

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'INSTABILITÉ DES ACIDES HEXACHLORO- ET HEXABROMOTELLURIQUES

RALUCA RIPAN et MARIA MARC

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 7 janvier 1965

En utilisant la méthode du déplacement de l'équilibre, on a déterminé la constante d'instabilité des acides hexachloro- et hexabromotelluriques pour différentes forces ioniques. On a trouvé les valeurs $2,8 \cdot 10^{-2}$ pour $I = 8$ et $5,6 \cdot 10^{-1}$ pour $I = 6$ pour l'acide hexachlorotellurique; $2,8 \cdot 10^{-4}$ pour $I = 6$ et $2,8 \cdot 10^{-2}$ pour $I = 4$ pour l'acide hexabromotellurique. Les travaux de détermination de la constante de l'acide hexachlorotellurique, pour une force ionique $I = 4$, n'ont donné aucun résultat. Dans ce cas, on a obtenu des courbes caractéristiques aux conditions défavorables à la formation du complexe.

Bien que la propriété du tellure tétravalent de former des anions $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ et $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ soit connue depuis 1893¹, les acides libres n'ont été obtenus qu'en 1947² et dans la littérature il n'existe aucune donnée sur leur stabilité dans les solutions aqueuses.

Dans des travaux antérieurs^{3,4}, nous avons étudié le comportement du tellure tétravalent en milieu d'acide chlorhydrique et bromhydrique, en établissant les formes sous lesquelles on le trouve dans les solutions, en fonction de la concentration de l'addenda.

Dans le présent travail, nous sommes proposé de déterminer la constante d'instabilité des acides $\text{H}_2[\text{TeCl}_6]$ et $\text{H}_2[\text{TeBr}_6]$. Nous avons utilisé la méthode du déplacement de l'équilibre⁵, méthode appliquée avec succès dans le cas des complexes à grande et moyenne dissociation, quand la stabilisation de la forme complexe a lieu pour un excès important d'addenda. Nous avons étudié la variation de la densité optique avec l'augmentation de la concentration de l'addenda, en maintenant constantes la concentration de l'ion central et la force ionique de la solution.

Comme il a été établi dans un travail antérieur⁴, nous nous trouvons devant un cas simple quand il n'y a qu'un seul ion central et un seul addenda: $M + nA \rightleftharpoons MA_n$, l'expression de la constante de dissociation

¹ M. WHEELER, *Z. anorg. allg. Chem.*, **3**, 428 (1893).

² R. RIPAN et R. PALADI, *Ann. Sci. Univ. Jassy*, **30**, 155 (1944-47).

³ R. RIPAN, G. POP, F. BUȚURCĂ et M. MARC, « Theory and Structure of Complex Compounds », Wrocław-London, 1963.

⁴ R. RIPAN et M. MARC, *Studii și Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **14**, 41 (1963).

⁵ BABKO, « Fizico-khim. analiz. complex. soed. rastv. », Izd. Akad. Nauk U.S.S.R., Kiev, 1955.

du complexe étant $K = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]}$ d'où $\lg K = \frac{[M]}{[MA_n]} + n \lg [A]$, en remplaçant $-\lg K$ par P , on obtient l'équation d'une droite :

$$\lg \frac{[MA_n]}{[M]} = P + n \lg [A]$$

dont on peut calculer n — le coefficient des angles de la droite et K , $-\lg K$ étant l'ordonnée à l'origine. Les autres termes peuvent être trouvés expé-

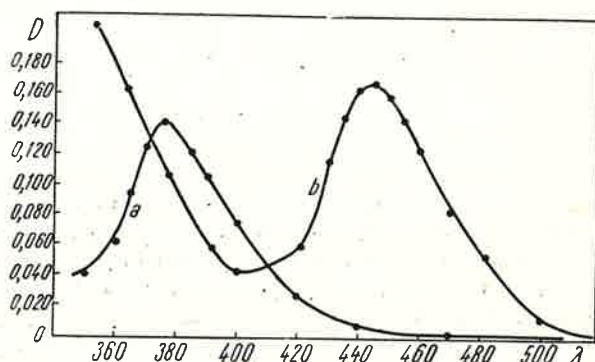


Fig. 1. — Spectre d'absorption des complexes dans la région de 350—500 $m\mu$: a, pour l'acide hexachlorotellurique ; b, pour l'acide hexabromotellurique.

érimentalement. Le rapport $\frac{[MA_n]}{[M]}$ est trouvé par les densités optiques et $[A]$, dans notre cas, peut être considéré comme la concentration de l'addenda, la quantité d'ions de l'addenda qui prend part à la formation du complexe est comparativement petite et peut être négligée.

On est parti du bioxyde de tellure qui conduit, par dissolution dans l'acide chlorhydrique, à la formation du complexe $H_2[TeCl_6]$ avec un maximum d'absorption pour 376 $m\mu$ (fig. 1 courbe a) et par la dissolution du bioxyde de tellure dans l'acide bromhydrique, il mène à la formation $H_2[TeBr_6]$ avec un maximum d'absorption pour 442 m (fig. 1 courbe b).

L'absorption a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre Zeiss et du colorimètre FEK—M lorsque cela était possible. La concentration du tellure a été de l'ordre de grandeur 10^{-3} . La concentration de l'acide chlorhydrique a varié entre 0,1 N et 8 N et celle de l'acide bromhydrique entre 0,01 et 6 N . La force ionique de la solution a été maintenue constante à l'aide de l'acide perchlorique et égale à 4, 6, 8 dans le cas de l'acide hexachlorotellurique et 4, 6 dans le cas de l'acide hexabromotellurique.

Les résultats des mesures sont indiqués sur les figures 2 et 3. On observe qu'à mesure que la concentration de l'addenda croît, la densité optique croît également en tendant vers sa valeur limite, représentée par la portion horizontale de la courbe. La valeur limite est atteinte pour les différentes concentrations de l'addenda en fonction de la nature de cet addenda et de la force ionique de la solution. Pour la force ionique 8, la concentration de l'acide chlorhydrique nécessaire pour la formation du

$\frac{[M]}{[MA_n]} + n \lg [A]$, en l'une droite :

la droite et K , $-\lg K$ ont être trouvés expé-



500 Å dans la colorotellurique.

densités optiques et

me la concentration ad part à la formation re négligée.

, par dissolution dans [TeCl₆] avec un maxi-par la dissolution du mène à la formation m (fig. 1 courbe b).

photomètre Zeiss et La concentration du ation de l'acide chlor-e bromhydrique entre maintenue constante dans le cas de l'acide hexabromotellurique.

s figures 2 et 3. On nda croît, la densité mite, représentée par e est atteinte pour les de la nature de cet la force ionique 8, la our la formation du

complexe est moindre que pour la force ionique 6, et pour la force ionique 4 on ne réussit pas à atteindre la valeur limite, quel que soit l'excès d'acide chlorhydrique ajouté. Donc le rôle de la force ionique dans la stabilité des complexes étudiés est très appréciable. La nature de l'addenda joue un rôle non moins important. A cette même force ionique égale à 6,

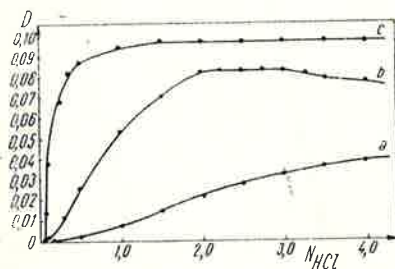


Fig. 2. — Variation de la densité optique avec la concentration de l'acide chlorhydrique : pour des solutions avec : a, I = 4 ; b, I = 6 ; c, I = 8.

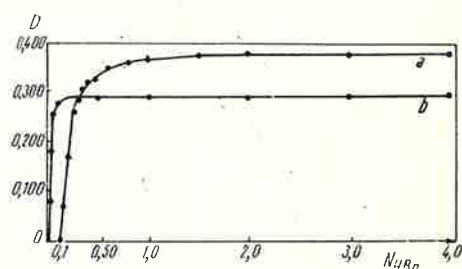


Fig. 3. — Variation de la densité optique avec la concentration de l'acide bromhydrique : pour des solutions avec : a, I = 4 ; b, I = 6 (courbe obtenue calorimétriquement).

la stabilité de l'acide hexachlorotellurique est atteinte pour un excès d'addenda, beaucoup plus important que celui qui est nécessaire pour la stabilité de l'acide hexabromotellurique. Les conditions expérimentales et les caractéristiques chimiques générales des composants, permettent de considérer que la portion horizontale de la courbe correspond à la liaison complète de l'ion central dans le complexe. Et alors :

$$\frac{[MA_n]}{[M]} = \frac{D_x}{D_o - D_x}$$

où D_o est la densité optique dans la portion horizontale de la courbe. D_x est la densité optique pour une concentration donnée.

En représentant graphiquement en coordonnées $\lg \frac{D_x}{D_o - D_x} - \lg[A]$ on obtient des droites (fig. 4 et 5) avec $n = 2$ pour les deux complexes et toutes les forces ioniques avec lesquelles nous avons travaillé.

La valeur de n étant connue, nous avons calculé la constante, suivant la formule $K = \frac{D_o - D_x}{D_x} [A]^n$. Les valeurs calculées (tableaux

1 et 2) concordent avec celles trouvées graphiquement de l'ordonnée à l'origine de la droite ($-\lg K$). Les valeurs trouvées graphiquement pour l'acide hexachlorotellurique sont

$$K = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ pour } I = 8$$

$$K = 0,56 \text{ pour } I = 6$$

et pour l'acide hexabromotellurique : $K = 2,6 \cdot 10^{-4}$ pour $I = 6$ et $K = 2,9 \cdot 10^{-2}$ pour $I = 4$.

On peut observer que la stabilité de ces acides complexes croît avec la force ionique de la solution et que pour la même force ionique,

par exemple 6, la stabilité de l'acide hexachlorotellurique ($K = 0,56$) est environ mille fois plus petite que celle de l'acide hexabromotellurique ($K = 2,8 \cdot 10^{-4}$). Pour une force ionique 4, la constante d'instabi-

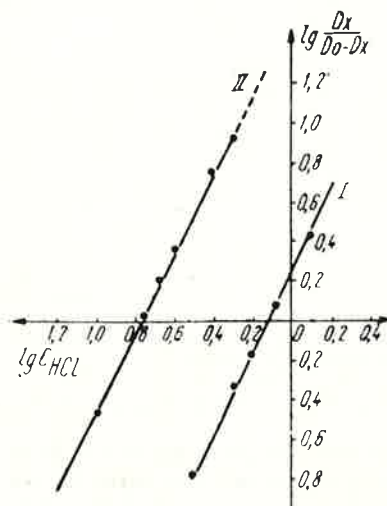


Fig. 4. — Variation de la valeur $\lg \frac{D_x}{D_o - D_x}$ avec la concentration de l'acide chlorhydrique : pour la force ionique : I, 6 ; II, 8.

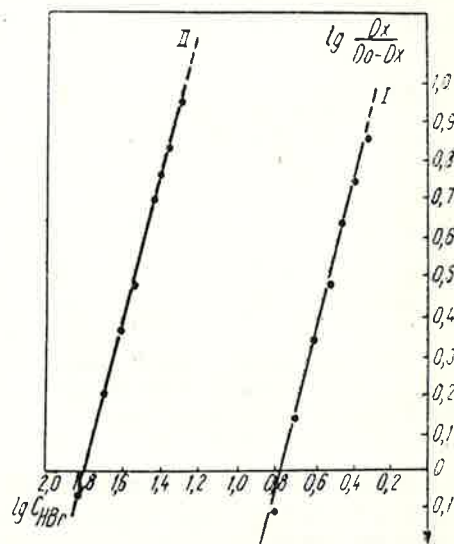


Fig. 5. — Variation de la valeur $\lg \frac{D_x}{D_o - D_x}$ avec la concentration de l'acide bromhydrique : I. pour la force ionique 4 ; II. pour la force ionique 6.

lité de l'acide hexabromotellurique est de $2,8 \cdot 10^{-2}$, tandis que pour l'acide hexachlorotellurique nous n'avons pas pu la calculer. La courbe $D - [A]$ (fig. 2 courbe a) a la forme caractéristique du cas où les conditions

Tableau 1

Calcul de la constante d'instabilité de l'acide hexachlorotellurique

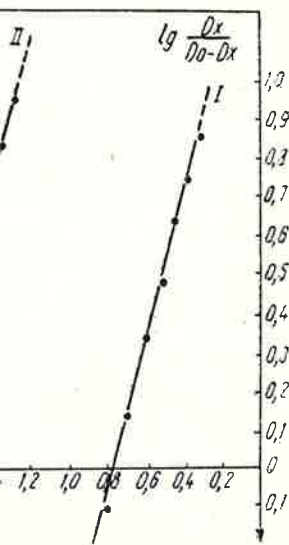
Cas	Force ionique	Conc. HCl	$\frac{D_o - D_x}{D_x}$	K	K moyenne
1		0,60	0,085	0,030	
2		0,55	0,102	0,030	
3		0,50	0,115	0,028	
4	8	0,45	0,141	0,029	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
5		0,40	1,183	0,029	
6		0,35	0,243	0,028	
7		0,30	0,328	0,029	
8		0,20	0,447	0,028	
1		1,20	0,366	0,53	
2		1,00	0,541	0,54	
3		0,80	0,877	0,56	
4	6	0,70	1,149	0,56	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
5		0,60	1,523	0,55	
6		0,50	2,215	0,55	
7		0,30	6,130	0,55	

Tableau 2

Calcul de la constante d'instabilité de l'acide hexabromotellurique

Cas	Force ionique	Conc. HBr	$\frac{D_o - D_x}{D_x}$	K	K moyenne
1		0,015	1,159	$2,6 \cdot 10^{-4}$	
2		0,020	0,646	$2,6 \cdot 10^{-4}$	
3		0,025	0,440	$2,8 \cdot 10^{-4}$	
4	6	0,030	0,334	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
5		0,035	0,200	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
6		0,040	0,170	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
7		0,045	0,152	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
8		0,050	0,107	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
1		0,15	—	—	
2		0,20	—	—	
3		0,25	0,462	$2,8 \cdot 10^{-2}$	
4	4	0,30	0,327	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
5		0,35	0,231	$2,9 \cdot 10^{-2}$	
6		0,40	0,180	$2,9 \cdot 10^{-2}$	
7		0,45	0,137	$2,6 \cdot 10^{-2}$	

otellurique ($K = 0,56$)
 'acide hexabromotellu-
 la constante d'instabi-



ation de la valeur $\lg \frac{D_x}{D_0 - D_x}$
 tration de l'acide bromhy-
 la force ionique 4; II. pour
 force ionique 6.

tandis que pour l'acide
 euler. La courbe $D -$
 du cas où les conditions

Tableau 2
 Constante d'instabilité de l'acide
 hexabromotellurique

$\frac{D_0 - D_x}{D_x}$	K	K moyenne
1,159	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
0,646	$2,6 \cdot 10^{-4}$	
0,440	$2,8 \cdot 10^{-4}$	
0,334	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
0,200	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
0,170	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
0,152	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
0,107	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
—	—	
—	—	
0,462	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
0,327	$2,9 \cdot 10^{-2}$	
0,231	$2,9 \cdot 10^{-2}$	
0,180	$2,9 \cdot 10^{-2}$	
0,137	$2,6 \cdot 10^{-2}$	

nécessaires à la formation du complexe ne sont pas réunies. Dans le cas de ces solutions, en représentant graphiquement, en coordonnées, la densité optique et la longueur d'onde (fig. 6) on n'obtient pas le maximum caractéristique de 376 m μ , mais une légère incurvation de la courbe.

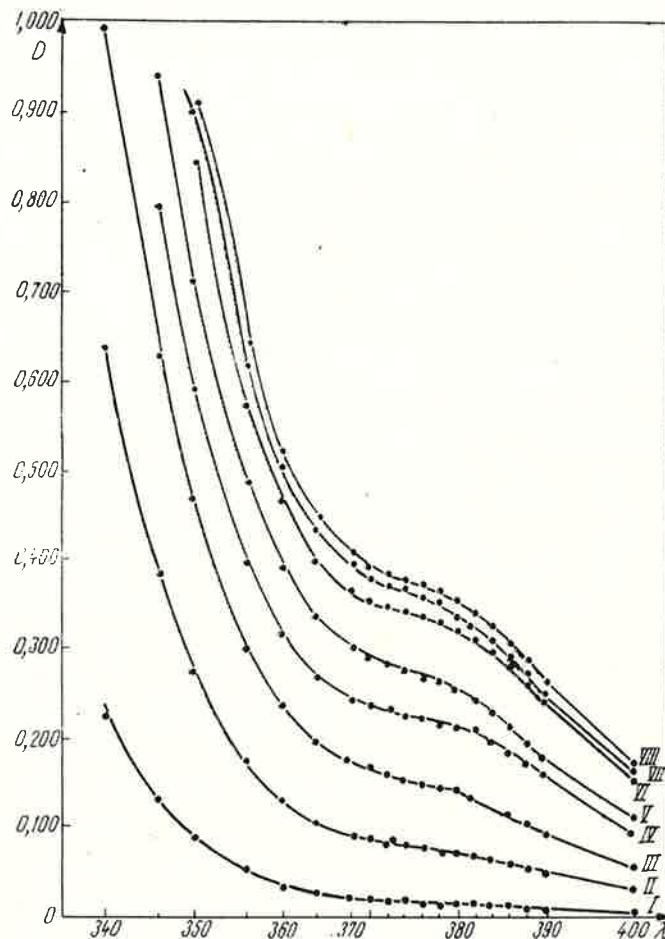


Fig. 6. — Spectre d'adsorption des solutions chlorhydriques pour la force ionique 4 et des concentrations différentes de l'acide chlorhydrique: I—0,5 N; II—1,0 N; III—1,5 N; IV—2,0 N; V—2,5 N; VI—3,0 N; VII—3,5 N; VIII—4,0 N.

Dans le cas de ces deux complexes, la tendance générale d'augmentation de la stabilité, en passant du chlore au brome, est maintenue, la stabilité de l'acide hexabromotellurique étant beaucoup plus grande que celle de l'acide hexachlorotellurique.