gamma(1-x) - aZ_M)(\Gamma x - aZ_M)}{(\Gamma/2 - Z_M)^2} = a. \quad (12)$$

Cette équation peut être résolue par rapport à Z_M soit par le calcul, soit graphiquement. La connaissance de Z_M nous donnera K grâce à la relation (6).

Soit dans le cas du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, $\Gamma = 1/2$ (fig. 6). Comparons les ordonnées du sommet de la courbe des écarts et du point d'abscisse $x = 2/3$ par exemple.

Comme $a = 0,83$, l'équation (12) s'écrit :

$$\frac{(1 - 2,48Z_M)(0,5 - 2,48Z_M)}{(0,25 - Z_M)^2} = 7,44.$$

Ainsi $Z_M = 0,14$ et $K = 0,08$.

Pour $x = 3/4$, $a = 0,65$:

$$\frac{(0,5 - 2,60Z_M)(1,5 - 2,60Z_M)}{(0,25 - Z_M)^2} = 10,4.$$

D'où : $K = 0,06$.

Pour $x = 4/5$, $a = 0,53$:

$$\frac{(0,5 - 2,65Z_M)(2 - 2,65Z_M)}{(0,25 - Z_M)^2} = 14,25$$

et $K = 0,05$.

Pour le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Zn}$, nous pouvons déterminer K à l'aide de la courbe $\Gamma = 1/3$ (fig. 2) avec une précision voisine de celle de la méthode précédente ; les écarts utilisés sont en effet du même ordre.

Soit pour $x = 2/3$, $a = 0,845$:

$$\frac{(1 - 7,6Z_M)(2 - 7,6Z_M)}{(0,166 - Z_M)^2} = 68,5.$$

D'où : $Z_M = 0,10$ et $K = 0,44$.

Pour $x = 3/4$, $a = 0,68$:

$$\frac{(1 - 8,2Z_M)(3 - 8,2Z_M)}{(0,166 - Z_M)^2} = 98.$$

$Z_M = 0,09$ et $K = 0,65$.

Pour $x = 4/5$, $a = 0,57$:

$$\frac{(1 - 8,55Z_M)(4 - 8,55Z_M)}{(0,166 - Z_M)^2} = 128.$$

$Z_M = 0,092$ et $K = 0,60$.

Les résultats sont relativement concordants entre eux ; ils s'accordent de plus d'une manière satisfaisante avec ceux des méthodes précédentes.

Couples	Méthode P. Job	Méthode de comparaison de 2 courbes équimoléculaires	Méthode de d'interprétation de la forme d'une courbe équimoléculaire
(NO ₂) ₂ Hg — (NO ₂) ₂ Mg (NO ₂) ₂ Hg — (NO ₂) ₂ Zn .	0,095 0,50	0,13 0,37	0,065 0,56

Le troisième procédé est plus rapide et plus économique encore que celui de la comparaison de deux courbes équimoléculaires : il suffit d'avoir une seule courbe équimoléculaire à sa disposition. Il est bon cependant de faire des réserves quant à la généralité de son emploi. Dans beaucoup de cas, la constante de dissociation n'est pas fixe quand le rapport constitutif $\frac{x}{1-x}$ du mélange varie, tant parce qu'un excès de l'une ou l'autre solution change l'allure de la réaction qu'en raison de l'intervention de l'eau dont la loi d'action des masses sous sa forme classique ne tient aucun compte. Le procédé, malgré ses avantages d'ordre pratique, ne devra être utilisé que sous le contrôle des deux méthodes précédentes.

Remarque. — L'emploi de cette méthode devient plus complexe quant au type de réaction simple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} + (\text{NO}_2)_2\text{Mg} \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Mg}$ se substitue la forme : $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons \text{A}^m\text{B}^n$, avec m et $n \neq 1$. On peut, montrer que, pour déterminer K, il convient de résoudre le système des trois équations :

$$\left(\frac{\Gamma}{\frac{1-x}{x} + 1} - mZ \right)^m \left(\frac{\Gamma}{\frac{x}{1-x} + 1} - nZ \right)^n = KZ \quad (13)$$

$$\left(\frac{\Gamma}{\frac{n}{m} + 1} - mZ_M \right)^m \left(\frac{\Gamma}{\frac{m}{n} + 1} - nZ_M \right)^n = KZ_M \quad (14)$$

$$\frac{Z}{Z_M} = a \quad (15)$$

à 3 inconnues Z, Z_M et K, où x est la fraction de solution A intervenant dans le mélange de molarité Γ . L'identité de forme des équations (13) et (14) permet de résoudre le système par une méthode graphique simple. Il suffit de tracer sur un même graphique les

courbes $K = F(Z)$ et $K = F(Z_M)$ déduites des équations (13) et (14), pour un type de réaction donné (m et n connus) et un rapport de concentrations $\frac{x}{1-x}$ fixé. La valeur cherchée de K sera celle pour laquelle la relation (15) est vérifiée.

Applications. — Stabilité comparée des complexes mercuriques. — L'impossibilité de préparer la plupart des solutions à une molarité supérieure à $M/2$ sans une décomposition gênante pour la précision de nos résultats nous a obligé à utiliser généralement la méthode de comparaison des écarts relatifs à deux courbes équimoléculaires; nous avons recoupé nos résultats par le procédé signalé en dernier lieu utilisant la configuration des courbes d'écarts.

Voici les constantes de dissociation des complexes à base de mercure. Nous y joignons les valeurs du potentiel normal de dissolution relatif à leur cation. Nous aurions voulu ajouter les pK des bases correspondantes, l'autre donnée caractéristique des solutions, mais vu l'insuffisance des indications numériques des tables de constantes, nous avons dû nous contenter de classer qualitativement les complexes selon l'ordre d'importance de la dissociation des bases corrélatives.

Sels complexes	K	Potentiel normal de dissolution	
[Hg(NO ₂) ₄]Ba	0,18	— 2 ^v 70	↓ <i>pK</i> des bases correspondantes décroissants
Sr	0,185	— 2 ^v 65	
Ca	0,19	— 2 ^v 60	
Mg	0,13	— 1 ^v 55	
Mn	0,24	— 1 ^v 10	
Co	0,32	— 0 ^v 30	
Ni	0,34	— 0 ^v 22	
Cd	(1,6)	— 0 ^v 40	
Zn	0,37	— 0 ^v 75	
Cu	(2,5)	— 0 ^v 35	

Les complexes mercurinitreux sont dans l'ensemble d'autant plus stables que le cation associé à l'ion complexe est plus électro-négatif et correspond à une base plus forte. Cependant la constante de dissociation du nitrite complexe de zinc correspondant au pK de $Zn(OH)_2$ plutôt qu'au potentiel de dissolution de Zn^{++} , la classification par acidité semble mieux adaptée au phénomène étudié. Le sel de magnésium constitue une exception par rapport aux deux classifications.

Nous avons réservé le cas des mélanges de nitrite de mercure et de

nitrite de plomb; ces solutions présentent aux mesures des écarts beaucoup plus importants que l'une ou l'autre classification ne le laissait prévoir. Nous avons admis que cette anomalie s'expliquait par la formation de deux sels complexes en équilibre, l'un des métaux complexant étant le mercure et l'autre le plomb. Nous avons entrepris par la suite une étude systématique de ce mélange.

Il est probable que la faiblesse relative des écarts donnés par les couples $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ et surtout $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cd}$ est due à un phénomène du même ordre. Ainsi les constantes attribuées à $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cu}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cd}$ n'ont qu'une valeur indicative.

2° COMPLEXES AU CADMIUM. — Etudions d'abord la constante de dissociation des sels complexes formés par les solutions mixtes de nitrite de cadmium et de nitrites de métaux divalents. La position du maximum des courbes d'écart indique sans équivoque que les constituants interviennent en proportion égale dans la formule du complexe.

Dans le cas du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Cd} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, nous avons utilisé pour déterminer K aussi bien la méthode des mélanges de solutions non équimoléculaires que la méthode de comparaison de deux courbes équimoléculaires.

En remarquant que :

$$K = \frac{\Gamma(p(1-x) - x)^2}{(p-1)(2x-1)} \quad (5)$$

le premier procédé donne les résultats suivants :

Γ	Γ'	p	Δt_{\max}	x	K
1/3	2/3	2	0°29	0,55	0,43
1/3	1/9	1/3	0°08	0,45	0,38
1/10	2/5	4	0°09	0,575	0,57

soit pour K une valeur moyenne de 0,46.

Par le second procédé, en considérant les courbes de molarité M/3 et M/6, au sommet desquelles le rapport des écarts cryométriques est

$$a = \frac{18,5}{7,5} = 2,4, \text{ nous obtenons } K = 0,43.$$

Ces résultats concordent. Vu la difficulté, en raison de la dilution, de fixer avec précision la position du maximum des courbes d'écart non équimoléculaires pour les autres couples $(\text{NO}_2)_2\text{Cd} - (\text{NO}_2)_2\text{Me}^{\text{II}}$ nous avons eu recours au second procédé.

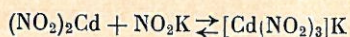
Le tableau suivant rassemble les valeurs de K ainsi obtenues :

Sels complexes	K	
[Cd(NO ₂) ₄],Ba	0,53	
Sr	0,55	
Ca	0,55	
Mg	0,43	
Mn	0,75	
Co	1,05	
Ni	1,65	
Zn	3,05	
Pb	6,5	
Cu	10	

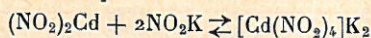
Ici encore la dissociation est d'autant plus grande que le cation du sel complexe correspond à une base plus faible. Seul le magnésium forme une exception notable ; on en verra la raison plus loin.

L'étude des solutions mixtes de nitrite de cadmium et de nitrite de sodium, potassium ou lithium nous avait indiqué la formation d'ions [Cd(NO₂)₃]⁻ coexistant sans doute avec quelques ions [Cd(NO₂)₄]⁼. Il nous a paru opportun de vérifier ce résultat en comparant les constantes obtenues à partir de ces deux formules par la méthode des mélanges non équimoléculaires.

Nous avons pris comme exemple le couple (NO₂)₂Cd — NO₂K, pour lequel la formation de complexe est particulièrement sensible. L'expression de K varie avec la réaction considérée :



$$K_I = \frac{\Gamma}{p-1} \frac{(p(1-x)-x)^2}{2x-1} \quad (5)$$



$$K_{II} = \frac{p\Gamma^2}{(p-1)^2} \frac{(p-x(p+2))^3}{2x-1} \quad (16)$$

par application des méthodes de calcul classiques et avec les notations habituelles.

Voici les résultats obtenus :

Γ	Γ'	p	x	K_I	K_{II}
1/3	1/9	1/3	0,425	0,18	val. < 0
1/6	1/2	3	0,575	0,28	$5 \cdot 10^{-4}$
1/8	3/4	6	0,6	0,41	$8 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs trouvées pour K_1 sont voisines ; celles de K_{II} au contraire diffèrent notablement. Nous admettons donc, au moins dans le domaine de molarités étudié, que les ions complexes sont essentiellement de la forme $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]^-$.

La constante de dissociation trouvée est de l'ordre de 0,3. La méthode de comparaison des écarts équimoléculaires donne un résultat très voisin : $K = 0,5$.

Pour les différents complexes alcalins susceptibles d'être étudiés dans le domaine (M/3. M/6), nous obtenons les valeurs suivantes de K , auxquelles nous joignons le potentiel normal de dissolution et que nous classons dans l'ordre des pK des bases correspondantes.

Sels complexes	K	E	
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]\text{K}$	0,5	- 2 ^v 922	↓ pK des bases correspondantes décroissants
Na	0,8	- 2 ^v 712	
Li	1,4	- 2 ^v 959	

Potentiels de dissolution et pK ne sont pas tout à fait dans le même ordre. C'est encore le pK qui donne le plus sûrement la position du complexe corrélatif dans une échelle de classification. Le complexe est d'autant plus dissocié en ses constituants simples que la base qui correspond à son cation l'est moins.

3° COMPLEXES AU PLOMB ET AU CUIVRE. — La méthode des mélanges non équimoléculaires n'est plus applicable : la dilution résultant de la nécessité de travailler avec des solutions stables ne permet plus la détermination des maxima avec une précision suffisante. La comparaison des courbes d'écarts des solutions mixtes de nitrite de plomb et de nitrites alcalins donne les constantes de dissociation suivantes :

Sels complexes	K
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]\text{Cs}$	1,6
Rb	1,6
K	1,7
Na	2,4
Li	2,9

Pour les mélanges de nitrite de plomb et de nitrites de métaux divalents, les constantes se rangent de même dans l'ordre des acidités :

Sels complexes	K
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$	1,5
Sr	1,7
Ca	2,15
Mg	1,5
Mn	2,25
Co	2,8
Ni	3,5
Zn	4,5

Les complexes alcalins à base de cuivre suivent la même loi :

Sels complexes	K
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]\text{Rb}$	1,7
K a	2,1
Na	2,5
Li	3,4

Les courbes de mélanges équimoléculaires de nitrite de cuivre et de nitrites divalents indiquent la formation d'ions $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^-$ et accessoirement la formation de quelques ions moins riches en NO_2^- , sans doute $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$. Il est impossible de déterminer le rapport des concentrations des deux ions complexes au sein des solutions. Mais comme la position des maxima des courbes d'écart laisse supposer un grand excès d'ions $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^-$, nous avons déterminé des valeurs approximatives de K en attribuant aux sels complexes la formule $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}^{\text{II}}$:

Sels complexes	K
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$	1,6
Sr	1,75
Ca	1,75
Mg	1,35
Mn	2,3
Co	3
Ni	5
Zn	8

4° COMPLEXES AU COBALT II. — N'ayant pu déterminer faute d'une précision suffisante des mesures la formule des cobaltonitrites en solution, il n'était pas question d'en calculer la constante de dissociation. Il semble cependant, en comparant l'ordre de grandeur de l'écart obtenu pour la molarité $M/3$ (le maximum réalisé) avec les écarts relatifs à des constantes connues, que K est compris entre 10 et 15 (mélanges $(\text{NO}_2)_2\text{Co} - \text{NO}_2\text{K}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{Co} - (\text{NO}_2)_2\text{Ba}$).

REMARQUE. — 1) Des mesures d'abaissement de points cryohydratiques ont confirmé le caractère très dissocié de quelques-uns des sels complexes signalés.

C'est ainsi que nous avons étudié (fig. 9) l'action du mélange $1(\text{NO}_2)_2\text{Cu} - 1\text{NO}_2\text{K}$ sur le point cryohydratique du nitrate de potas-

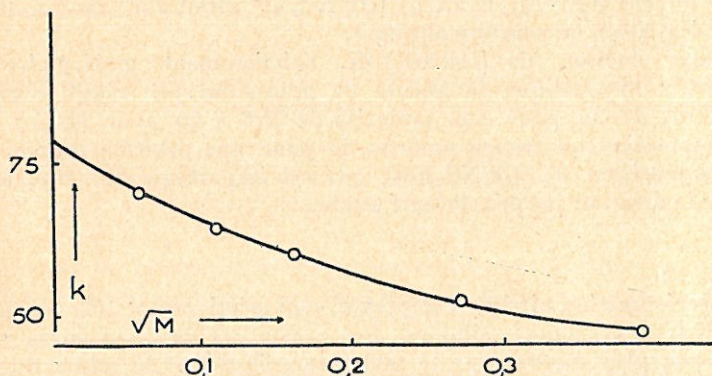


Fig. 9.

sium (température : $-2^{\circ}86$; composition : 12,1 g. NO_2K 0/0). L'abaissement moléculaire, qui est d'environ 50 pour une molarité de $M/6$ par litre, croît avec la dilution, lentement jusqu'à 0,01 M, plus rapidement ensuite pour atteindre 77, valeur qui correspond à environ 4 ions en solution en dehors du potassium : 1Cu^{++} et 3NO_2^- . Il semble que le sel complexe soit presque entièrement dissocié dès 0,01M et que les $2/3$ du mélange $(\text{NO}_2)_2\text{Cu} - \text{NO}_2\text{K}$ soient à l'état libre à partir de $M/6$. En réalité cette fraction est plus élevée si nous admettons qu'avant de libérer 4 ions $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$ se dissocie en donnant $1\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ électriquement neutre (les solutions de nitrite de cuivre sont en fait peu conductrices) et 1NO_2^- . La détermination de la constante de dissociation a donné d'ailleurs un degré de dissociation de 93 0/0 environ pour la molarité $M/6$.

L'étude de l'abaissement cryoscopique du nitrate de potassium par le couple $1(\text{NO}_2)_2\text{Pb} - 1\text{NO}_2\text{K}$ nous a mené à des résultats similaires.

2) Pour les complexes à base de mercure et de cadmium, ce genre de mesures est plus difficile à interpréter. Les sels de mercure divalent et de cadmium, plus particulièrement ceux des acides faibles, constituent en effet une anomalie classique à la méthode de détermination du nombre d'ions d'une solution par l'abaissement cryoscopique des points singuliers (45).

L'abaissement moléculaire résultant de l'action du complexe $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ sur le point cryohydratique du nitrate de baryum ($-0^{\circ}72$) varie de 40 à 52 environ quand la molarité par litre passe de 0,1M à 0,01M, soit de 2 à 3 fois la constante de l'eutectique. Les mesures cryométriques et conductimétriques s'accordent pour donner un degré de dissociation très faible au nitrite mercurique ; on peut admettre que l'ion $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^=$, à dilution croissante, se décompose en donnant $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ et 2NO_2^- . $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^=$ serait donc moins stable que $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ en solution aqueuse.

Sous l'action de $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]\text{K}$, l'abaissement moléculaire du point cryohydratique du nitrate de potassium croît régulièrement, passant de 36 pour une molarité de M/8 à 45 pour M/64 ; par extrapolation on trouve environ 60 pour une dilution infinie. La décomposition de $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]\text{K}$, qui est importante dès M/6, croît avec la dilution jusqu'à devenir totale.

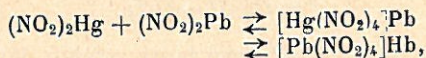
En résumé les nitrites complexes sont relativement très dissociés en leurs constituants simples. Les constantes de dissociation sont d'autant plus élevées que le métal complexant et le cation du sel formé correspondent à des bases plus faibles.

CHAPITRE IV

DIFFÉRENCIATION DE DEUX COMPLEXES EN PRÉSENCE

I. ÉTUDE DES MÉLANGES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRITE MERCURIQUE ET DE NITRITE DE PLOMB. — Nous avons signalé que les mélanges de nitrites de mercure II et de plomb présentaient des écarts cryométriques à la règle des mélanges beaucoup plus importants que la place du mercure et du plomb dans la classification des métaux selon la force de leurs bases ne pouvait le laisser prévoir à la lueur des résultats antérieurs. Cette anomalie s'explique aisément par la présence en solution des deux complexes $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$ et $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$, dont les effets se superposent.

Du fait des deux réactions d'équilibre :



chacun des deux complexes est plus dissocié que s'il était isolé, mais les écarts cryométriques qui sont de même sens ont pu, en s'ajoutant, se renforcer.

Il nous a paru intéressant de déterminer les constantes de dissociation des deux complexes.

Soit Z_1 la concentration du premier et Z_2 celle du second, dissociés ou non en leurs ions, c_1 et c_2 les concentrations respectives en $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$.

Nous avons les relations :

$$\Gamma x = c_1 + Z_1 + Z_2 \quad (1)$$

$$\Gamma(1 - x) = c_2 + Z_1 + Z_2 \quad (2)$$

Par application de la loi d'action des masses :

$$c_1 \cdot c_2 = K_1 Z_1 = K_2 Z_2 \quad (3)$$

K_1 et K_2 étant les constantes relatives aux deux réactions ci-dessus.

Nous en tirons une première conclusion relative à nos mélanges :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{Z_2}{Z_1} \quad (4)$$

Le rapport des constantes de dissociation des deux complexes est égal au rapport inverse de leurs concentrations dans le mélange.

La comparaison de la courbe des écarts équimoléculaires à une concentration Γ avec une autre courbe de même type à une concentration Γ' donne une deuxième relation caractéristique.

Soit :

$$Z_1 + Z_2 = Z \quad \text{à } \Gamma$$

$$Z'_1 + Z'_2 = Z' \quad \text{à } \Gamma'$$

Z et Z' , concentrations totales en sel complexe, sont tels que :

$$\frac{Z'}{Z} = k, \text{ rapport des ordonnées des deux courbes.}$$

Plaçons-nous aux points d'écart maxima ($x = 1/2$) :

$$c_1 = c_2 = c \quad \text{et} \quad c'_1 = c'_2 = c'$$

$$\Gamma = 2c + 2Z$$

$$\Gamma' = 2c' + 2Z'$$

D'où :

$$\begin{aligned} c &= 1/2 (\Gamma - 2Z) \\ c' &= 1/2 (\Gamma' - 2Z'), \end{aligned} \quad (5)$$

qui peut s'écrire encore :

$$c' = 1/2 (\Gamma' - 2kZ). \quad (6)$$

En remplaçant Z_1 , Z_2 , Z'_1 , Z'_2 par leurs valeurs déduites de la loi d'action des masses :

$$Z_1 + Z_2 = Z = c^2 \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \right) \quad (7)$$

$$Z'_1 + Z'_2 = Z' = c'^2 \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \right). \quad (8)$$

En combinant (5), (6), (7), (8), nous trouvons :

$$\frac{(\Gamma' - 2kZ)^2}{(\Gamma - 2Z)^2} = k \quad (9)$$

qui donne Z. Cette valeur de Z introduite dans (5) ou (6) donne une nouvelle relation entre K_1 et K_2 :

$$\frac{1}{4} \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \right) (\Gamma - 2Z)^2 = Z.$$

Appliquons cette relation au cas où : $\Gamma = 1/2$, $\Gamma' = 1/4$. Soit $k = 0,54$. La formule (9) nous donne :

$$Z = 1/80 \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} = 0,5.$$

Il suffit maintenant de trouver les valeurs de K_1 et K_2 qui vérifient à la fois (4) et (10).

Si, nous référant à la règle des acidités, nous supposons que $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$ a une constante de l'ordre de celle que nous avons calculée pour $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cu}$:

$$K_1 = 2,5 \quad \text{et} \quad Z_1 = 0,01.$$

En ce cas (10) et (4) donnent $K_2 = 10$ et $Z_2 = 0,0025$. Ces valeurs sont compatibles, car : $K_2 = \frac{(\Gamma/2 - Z_1)^2}{Z_1} = 10$, effectivement.

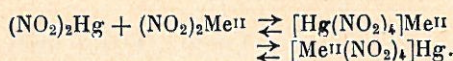
Remarque. — Pour les couples $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cd}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, les écarts, au lieu d'être renforcés, sont plus faibles que ceux qui étaient prévisibles. La concentration en complexe des deux types est inférieure à celle que nous aurions s'il ne s'était produit que $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cd}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_2]\text{Cu}$.

Les relations (4) et (10) restent valables, mais les écarts obtenus sont trop faibles pour que nous puissions les utiliser avec précision.

2. CONSTANTES DE DISSOCIATION ET ALLURE DES COURBES CRYOSCOPIQUES.
— Il nous a paru intéressant de préciser pour quelles valeurs de K_1

et K_2 l'écart résultant est plus important que celui qui serait obtenu avec l'une seulement des deux réactions.

Soit :



Les constantes de dissociation sont respectivement K_1 et K_2 . Soient Z_1 et Z_2 les concentrations en $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ et $[\text{Me}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$ et $Z = Z_1 + Z_2$ la concentration totale en complexe dans le mélange de solutions de molarité commune Γ . Appelons Z'_1 la concentration en $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ si la première réaction se produisait exclusivement. Nous voulons déterminer la relation qui lie K_1 et K_2 pour que :

$$Z > Z'_1.$$

Au maximum de la courbe d'écarts, Z'_1 obéit à la relation :

$$\frac{(\Gamma/2 - Z'_1)}{Z'_1} = K_1$$

résultant de la loi d'action des masses.

Cette égalité peut s'écrire sous la forme classique d'une équation du second degré :

$$Z_1'^2 - (\Gamma + K_1)Z'_1 + \frac{\Gamma^2}{4} = 0.$$

Z'_1 est par définition inférieur à $\Gamma/2$. Or les deux racines ont une somme positive et un produit égal à $\Gamma^2/4$. La plus petite est donc seule à retenir :

$$Z'_1 = \frac{\Gamma + K_1 - \sqrt{\Gamma(\Gamma + 2K_1)}}{2}. \quad (11)$$

D'autre part, quand les deux réactions se produisent :

$$Z = Z_1 + Z_2 = \frac{(\Gamma/2 - Z)^2}{K_1} + \frac{(\Gamma/2 - Z)^2}{K_2}$$

au maximum d'écart.

Cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$(K_1 + K_2)Z^2 - (K_1K_2 + (K_1 + K_2)\Gamma)Z + (K_1 + K_2)\frac{\Gamma^2}{4} = 0. \quad (12)$$

Les deux racines de l'équation ont une somme positive et un produit égal à $\Gamma^2/4$. Comme $Z < \frac{\Gamma}{2}$, la plus petite des deux racines convient seule au problème posé.

Considérons le trinôme obtenu en substituant dans l'équation (12) la valeur de Z'_1 donnée par la relation (11).

Nous obtenons :

$$P = (K_1 + K_2) \left(\frac{\Gamma + K_1 - \sqrt{\Gamma(\Gamma + 2K_1)}}{2} \right)^2 - (K_1 K_2 + (K_1 + K_2)\Gamma) \left(\frac{\Gamma + K_1 - \sqrt{\Gamma(\Gamma + 2K_1)}}{2} \right) + (K_1 + K_2) \frac{\Gamma^2}{4}.$$

Quand cette quantité est négative, Z' est supérieur à Z . La présence de la seconde réaction diminue l'importance de l'écart. Quand P est positif, l'écart obtenu est au contraire renforcé.

Nous vérifions que P est positif par exemple pour le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, auquel nous avons effectivement attribué un écart cryoscopique plus important que celui qui résulterait de la seule formation de $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$.

Partant de deux égalités déduites de la loi d'action des masses et de la comparaison de deux courbes d'écarts équimoléculaires, nous avons pu préciser les constantes des complexes en présence $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$ et $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$. Une relation d'inégalité a permis d'apprécier si les écarts sont renforcés ou diminués par la présence en solution d'un composé supplémentaire.

CHAPITRE V

SOLUTIONS PRIMITIVES POLYMÉRISÉES

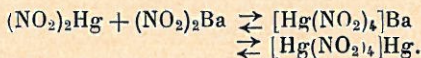
Nous avons vu qu'un certain nombre de nitrites lourds forment en solution aqueuse des complexes avec d'autres nitrites, même si ceux-ci dérivent de bases relativement faibles. Il paraît raisonnable d'admettre que les solutions de nitrites de mercure, cadmium, plomb, cuivre contiennent des polymères dont la formule est du type de celles que nous avons attribuées aux complexes précédents ; le même élément est présent comme complexant et comme cation. L'existence de ces autocomplexes est la seule explication plausible pour les colorations jaune et verte des solutions de nitrites de plomb et de cuivre.

Il n'est pas douteux, étant donné les valeurs peu élevées des pK des bases correspondantes, que les autocomplexes formés $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$, $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]\text{Cd}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{Cu}$ sont fortement dissociés en sels simples. Il nous a paru intéressant toutefois de déterminer l'influence qu'exercent ces combinaisons sur la détermination de la formule et de la constante de dissociation des complexes étudiés. On sait qu'en principe l'emploi de la méthode « des variations conti-

nues » requiert l'absence de tout polymère dans les solutions primitives.

Pour fixer les idées, prenons pour exemple les solutions mixtes de nitrite mercurique et de nitrite de baryum.

Ces mélanges contiennent les complexes $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$ en équilibre avec les sels simples correspondants :



Les deux solutions primitives ont la même molarité Γ . En appelant c_1 et c_2 les concentrations respectives en $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$, Z_1 et Z_2 les concentrations en complexes, K_1 et K_2 leurs constantes de dissociation :

$$\Gamma x = c_2 + Z_1 \quad (1)$$

$$\Gamma(1 - x) = c_1 + Z_1 + 2Z_2 \quad (2)$$

$$c_1 \cdot c_2 = K_1 Z_1 \quad (3)$$

$$c_1^2 = K_2 Z_2 \quad (4)$$

x étant la fraction de solution-mère de $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ dans le mélange.

En dérivant par rapport à x , nous obtenons, pour la concentration maxima en $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ ($Z_1' = 0$) :

$$c_1 \cdot c_2' + c_1' \cdot c_2 = 0 \quad (5)$$

$$2c_1 \cdot c_1' = K_2 Z_2' \quad (6)$$

$$\Gamma = c_2' \quad (7)$$

$$-\Gamma = c_1' + 2Z_2' \quad (8)$$

En éliminant c_1' , c_2' et Z_2' entre les quatre équations (5), (6), (7) et (8), nous trouvons la relation :

$$K_2(c_1 - c_2) + 4c_1^2 = 0 \quad (9)$$

ou en utilisant (4) :

$$c_1 - c_2 + 4Z_2 = 0. \quad (10)$$

D'autre part (1) et (2) nous donnent :

$$c_1 - c_2 + 2Z_2 = \Gamma(1 - 2x). \quad (11)$$

Il reste à éliminer $c_1 - c_2$ entre (10) et (11) :

$$x = \frac{1}{2} + \frac{Z}{\Gamma}.$$

La correction à faire pour déterminer l'abscisse du mélange le plus riche en sel complexe de baryum et par conséquent la formule de ce sel est égale à la concentration relative de l'autocomplexe dans ce mélange.

Cette correction est donc fonction de la molarité des solutions utilisées ; il y a intérêt à travailler dans un domaine de concentrations aussi vaste que possible.

Pratiquement, étant donné la place de $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans l'échelle des ρK , le rapport Z/Γ ne sera pas supérieur à $1/25$. La précision de nos résultats est encore tout à fait suffisante pour ne pas remettre en question les formules de complexes obtenues.

Z_2 est d'ailleurs trop faible également pour avoir une influence très notable sur les constantes de dissociation : l'erreur commise est en tout état de cause inférieure à celle que nous commettons en négligeant les coefficient d'activité.

La polymérisation des solutions primitives peut toutefois fournir une explication pour certaines anomalies de la position des maxima de nos courbes d'écart ; ce sera le cas en particulier pour les mélanges de nitrite mercurique et de nitrites alcalinoterreux et peut-être de nitrite de cadmium ou de cuivre et de nitrites divalents.

CHAPITRE VI

SUR L'UTILISATION DE DONNÉES CONDUCTIMÉTRIQUES

Nous aurions voulu compléter notre travail en effectuant des mesures conductimétriques dans le cadre de la méthode « des variations continues » ; jusqu'ici, à notre connaissance, aucune tentative de ce genre n'avait été effectuée, bien que la conductibilité spécifique ait déjà été utilisée pour la détermination des formules de complexes parfaits du cobalt III, accompagnée ou non de mesures de nombres de transport (46).

Aux molarités $M/8$, $M/12$, $M/16$, des mesures prenant pour variables la résistance de la solution ou sa résistivité (la constante du vase électrolytique restant fixe) nous avaient donné, dans le cas par exemple des mélanges de solutions de nitrite mercurique et de nitrite de baryum, strontium ou calcium, des courbes d'écart dont le maximum correspondait assez exactement à l'abscisse $x = 1/2$ (fig. 10). Celle-ci donnait donc la formule $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ obtenue par ailleurs.

Mais pas plus la résistance électrique que la résistivité ne sont des propriétés additives des constituants et il n'est pas possible de donner un fondement théorique à ce résultat.

Les mesures rapportées à la conductibilité spécifique nous donnaient des courbes d'écart dont les maxima, variables avec la molarité, étaient toujours d'abscisse très différente de $x = 1/2$.

Nous avons alors songé à utiliser une fonction de la conductivité

équivalente qui varie linéairement avec les concentrations en sels simples. Nous aurions eu recours à la formule qu'Onsager a déduite du mouvement brownien et qui, complétant celle de Kohlrausch, donne une relation entre la conductivité équivalente et la concentration

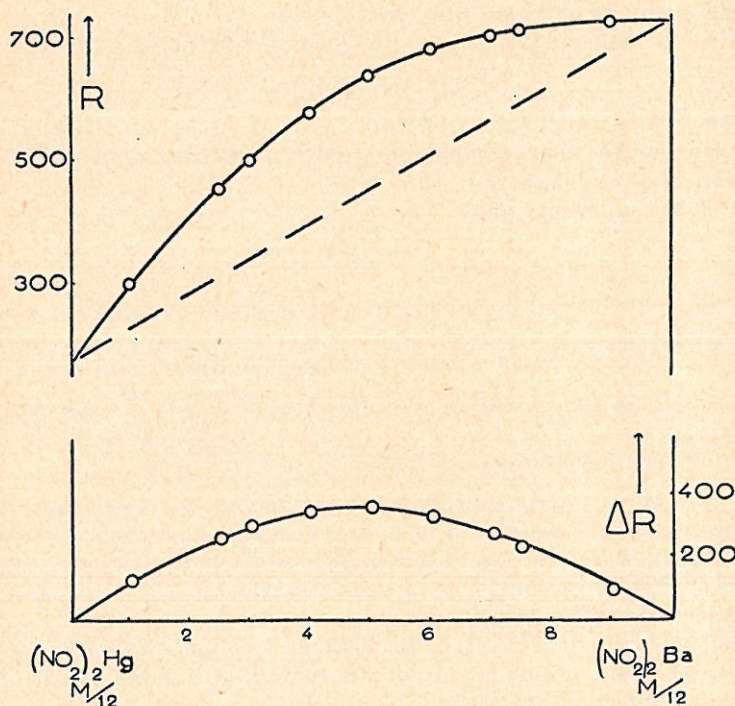


Fig. 10.

en électrolyte dissous, relation assez précise, quand la concentration n'est pas trop élevée :

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (a + b\Lambda_{\infty})\sqrt{c}$$

où a et b sont des constantes caractéristiques des ions et du solvant utilisés et c la concentration molaire de la solution. Mais pour définir la conductivité équivalente il eût fallu connaître les concentrations en sels simples non complexés dans les différents mélanges ; or c'était là précisément le but de l'étude entreprise.

Renonçant alors à la méthode « des variations continues » et même à une détermination conductimétrique de formule, nous avons fait appel à une méthode d'approximation reposant sur quelques relations simples et une détermination graphique.

Soit par exemple un complexe relativement peu dissocié : $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$.

Appelons Λ_1 , Λ_2 , Λ_c , les conductivités équivalentes de $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ relatives à leurs concentrations respectives dans un mélange équimoléculaire de solutions de nitrite mercurique et de nitrite de baryum de molarité Γ .

Pour le mélange la somme Λ des conductivités équivalentes est :

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_c.$$

Nous allons chercher à déterminer Λ_1 , Λ_2 , Λ_c , et Λ en faisant un certain nombre d'approximations que la concordance des résultats expérimentaux justifiera :

1° Nous supposons que :

$$\Lambda = \frac{1000\chi}{\Gamma/2}$$

χ étant la conductibilité du mélange susceptible d'une mesure conductimétrique.

Cette relation est tout à fait rigoureuse à la limite, soit quand la concentration Z du complexe est nulle : $\Lambda = \frac{1000(\chi_1 + \chi_2)}{\Gamma/2}$, soit quand

celui-ci est un complexe parfait ($Z = \Gamma/2$) : $\Lambda = \frac{1000\chi_c}{\Gamma/2}$.

2° χ_1 , χ_2 , χ_c varient linéairement en fonction des concentrations respectives en sels simples et en complexe dans le domaine de concentrations qui nous intéresse. Cette hypothèse est généralement vérifiée pour des concentrations suffisamment voisines, tant qu'elles ne prennent pas une valeur trop élevée.

Faisons-nous dans le cas d'un mélange à volumes égaux de deux solutions équimoléculaires de nitrite mercurique et de nitrite de baryum. Nous pouvons écrire :

$$\frac{1000\chi}{\Gamma/2} = \frac{1000}{\Gamma/2} 2(\chi_1 + \chi_2) \left(\frac{1}{2} - \frac{Z}{\Gamma} \right) + 2 \frac{Z}{\Gamma} \chi_c$$

ou :

$$\chi = 2(\chi_1 + \chi_2) \left(\frac{1}{2} - b \right) + 2b\chi_c$$

en posant : $\frac{Z}{\Gamma} = b$.

Considérons deux molarités voisines Γ^1 et Γ^2 du mélange. La relation précédente s'écrit :

$$\text{à } \Gamma^1 : \quad \chi^1 = 2(\chi_1^1 + \chi_2^1) \left(\frac{1}{2} - b^1 \right) + 2b^1\chi_c \quad (1)$$

$$\text{à } \Gamma^2 : \quad \chi^2 = 2(\chi_1^2 + \chi_2^2) \left(\frac{1}{2} - kb^1 \right) + 2kb^1a\chi_c \quad (2)$$

où nous avons posé :

$$\frac{\Gamma^2}{\Gamma^1} = a \quad \text{et} \quad \frac{b^2}{b^1} = k.$$

Par élimination de χ_c entre les deux égalités :

$$\chi^2 - ak\chi^1 = (\chi_1^2 + \chi_2^2)(1 - 2kb^1) - (\chi_1^1 + \chi_2^1)(1 - 2b^1)ak,$$

qui peut encore s'écrire :

$$[\chi^2 - (\chi_1^2 + \chi_2^2)] - ak[\chi^1 - (\chi_1^1 + \chi_2^1)] = 2b^1k[a(\chi_1^1 + \chi_2^1) - (\chi_1^2 + \chi_2^2)]. \quad (3)$$

A cette relation entre b^1 et k , il est possible d'en adjoindre une autre basée sur l'identité de la constante de dissociation aux deux molarités :

$$K = \frac{\left(\frac{\Gamma^1}{2} - Z^1\right)^2}{Z^1} = \frac{\left(\frac{\Gamma^2}{2} - Z^2\right)^2}{Z^2}$$

$$K = \frac{\left(\frac{1}{2} - b^1\right)^2}{b^1}. \quad (4)$$

Considérons les deux quantités égales :

$$y = \frac{\left(\frac{1}{2} - b^1\right)^2}{b^1} = \frac{a\left(\frac{1}{2} - b^2\right)^2}{b^2}. \quad (5)$$

Construisons sur un même graphique les deux courbes :

$$y_1 = \frac{(1/2 - b^1)^2}{b^1} \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{a(1/2 - b^2)^2}{b^2}$$

en prenant la même échelle pour b^1 et b^2 .

A chaque valeur de y correspond un couple b^1, b^2 . Nous pourrions donc tracer une courbe $k = \frac{b^2}{b^1}$ en fonction de b^1 . L'intersection de cette courbe $k = f(b^1)$ avec la branche d'hyperbole équilatère qui se déduit de la relation (3) donne les valeurs exactes de b^1 et k . La formule (4) permet de déterminer la constante de dissociation K à partir de b^1 .

Les résultats relatifs au couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ pour les molarités $M/8, M/12, M/16$ des solutions-mères ont été les suivants :

1) Soit :

$$\begin{aligned} \Gamma^1 &= M/8 \\ \Gamma^2 &= M/12 \quad a = 2/3 \text{ (fig. 11)}. \end{aligned}$$

Nos mesures effectuées dans un vase de constante $l/s = 2,33 \text{ cm./cm}^2$ ont donné les conductibilités :

$$\begin{array}{lll} \chi^1 = 0,0129 & \chi_1^1 = 0,0030 & \chi_1^2 = 0,01035 \\ \chi^2 = 0,0087 & \chi_2^1 = 0,00205 & \chi_2^2 = 0,0070 \end{array}$$

en mhos cm./cm^2 .

Ces valeurs sont chacune la moyenne d'une dizaine de mesures.
La relation (3) s'écrit :

$$-0,00035 + k \cdot 0,0003 = -b^1 k \cdot 0,0003.$$

D'où :

$$k = \frac{0,00035}{0,0003 + b^1 \cdot 0,0003}.$$

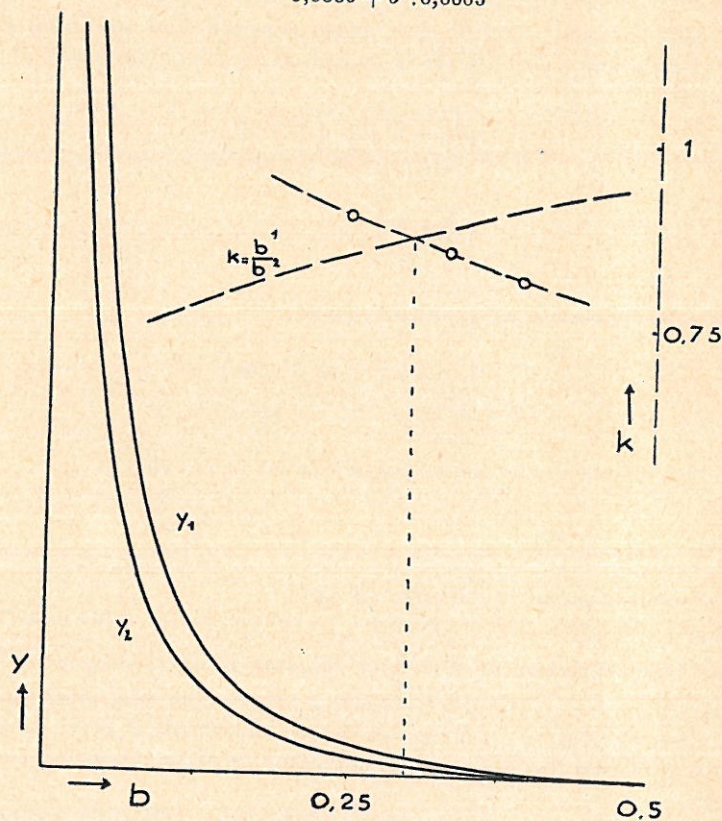


Fig. 11.

L'intersection avec la courbe $k = f(b^1)$ donne :

$$b^1 = 0,30 \quad \text{et} \quad k = 0,895.$$

De la relation (4), on déduit :

$$K = 1/60.$$

2)

$$\Gamma^1 = M/12$$

$$\Gamma^2 = M/16$$

$$a = 3/4 \text{ (fig. 12).}$$

Les mesures conductimétriques effectuées dans les mêmes conditions donnent les valeurs suivantes pour la conductibilité spécifique :

$$\begin{array}{lll} \chi^1 = 0,0087 & \chi_1^1 = 0,00205 & \chi_2^2 = 0,0070 \\ \chi^2 = 0,00665 & \chi_1^2 = 0,0016 & \chi_2^2 = 0,00535. \end{array}$$

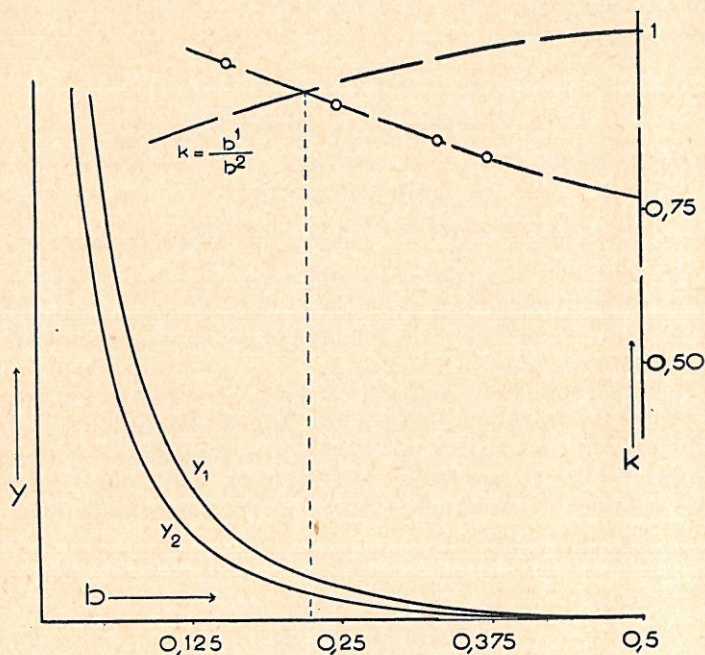


Fig. 12.

L'égalité (3) s'écrit :

$$-0,0003 + k \ 0,000275 = -b^1 k \ 0,0003$$

et :

$$k = \frac{0,0003}{0,000275 + b^1 \ 0,0003}$$

L'intersection de l'hyperbole représentative et de $k = f(b^1)$ donne :

$$b^1 = 0,225 \quad \text{et} \quad k = 0,89.$$

Ainsi :

$$K = 1/40.$$

Ces valeurs ne sont qu'approximatives. Examinons en effet les deux limites possibles pour K en fonction des erreurs commises dans les deux exemples étudiés. L'erreur de mesure effectuée sur χ est de l'ordre de 0,000025. Nous négligeons l'erreur très faible due à l'emploi d'un procédé de détermination graphique et celle qui résulte du caractère approché des données théoriques de la méthode, qu'il est impossible d'évaluer.

Dans le premier cas :

$$(\Gamma^1 = M/8, \Gamma^2 = M/12) : \\ 0,20 < b < 0,42 \quad \text{et} \quad 1/500 < K < 0,06.$$

Dans le second :

$$(\Gamma^1 = M/12, \Gamma^2 = M/16) : \\ 0,11 < b < 0,24 \quad \text{et} \quad 1/150 < K < 0,12.$$

Il n'est pas surprenant dans ces conditions d'approximation que les valeurs conductimétriques trouvées pour la constante de dissociation de $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ diffèrent sensiblement de celles qui résultaient de mesures cryométriques.

Mais la détermination conductimétrique est cependant suffisante pour donner un ordre de grandeur. Elle permet un contrôle des résultats obtenus. Elle est utile aussi lorsque pour des raisons matérielles telles que limites de solubilité, hydrolyse des solutions, apparition d'ions nouveaux à concentration élevée, on est contraint de travailler avec des solutions diluées.

CHAPITRE VII

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS DU TRAVAIL

Notre travail est une contribution à l'étude des solutions aqueuses de complexes minéraux. Il comprend une partie expérimentale et une partie théorique.

1° PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A) Nous avons mis en évidence l'existence, dans les solutions aqueuses de nitrites de mercure II, de cadmium, de plomb, de cuivre et de cobalt II, d'anions complexes contenant l'ion NO_2^- . Ces complexes ont une formule variable selon le métal complexant et la nature du cation en solution.

D'une façon générale, l'ion complexe est moins riche en NO_2^- lorsque ce cation est monovalent et plus riche lorsqu'il est divalent. Il est possible qu'il existe en réalité deux ions en équilibre dans les

solutions, chacun prédominant selon qu'on envisage l'un ou l'autre cas.

Les formules déterminées correspondent en général à celles des solutions aqueuses d'anions autres que NO_2^- . Il existe des ions $[\text{CuCl}_4]^{--}$, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{CdI}_4]^{--}$, $[\text{CdI}_3]^-$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{--}$, $[\text{Pb}(\text{CN})_4]^{--}$.

La coordinence maxima de 4 est bien celle que laisse prévoir la théorie de Kossel-Magnus pour les métaux divalents. La présence d'une molécule d'eau dans l'ion complexe n'est pas impossible pour les ions apparemment tricoordonnés; elle est exclue pour les autres.

La théorie de Sidjwick, qui suppose que dans les ions complexes la couche électronique extérieure de l'atome central est saturée, est vérifiée pour les ions $[\text{Hg}(\text{NO})_4]^{--}$, $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^{--}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^{--}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{--}$. Elle tend à faire attribuer aux autres anions complexes les formules $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ et $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^-$.

B) Les sels complexes formés sont dans l'ensemble d'autant plus dissociés en leurs constituants simples qu'ils correspondent à des bases plus faibles.

Cette règle est absolument rigoureuse pour les métaux alcalins; la constante de dissociation croît quand on passe du césium et du rubidium au potassium, au sodium et au lithium. Les nitrites complexes de lithium se rattachent sans équivoque au groupe des alcalins.

Il n'y a pas de continuité entre le lithium et les alcalinoterreux. Les constantes de ceux-ci se rangent dans l'ordre strict baryum, strontium, calcium; le baryum prédomine plus nettement sur le strontium que le strontium sur le calcium en général.

Une exception est à signaler. Les nitrites complexes de magnésium sont légèrement moins dissociés que les nitrites alcalinoterreux correspondants, alors que, du fait des propriétés électrochimiques du magnésium, ils devraient l'être un peu plus. Ce phénomène indique encore que la structure même du cation intervient dans le degré de dissociation des complexes obtenus. Il pourrait être dû à l'existence en solution d'ions complexes à base de magnésium; ces ions seraient très dissociés, ce qui expliquerait que nos mesures n'aient pu les déceler, mais susceptibles néanmoins de faire croître les écarts cryométriques.

Les constantes de dissociation des nitrites de manganèse, cobalt, nickel et zinc se classent par contre dans l'ordre des pK des bases correspondantes.

L'explication de la règle des acidités est très claire: les nitrites simples entrant dans les combinaisons complexes sont d'autant plus réactifs qu'ils sont plus dissociés; leurs ions NO_2^- sont en effet plus labiles. Dans le cas par exemple d'un sel complexe mercurique, la réaction $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} + (\text{NO}_2)_2\text{Me} = [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ est d'autant plus complète que les ions NO_2^- se fixeront plus facilement sur le mer-

cure ; cette condition est remplie en particulier quand $(\text{NO}_2)_2\text{Me}$ est très dissocié.

En raison de l'absence de valeurs précises des pK dans les tables, nos constantes de dissociation peuvent d'ailleurs tenir lieu de véritable échelle de classification pour un certain nombre d'ions métalliques.

C) Les constantes de dissociation sont relativement élevées. Elles expliquent qu'il n'ait pas été possible d'isoler les complexes observés. Les tentatives faites pour les extraire par évaporation lente, à l'aide de solvants organiques (alcool éthylique, acétone, éther, benzène, toluène, dioxane) ou par précipitation avec des réactifs minéraux à cations lourds sont restées infructueuses.

Une faible addition d'hydroxyde de sodium dilué ou d'hydrogène sulfuré les détruit instantanément. L'addition des acides forts est beaucoup moins radicale ; la destruction est conditionnée par la libération de la totalité de l'acide nitreux en solution et l'action de la chaleur. Il se forme sans doute des acides complexes de formules semblables à celles des sels que nous avons étudiés.

D) Les métaux complexants vérifient les règles générales.

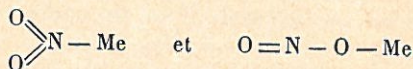
Les sels complexes sont d'autant plus stables que le métal complexant est plus électropositif. Les sels cadmiés seuls font exception, avec un degré de dissociation intermédiaire entre celui des sels complexes de mercure et celui des sels correspondants de plomb, alors que le cadmium est plus électronégatif que le cobalt II. Mais la tendance marquée des sels de cadmium à se complexer est bien connue et cette anomalie ne saurait surprendre.

Le pK relatif au métal dissimulé semble favoriser davantage la combinaison. La stabilité du complexe formé est d'autant plus grande que la dissociation ionique du nitrite simple qui lui correspond est plus importante. Sans doute faut-il y voir une preuve de ce que les liaisons entre le métal complexant et les radicaux NO_2^- sont d'un type différent dans le sel simple et le complexe.

Tous nos métaux complexants ont un faible volume atomique ; leur valence est 2

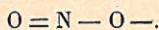
Le radical NO_2^- est moyennement électronégatif ; il est intermédiaire entre CN^- et Cl^- par exemple. Ses complexes ont en fait une stabilité comprise souvent entre celles des combinaisons cyanurées et chlorées précédentes.

E) Par ailleurs ce travail peut donner une indication sur la structure du radical NO_2^- dans les nitrites lourds étudiés. On sait qu'on admet en général deux structures en équilibre :



la seconde prédominant, selon Pascal (47), dans les nitrites alcalins.

La tendance peu marquée de NO_2^- à rentrer dans un radical complexe fait admettre que nous avons affaire à un dipôle à faible susceptibilité magnétique dans les solutions de nitrites lourds. La structure de ceux-ci répondrait donc probablement à la seconde des deux formules indiquées :



2° PARTIE THÉORIQUE. — A) Dans le cadre de la « méthode des variations continues », nous avons eu recours à deux nouveaux procédés de détermination des constantes de dissociation, basés comme celui de P. Job sur l'utilisation de la loi d'action des masses. Le premier repose sur la comparaison de deux courbes d'écart en solution équimoléculaire, le second sur l'étude de la forme d'une seule de ces courbes d'écart. Ces méthodes ont permis de déterminer K avec une bonne précision, sans utiliser les solutions de molarité élevée que l'hydrolyse rend très instables. L'inconvénient des nouveaux procédés est d'exiger une constante de dissociation fixe d'une molarité à l'autre ou le long d'une même courbe d'écart; aucune difficulté de cet ordre ne s'est révélée pour les solutions de nitrites utilisées. Nous avons d'ailleurs vérifié la concordance des deux méthodes avec le procédé classique des solutions primitives non équimoléculaires de P. Job dans les cas privilégiés où la comparaison était possible.

B) Nous indiquons un procédé susceptible de permettre la détermination des constantes de deux complexes en présence, pourvu que leurs formules soient connues à l'avance. Nous étudions par ailleurs l'influence de ces constantes sur les écarts obtenus.

C) Il nous a paru intéressant de préciser l'importance des perturbations apportées à la méthode des variations continues par la polymérisation des solutions primitives. Appliquant la relation obtenue au cas des nitrites complexes, nous avons conclu que la précision de nos résultats n'était pratiquement pas influencée par la présence d'autocomplexes.

D) Nous proposons un procédé de détermination des constantes de dissociation des complexes basé sur des données conductimétriques. Cette méthode, qui manque de sensibilité pour des raisons à la fois théoriques et pratiques, nous permet de vérifier l'ordre de grandeur des résultats obtenus. Inversement, elle peut donner une indication sur la constante d'une réaction nouvelle.

TABLEAU

	Hg II	Cd	Pb	Cu
Me I	—	$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]^-$	$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]^-$	$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$
Me II	$[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$	$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^-$	$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^-$	$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^-$

CONSTANTES DE DISSOCIATION

Cations	Hg II	Cd	Pb II	Cu	Co II
Cs	—	—	1,6	—	—
Rb	—	—	1,6	1,7	—
K	—	0,5	1,7	2,1	10-15
Na	—	0,8	2,4	2,5	—
Li	—	1,4	2,9	3,4	—
Ba	0,18	0,53	1,5	1,6	10-15
Sr	0,185	0,55	1,7	1,75	—
Ca	0,19	0,55	2,15	1,75	—
Mg	0,13	0,43	1,5	1,35	—
Mn	0,24	0,75	2,2	2,3	—
Co	0,32	1,05	2,8	3	—
Ni	0,34	1,65	3,5	5	—
Cd	(1,6)	—	—	—	—
Zn	0,37	3,05	4,5	8	—
Pb	2,5	6,5	—	—	—
Cu	(2,5)	10	—	—	—

BIBLIOGRAPHIE

1. RAY et DHAR. — *J. Chem. Soc.*, 1918, **101**, 965.
2. RAY et MUKHERJÉE. — *J. Chem. Soc. Proc.*, **26**, 173.
3. SHERILL. — *Z. Physik. Chem.*, 1903, **43**, 735.
4. RAY. — *J. Chem. Soc.*, 1902, **81**, 664.
5. FISCHER. — *Ann. Physik. Chem.*, 1847, **74**.
6. HAMPE. — *Ann. Pharm.*, 1863, **125**, 339.
7. CHILESOTTI. — *R. Accad. Lincei*, 1908, **17 I et II**.
8. LANG — *Jahresb.*, 1862, **162**.
9. JAMIESON. — *Amer. Chem. J.*, 1907, **38**, 614.
10. RAY et DHAR. — *J. Soc. London*, 1913, **103**, 10.
11. KURTENAKER. — *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1913, **82**, 204.
12. FOCK. — *Z. krist.*, 1889, **17**, 189.
13. EPHRAÏM. — *Helv. chim. Acta*, 1923, **6**, 920.
14. KOSSIAKOV et SICKMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 442.
15. GALLAIS et VIVES. — *B. Soc. Chim.*, 1948, **5**, 6.
16. URBAIN et JOB. — *Soc. chim.-phys.*, 11 juin 1913.
17. URBAIN et CORNEC. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 215.
18. P. JOB. — *C. R.*, 1925, **180**, 928; *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 113.
19. E. DARMOIS. — *J. Phys. et Rad.*, 1944, **8**, 5.
20. S. DUBOIS. — *Ann. Chim.*, 1949 [12], **4**, 548.
21. M. E. RUMPF. — *Ann. Chim.*, 1937 [11], **8**, 456.
22. A. CHRÉTIEN et EICH. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1102.
23. R. H. MULLER. — *Industr. and engin. Chem*, 1935 [7], **4**, 224.
24. CHÉNEVEAU. — *Ann. Chim. Phys.*, 1907, **12**, 216.
25. FÉRY. — *C. R.* 1892, **115**, 1309.
26. CORNEC. — *Ann. Chim. Phys.*, 1913, **30**, 77.
27. SPACU et POPPER. — *Bull. Soc. Chim. Cluj.*, 1934, **7**, 400.
28. ASMUS et REICH. — *Ang. Chem.*, 1949, **5**.
29. URBAIN et CORNEC. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 131.
30. CORNEC et COULERU. — *Thèse Strasbourg*, 1923.
31. MOULIN. — *J. Chim. Phys.*, 1910, **8**, 301.
32. H. J. MULLER. — *Ann. Chim.*, 1937, **8**, 143.
33. LÖWENHERZ. — *Z. phys. Chem.*, 1895, **18**, 71.
34. LIVINGSTON, MORGAN, BENSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 1168.
35. LIVINGSTON, MORGAN, OWEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 1439.
36. E. DARMOIS et PERRIN. — *C. R.*, 1923, **177**, 762.
37. PIERRET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926 [4], **39**, 590.
38. E. DARMOIS et CESSAC. — *C. R.*, 1930, **191**, 1091.

39. E. DARMOIS et CHALIN. — *C. R.*, 1932, **195**, 786.
40. Y. DOUCET. — *J. Phys. et Radium*, 1943, **4**.
41. A. CHRÉTIEN et P. HAGENMULLER. — *C. R.*, 1948, **227**, 1038.
41 bis. FONG CHE TCHUEN. — *Thèse d'Université Paris*, 1938. Laboratoire P. Job.
42. J. HEUBEL. — *Ann. Chim.*, 1949 [12], **4**, 699.
43. A. CHRÉTIEN et Y. LONGI. — *C. R.*, 1943 [2], **217**, 504.
44. SIDJWICK. — *J. Chem. Ind.*, 1927, **46**, 799.
45. H. J. MULLER. — *Ann. Chim.*, 1937, **7**, 198.
46. LORENZ. — *Z. anorg. Chem.*, 1916, **95**, 340.
47. PASCAL. — *Recherches inédites*.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
I. — <i>Généralités</i>	1
II. — <i>Formules</i>	8
III. — <i>Constantes de dissociation</i>	15
IV. — <i>Différenciation de deux complexes en présence</i>	30
V. — <i>Solutions primitives polymérisées</i>	34
VI. — <i>Utilisation de données conductimétriques</i>	36
VII. — <i>Résumé et conclusions</i>	42
BIBLIOGRAPHIE.	47

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La catalyse hétérogène.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 juin 1950.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

