50376
1962
56

50376
1962
56

U N I V E R S I T E D E L I L L E

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE POUR L'OBTENTION
DU
DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES
de
SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SELS ET COMPLEXES DU CADMIUM .

par Madame SPECQ - THERASSE

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Jury : Mlle DELWAULLE , Présidente

MM. J.HEUBEL
F.MARION
Examinateurs

Date de soutenance : 26 Juin 1962

Ce travail a été réalisé sous la direction de Mademoiselle DELWAULLE , Professeur à la Faculté des Sciences de Lille. Je lui exprime ici ma profonde reconnaissance pour sa bienveillante attention et ses nombreux encouragements.

Je tiens aussi à remercier très vivement Monsieur DELHAYE pour ses précieux conseils.

Le but de notre travail est d'étudier le comportement de l'iodure de cadmium, dissous seul ou en présence d'ions iode, dans l'eau ou le méthanol .
La méthode choisie pour la résolution de ce problème est la spectroscopie Raman qui permet d'identifier les composés à liaisons covalentes.

Nous avons cherché à mettre en évidence et à déterminer les conditions d'existence des édifices CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- , CdI_4^{--} ; ce dernier peut exister seul en solution, nous avons essayé de le doser.

Il était nécessaire de pouvoir doser l'iode et le cadmium en solution. Nous avons vérifié que l'iode était toujours dosable en le précipitant à l'état de Ag I ; pour le cadmium nous avons recherché une méthode de dosage rapide et pratique.

Ce travail comprend quatre parties :

I°) Etude et dosage des sels de cadmium
2°) Etalonnage d'un spectromètre à enregistrement photoélectrique
3°) Constitution des solutions d'iodure de cadmium .
4°) Dosage de l'ion CdI_4^{--} .

I°) Etude des sels de Cadmium .

A - L'iodure de Cadmium

L'iodure de Cadmium cristallise anhydre ; formé de paillettes blanches nacrées, il est bien pur et non hygroscopique. C'est à partir de ce sel que nous avons mis au point notre méthode de dosage du cadmium.

Mode opératoire :

- dans une fiole jaugée, un poids connu de CdI_2 est dissous dans de l'eau distillée.
- quatre volumes égaux de cette solution sont prélevés et dilués à 150 cm^3 avec de l'eau distillée dans quatre fioles.
- dans deux de ces fioles l'iode est précipité à l'état de AgI par une solution de NO_3 Ag ; la quantité de Ag I obtenu est pesée après filtration et séchage.
- dans les deux autres fioles on précipite le cadmium suivant la méthode exposée par la suite.

Résultats

Les résultats des deux dosages sont comparés d'une part entre eux , d'autre part à ceux qui, théoriquement devraient être obtenus , compte tenu de la quantité de CdI_2 dissoute.

La concordance entre tous les résultats, avec une incertitude relative égale au maximum à 1% , justifie la méthode employée pour doser le Cadmium

Remarque :

Nous verrons, dans la troisième partie de ce travail, que la solution d'iodure de Cadmium renferme les édifices CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- et CdI_4^{--} .Malgré cela, quelle que soit la dilution du milieu ,

la solution de NO_3Ag précipite intégralement l'iode sous forme de AgI et la solution de carbonate alcalin précipite intégralement le cadmium sous forme de CO_3 Cd.

Dans le but de favoriser la formation de complexes nous avons ajouté un excès d'ions I^- à une solution de CdI_2 ; nous avons toujours pu précipiter tout l'iode et tout le cadmium.

Dans des solutions très concentrées en CdI_2 et I^- , nous avons ajouté la quantité de NO_3Ag juste nécessaire pour former CdI_4Ag_2 ; nous n'avons pu précipiter que de l'iodure d'Argent. Sur ce point CdI_2 diffère de HgI_2 car avec ce dernier il est possible d'obtenir un précipité de Hg I_4 Ag_2

B - Méthode de dosage du Cadmium.

Pour le dosage du Cadmium deux méthodes sont généralement proposées :

- électrolyse d'une solution de SO_4 Cd (1)
- précipitation du Cd à l'état de CO_3 Cd , calcination jusqu'à obtention de CdO. (2)

Nous nous sommes inspirés de cette dernière méthode qui nécessite peu de matériel.

I°) Précipitation du Cd à l'état de CO_3 Cd.

La solution contenant le sel de Cadmium est portée à l'ébullition ; l'addition d'une solution de carbonate alcalin à 10% précipite CO_3 Cd. En présence d'un léger excès de carbonate alcalin et si la liqueur a été bien agitée, le précipité de CO_3 Cd décante facilement.

Après plusieurs lavages par décantation, à l'eau chaude, le précipité est filtré sur verre fritté de porosité n°4 ; il est séché à l'étuve à une température moyenne de 100°C , pendant une heure ; on pèse le carbonate de cadmium sec.

2°) Transformation du carbonate en oxyde .

Une quantité connue de carbonate est calcinée dans un creuset en porcelaine, chauffé par un bec Méker, jusqu'à obtention d'une maqqe uniformément brune. La quantité d'oxyde CdO obtenu est pesée.

Le rapport $k = \frac{\text{poids de } CO_3\,Cd}{\text{poids de } CdO}$ est comparé au rapport k' des masses moléculaires de CO_3 Cd et CdO.

De nombreux dosages ont montré que k et k' étaient toujours égaux avec une incertitude relative inférieure à 1%.

3°) Nature du carbonate obtenu. Choix du carbonate alcalin

Les points de vue diffèrent sur la nature du carbonate obtenu , neutre ou basique, suivant le carbonate alcalin employé.

L'égalité des rapports k et k' prouve que le carbonate de cadmium, après séchage à 100° , est neutre et anhydre.

Les précipitations ont été effectuées par des solutions de carbonates différents : CO_3Na_2 , CO_3K_2 , $CO_3(NH_4)_2$ - Les résultats sont indépendants du carbonate choisi.

Les auteurs estiment que le carbonate de cadmium obtenu par cette méthode est amorphe . Les spectres de rayons X montrent qu'il est cristallisé.

Conclusion : Une des méthodes particulièrement commodes pour doser le Cadmium, consiste donc à le précipiter sous forme de CO_3 Cd par une solution de carbonate alcalin , et à peser le carbonate de cadmium obtenu.

C - Etude des autres sels de cadmium.

Dans des solutions de divers sels de cadmium, nous avons dosé le cadmium par la méthode précédente et l'anion par une méthode appropriée . Nous avons vérifié que les deux dosages donnaient le même résultat ; nous en avons déduit le degré d'hydratation de ces sels.

Nous avons d'abord étudié le bromure et le chlorure de cadmium Le brome et le chlore ont été dosés comme l'iode.

Le bromure de Cadmium cristallise avec 4 molécules d'eau, mais il est efflorescent ; nous l'avons vérifié en analysant divers échantillons.
Maintenu à 100° pendant une douzaine d'heures, après avoir été finement broyé , il devient anhydre ; il ne reprend pas l'eau rapidement de sorte qu'on peut le peser sans erreur.

Le chlorure de Cadmium cristallise avec un nombre de molécules d'eau variable avec la température; aux environs de 18°C , il devrait contenir 2,5 molécules d'eau (3).
Plusieurs dosages ont montré que sa teneur en eau n'était pas constante. L'évaporation d'une solution de $CdCl_2$, n'a pas laissé de cristaux bien définis. Porté à une température de 120° pendant plusieurs heures, le chlorure de Cadmium conserve 2% d'eau . Après déshydratation exposé à l'atmosphère du laboratoire il reprend l'eau plus vite que le bromure ;néanmoins il est encore possible de faire une pesée sans erreur.

Le sulfate de Cadmium cristallise avec 8/3 molécules d'eau. L'ion sulfate a été dosé par pesée du sulfate de baryum obtenu en ajoutant une solution de chlorure de baryum ; le Cadmium a été dosé par pesée du carbonate CO_3 Cd.
Les résultats ont été différents suivant l'origine du produit :

- SO_4 Cd pur cristallisé, formé de gros cristaux brillants, est à 8/3 H_2O
- SO_4 Cd pur pour analyses, formé de cristaux ternes, n'est pas défini

  on le trouve à 1,5 - 1,2 - 1,3 H_2O .

L'évaporation d'une solution de SO_4Cd réalisée avec le second produit, dans de l'eau distillée, puis dans de l'eau bidistillée dans un appareil en quartz , dans une pièce sans produits chimiques, conduit à des cristaux à 8/3 H_2O.

Les spectres de rayons X montrent que le sulfate de cadmium pur pour analyses, contient du sulfate de cadmium à 8/3 H_2O .

Pour le nitrate de cadmium nous n'avons pas dosé l'ion NO_3^- , mais uniquement le cadmium. Nous avons vérifié qu'il cristallisait avec 4 molécules d'eau.

2°) Etalonnage d'un spectromètre à enregistrement photoélectrique.

A - Obtention des spectres :

- La source de lumière est une lampe à électrodes de mercure du type Toronto américaine, constituée d'un tube de verre Pyrex enroulé en hélice.

- Le tube Raman, cylindre de verre terminé par une face plane, est éclairée latéralement ; la lumière diffusée suivant l'axe du tube est renvoyée par un prisme à réflexion totale sur la fente du spectrographe. Le tube Raman est entouré d'une cuve cylindrique à triple paroi, placée dans l'axe de l'hélice : l'un des compartiments fonctionne en réfrigérant ; l'autre admet des filtres liquides destinés à éliminer éventuellement certaines radiations de la source ; pour notre étude le filtre est constitué d'une solution de NO_2 Na qui absorbe les radiations ultra-violettes.

- Spectrographe : l'installation du laboratoire comprend un spectrographe Huet dont les caractéristiques sont les suivantes :

- système dispersif : trois prismes
- distance focale du collimateur : 90 cm.
- distance focale de l'objectif : 60 cm.

Cet appareil a été transformé en un spectromètre photoélectrique (4) par adjonction d'un dispositif de balayage et de renvoi du faisceau monté à l'extrémité de la chambre photographique.

Schéma optique : fig.1 .

Un petit prisme P, à section triangle rectangle isocèle, d'arêtes verticales, placé légèrement en avant du plan focal AB de l'objectif, donne d'une bande spectrale étroite une image virtuelle inversée reprise par l'objectif de chambre, le reste du spectre étant absorbé par un cache.

Après une seconde traversée du train de prismes, la lumière qui converge

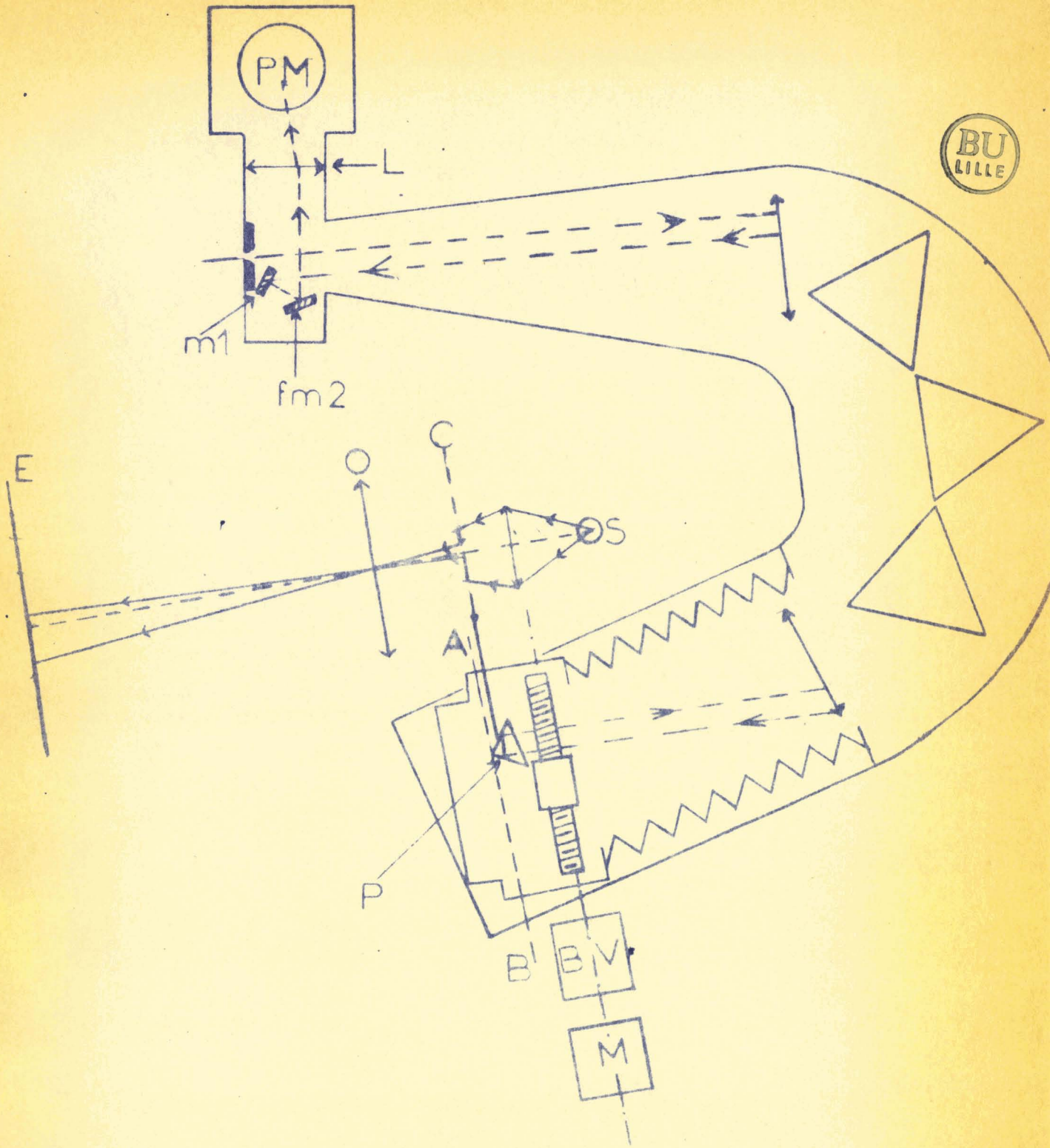


FIG.1

BU LILLE

dans le plan focal du collimateur , est déviée vers la fente-miroir de sortie fm_2 par un petit miroir plan m_1 . Les radiations isolées par cette fente-miroir, sont concentrées par une lentille L sur la photocathode PM , où elles engendrent un signal électrique, qui, après amplification, est appliqué aux bornes d'un enregistreur , à travers un filtre R C.

L'exploration du spectre est effectuée par déplacement horizontal, le long du plan focal de l'objectif de chambre du prisme P ; celui-ci est fixé sur une équerre solidaire d'un écrou mobile le long d'une vis micrométrique, entraînée par un moteur synchrone, par l'intermédiaire d'une boîte à vitesses. Cette boîte à vitesses est identique à celle de l'enregistreur Philips utilisé à la sortie du lecteur photoélectrique, ce qui conserve une échelle constante à tous les enregistrements sur papier, quelle que soit la rapidité du balayage.

B - Etalonnage du spectromètre

Le dispositif indiqué sur la figure 1 , permet de repérer la position du système d'exploration au cours du balayage.

Une tige métallique, adaptée au support du prisme de balayage porte à son extrêmité un cache opaque C, sur lequel ont été tracés des traits transparents, parallèles, équidistants de 10 mm , décalés en hauteur les uns par rapport aux autres. (fig.2)
Un champ carré de côté a = 10 mm , obtenu à l'aide d'une lampe S et d'un condenseur, éclaire chaque trait successivement au cours du balayage du spectre. Un objectif O en forme l'image de grandissement G sur un écran carré translucide E, de côté a' . Le décalage des traits en hauteur permet de réduire les dimensions de l'écran qui sont telles que a' = Ga

Pour étalonner l'appareil nous avons repéré les positions de raies fines de longueurs d'ondes connues. L'échelle est graduée en nombre d'ondes, comptés à partir de la raie 4358 Å du mercure.

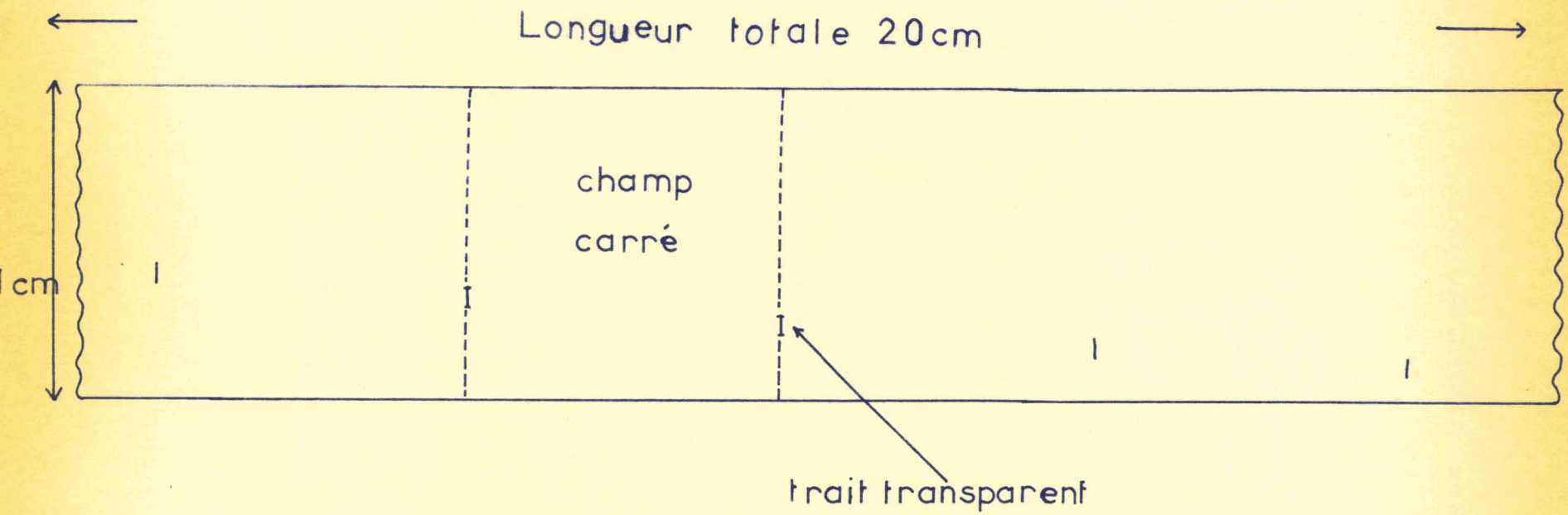


FIG. 2

BU LILLE

3°) Constitution des solutions d'iodure de Cadmium

A - Travaux antérieurs :

Plusieurs auteurs se sont déjà intéressés à cette question. Job (5) a établi que dans une solution de CdI_2 à une mole par litre, l'iodure de Cadmium est presque entièrement à l'état d'ion $Cd\ I_4^{--}$; la constante de dissociation de cet ion étant comprise entre 1 et $1,5.10^{-5}$ à 16°C , il en résulte que la quantité de $Cd\ I_4^{--}$ est intermédiaire entre 0,48 et 0,35 , dans une solution à une mole de CdI_2 par litre.

L'étude de solutions d'iodure de cadmium par une méthode potentiométrique (6) permit à H.RILEY d'estimer les constantes de dissociation de CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- , CdI_4^{--} qui sont respectivement :

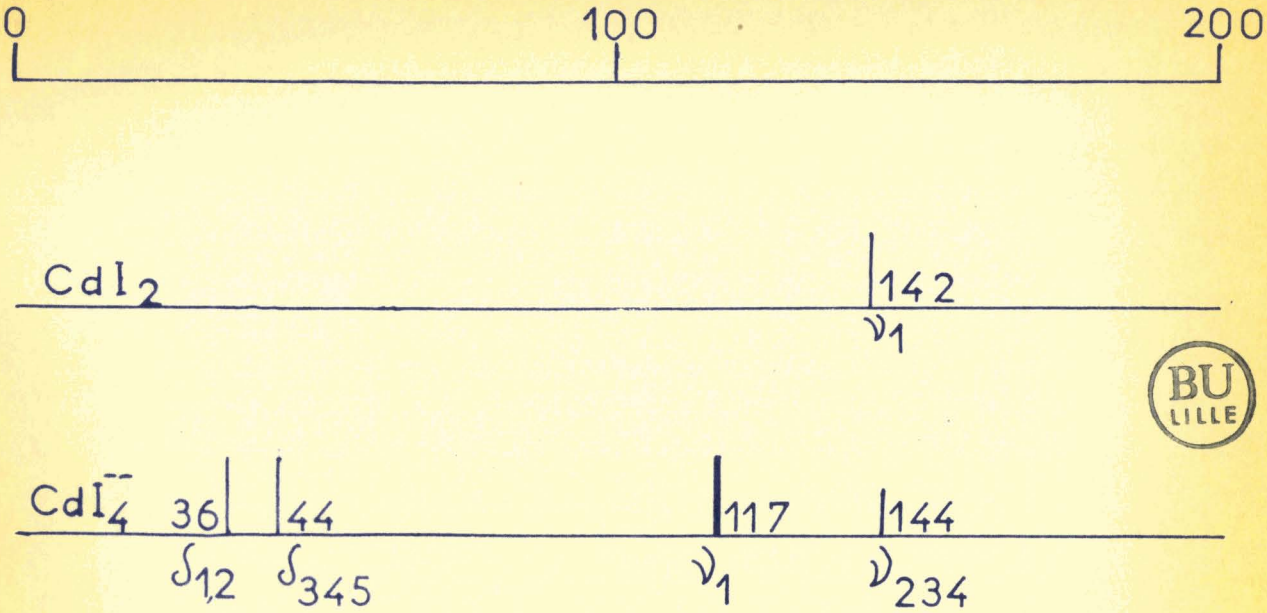
$K_1 = 3,8\ .\ 10^{-3}$ $K_2 = 4,0.\ 10^{-4}$ $K_3 = 1,0.10^{-5}$ $K_4 = 7,0.\ 10^{-7}$

Mlle M.L.DELWAULLE (7) a étudié les solutions d'iodure de cadmium par la spectrographie Raman . Les résultats obtenus avec un spectrographe à 2 prismes assez peu lumineux sont les suivants :

Les solutions d'iodure de Cadmium dans les alcools en C_7 , C_8 , C_{10} , peu ionisants, ont comme spectre Raman une seule raie de fréquence $\nu = 142\ cm^{-1}$ presque complètement polarisée qui correspond à la molécule linéaire $Cd\ I_2$.

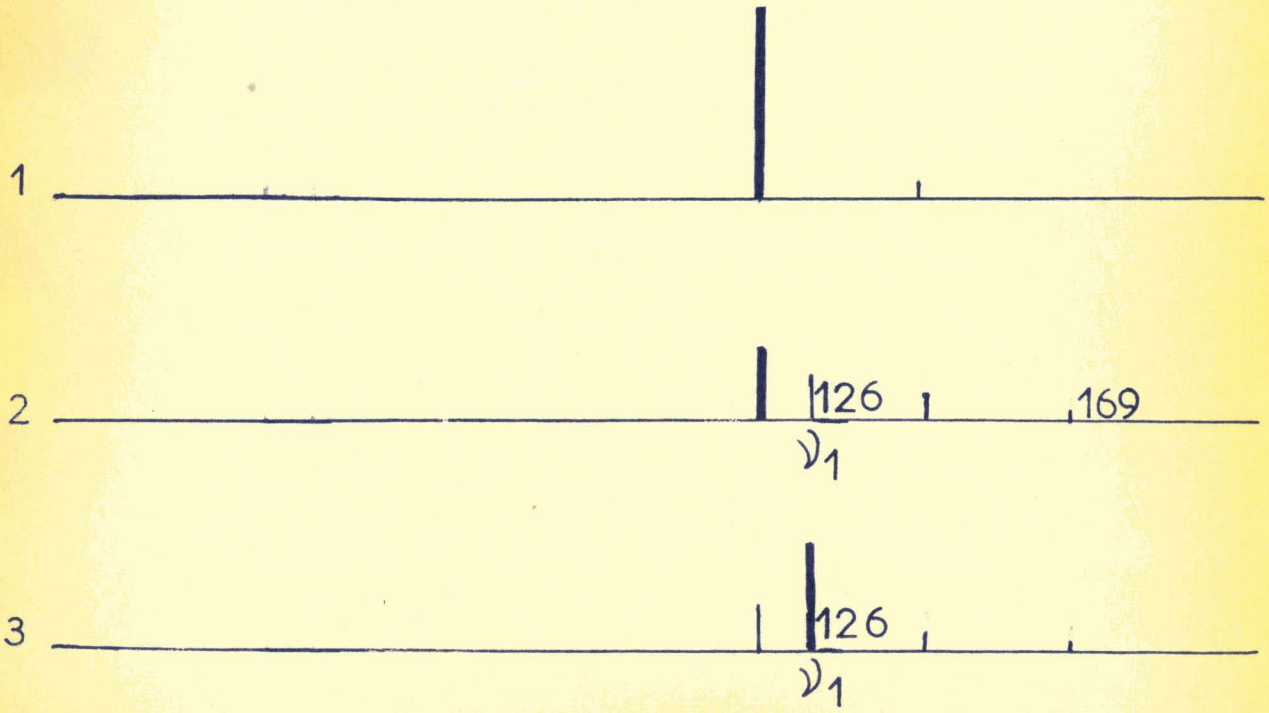
Le spectre Raman d'une solution contenant x moles de $Cd\ I_2$ et au moins $2x\ I^-$, est constitué par quatre raies : une très polarisée ν_1 et 3 dépolarisées . (Tableau I) . C'est le type du spectre caractérisant un édifice tétraédrique ; il s'agit donc du complexe CdI_4^{--} . Les deux premières raies $\delta_{1,2}$ et $\delta_{3,4,5}$ ne peuvent être observées que pour les solutions très concentrées, à cause de la proximité de l'excitatrice . $Cd\ I_2$ et $Cd\ I_4^{--}$ coexistent dans les solutions très concentrées de $Cd\ I_2$ dans l'eau, et le méthanol. Les solutions dans les alcools propylique et amylique, présentent, à côté de la raie de

Tableau I



BU LILLE

Tableau II



CdI_2 , une raie de fréquence différente de celle de CdI_4^{--} (123 au lieu de 116) ; l'existence d'un ion intermédiaire entre CdI_4^{--} et CdI_2 semblait probable .

Les titrages conductimétriques de NaI par Cd $(NO_3)_2$ et inversement, effectués par Mlle M.QUINTIN et Mlle S.PELLETIER (8) , ont mis en évidence l'existence en solution de CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- , CdI_4^{--}
Des titrages potentiométriques d'une solution de $(NO_3)_2$ Cd par une solution de KI (9) ont permis de déterminer les constantes apparentes successives de formation de CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- , CdI_4^{--} :

$pk'_1 = -1,78$ $pk'_2 = -0,89$ $pk'_3 = -1,49$ $pk'_4 = -1,47$

ce qui donne pour les constantes de dissociation des divers édifices :

$k_1 = 1,66.10^{-2}$ $k_2 = 2,14.10^{-3}$ $k_3 = 6,92.10^{-5}$ $k_4 = 2,35.10^{-6}$.

B - Résultats obtenus :

Le spectrographe étant plus dispersif, la source de lumière plus lumineuse , nous avons pu mettre en évidence les ions CdI^+ et CdI_3^-
Les raies de déformation, très proches de l'excitatrice, bien que visibles à l'oeil nu, sont plus difficiles à pointer que dans le travail précédent .
Nous nous intéresserons donc seulement aux raies de valence .

Nous avons étudié les solutions suivantes :

1 - Solution dans l'eau contenant par litre : 3,1 moles de CdI_2 et 6,2 moles de K I

2 - solution saturée de CdI_2 dans l'eau : aux environs de 18°C elle contient 1,6 mole de CdI_2 par litre.

3 - solution de CdI_2 dans le méthanol : 19g de CdI_2 dans 26 cm^3 de CH_3OH.

Leurs spectres ont été enregistrés sur des "Kodak Scientific Plates Oa-o " .
Leurs enregistrements au microphotomètre sont reproduits fig.3 et 4.
Le spectre de CdI_2 dans CH_3OH (fig.3) est plus posé que celui représenté fig.4 . Les fréquences des raies observées sont consignées dans le tableau II.

Le premier spectre ne met en évidence que les raies de CdI_4^{--}
La fréquence $\nu = 117\ cm^{-1}$, sur les spectres des solutions 2 et 3,

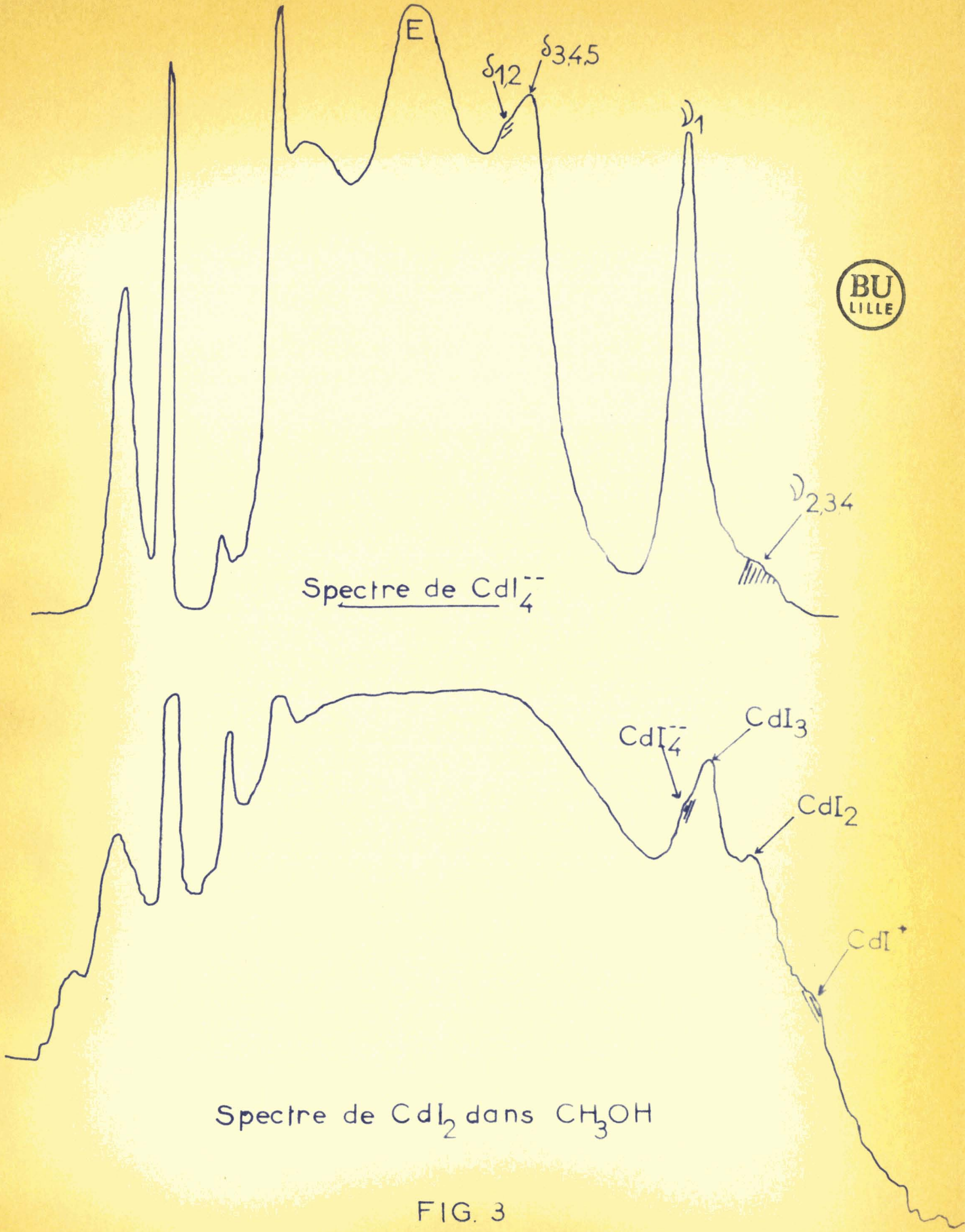
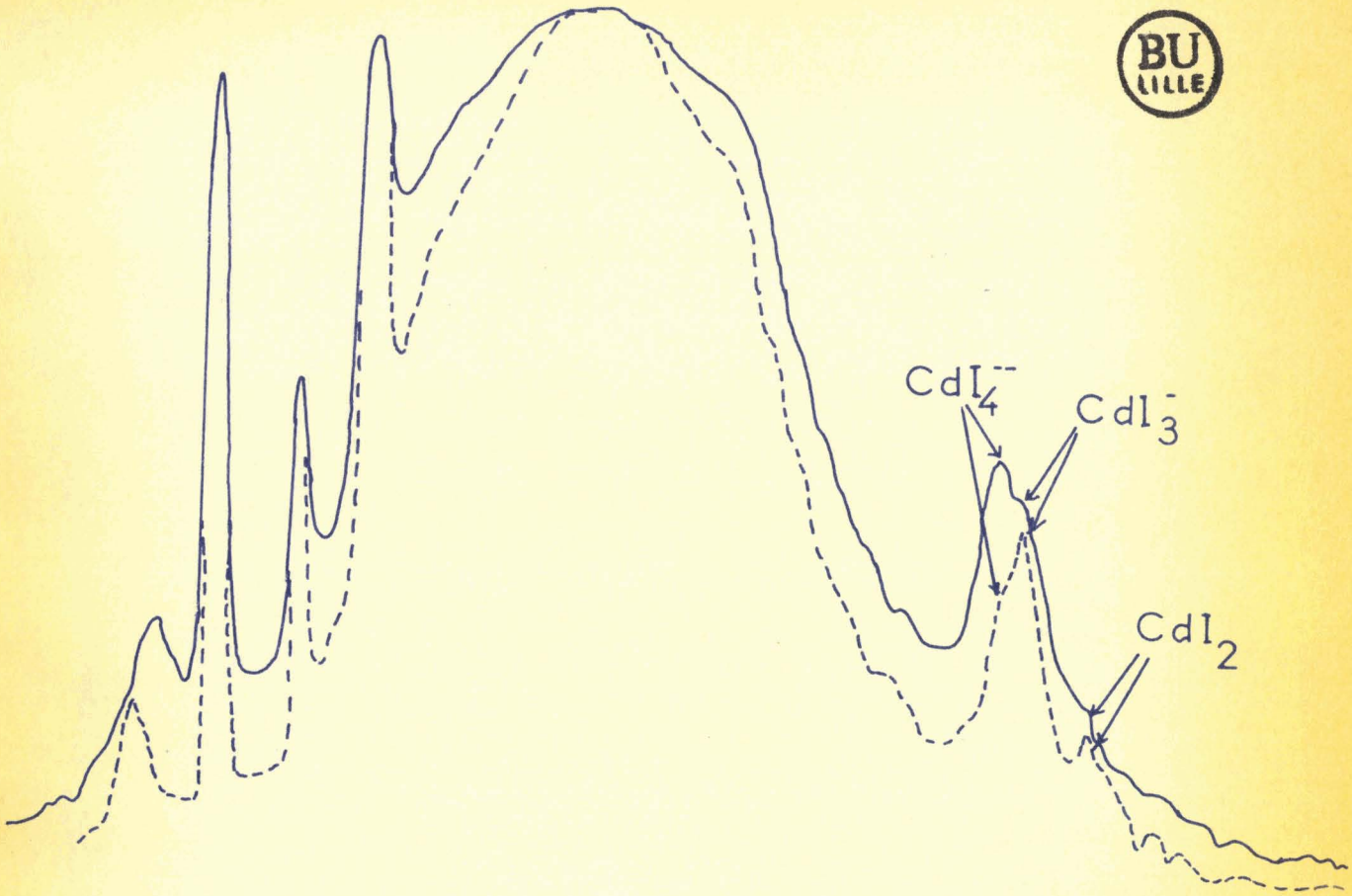


FIG. 3

BU LILLE



BU LILLE

—— Spectre de la solution saturée de CdI_2

---- Spectre de CdI_2 dans CH_3OH

FIG. 4

prouve l'existence de CdI_4^{--} , mais son intensité diminue ; elle est faible sur le spectre de la solution 3.

La raie située vers 142 cm^{-1} correspond, dans le spectre 1 , à la raie ν_{234} de $Cd\ I_4^{--}$. Dans 2 et 3 , elle est trop intense par rapport à la raie $\nu_1 = 117\ cm^{-1}$ pour être attribuée uniquement à $Cd\ I_4^{--}$; elle montre essentiellement la présence de CdI_2 en quantité appréciable, surtout dans la solution 3.

La fréquence 126cm^{-1} prouve l'existence d'un complexe, intermédiaire entre CdI_2 et CdI_4^{--} , qui ne peut être que CdI_3^- . Sur la figure 4 apparaît nettement la différence entre les proportions relatives de CdI_4^{--} et CdI_3^- selon le solvant utilisé . La quantité de CdI_3^- augmente beaucoup quand on remplace l'eau par le méthanol .

Il faut remarquer que l'intensité spécifique des raies caractérisant les édifices CdI_4^{--} , CdI_3^- , CdI_2 , CdI^+ , doit certainement diminuer avec le nombre d'atomes d'iode présents dans l'édifice.

Jusqu'alors nous n'avons pu obtenir une seule sorte d'édifice que dans le cas de $Cd\ I_4^{--}$ et CdI_2 . En dissolvant CdI_2 et la quantité calculée d'ions I^- dans un milieu peu ionisant, il serait probablement possible d'avoir CdI_3^- seul ; de même une solution de nitrate de cadmium et d'iodure de cadmium permettrait peut-être d'avoir uniquement CdI^+ . Pour disposer de solutions aussi concentrées que possible il faudrait préalablement faire des études de solubilité.

4°) Dosage de CdI_4^{--}

Quoique les constantes de dissociation proposées par plusieurs auteurs soient différentes, elles montrent qu'un excès suffisant d'ions I^-, ajoutés à une solution de CdI_2, fait passer la totalité du cadmium à l'état de CdI_4^{--}. Par ailleurs, la présence d'iodure alcalin augmente beaucoup la solubilité de l'iodure de cadmium, si bien que nous pouvons disposer d'une gamme assez étendue de solutions connues de $Cd\ I_4^{--}$.

Les solutions ont été étudiées à l'aide du spectromètre à lecture directe décrit dans la seconde partie de ce travail.

La hauteur des raies Raman dépend du nombre de molécules diffusantes, de l'absorption, de l'indice des solutions, et, dans certains cas, du champ interne.

Les liquides étudiés ne sont pas absorbants au voisinage de 4358 Å. D'autre part nous avons comparé entre elles des solutions d'indices aussi voisins que possible. La radiation 4358 Å étant choisie comme excitatrice, il est normal de mesurer les indices des liquides pour cette longueur d'onde.

I - Mesure des indices :

Le réfractomètre de notre laboratoire, comme tous les réfractomètres donne les indices relatifs à la radiation D du sodium grâce à un compensateur qui élimine les autres radiations. Le constructeur nous a adressé d'une part un tableau indiquant la correspondance entre les nombres lus sur l'échelle et les angles, d'autre part les formules à appliquer pour calculer l'indice relatif à une radiation autre que celle du sodium.
Lors des mesures, les échantillons sont éclairés avec une lumière de longueur d'onde adéquate. Un filtre interférentiel nous a permis d'éliminer les radiations autres que la 4358 A du mercure.

Exemple :

Le tambour du compensateur étant placé à la division 30 exactement, on amène la séparatrice en coïncidence avec la croisée des fils du réticule.

soit la division 1,630 lue sur l'échelle. Il lui correspond, sur le tableau, un angle 6°29'11" . Doubler la valeur de cet angle : 12°58'22". Le retrancher d'une valeur fixe : 24°51' 35" ce qui donne a = 11°53'13". L'angle a est ainsi obtenu avec son signe.

Appliquer les formules suivantes :

$\sin b = \frac{\sin a}{N_\lambda}$ N_λ : indice du prisme de référence relatif à la longueur d'onde λ choisie.

$N_{4358} = 1,79960$.

$C = 61° + b$ (algébriquement)

$n_\lambda = N_\lambda \sin c$

n_λ = Indice de l'échantillon pour la longueur d'onde λ .

II - Etude de solutions de CdI_4^{--} de concentrations différentes.

La composition des liquides, contrôlée par dosages, est telle que presque tout le cadmium soit à l'état de $Cd\ I_4^{--}$.
Nous avons étudié deux groupes de solutions comportant chacun deux liquides d'indices aussi voisins que possible .
Les mesures sont effectuées pour chaque groupe plusieurs fois dans des tubes étalonnés contenant la même hauteur de produit, dans les mêmes conditions de fonctionnement de la lampe et du système enregistreur.
Les résultats sont consignés dans le tableau III . Il n'existe aucune relation entre les résultats du groupe 1 et du groupe 2 , car ils n'ont pas été étudiés dans les mêmes conditions.

BU LILLE

TABLEAU III

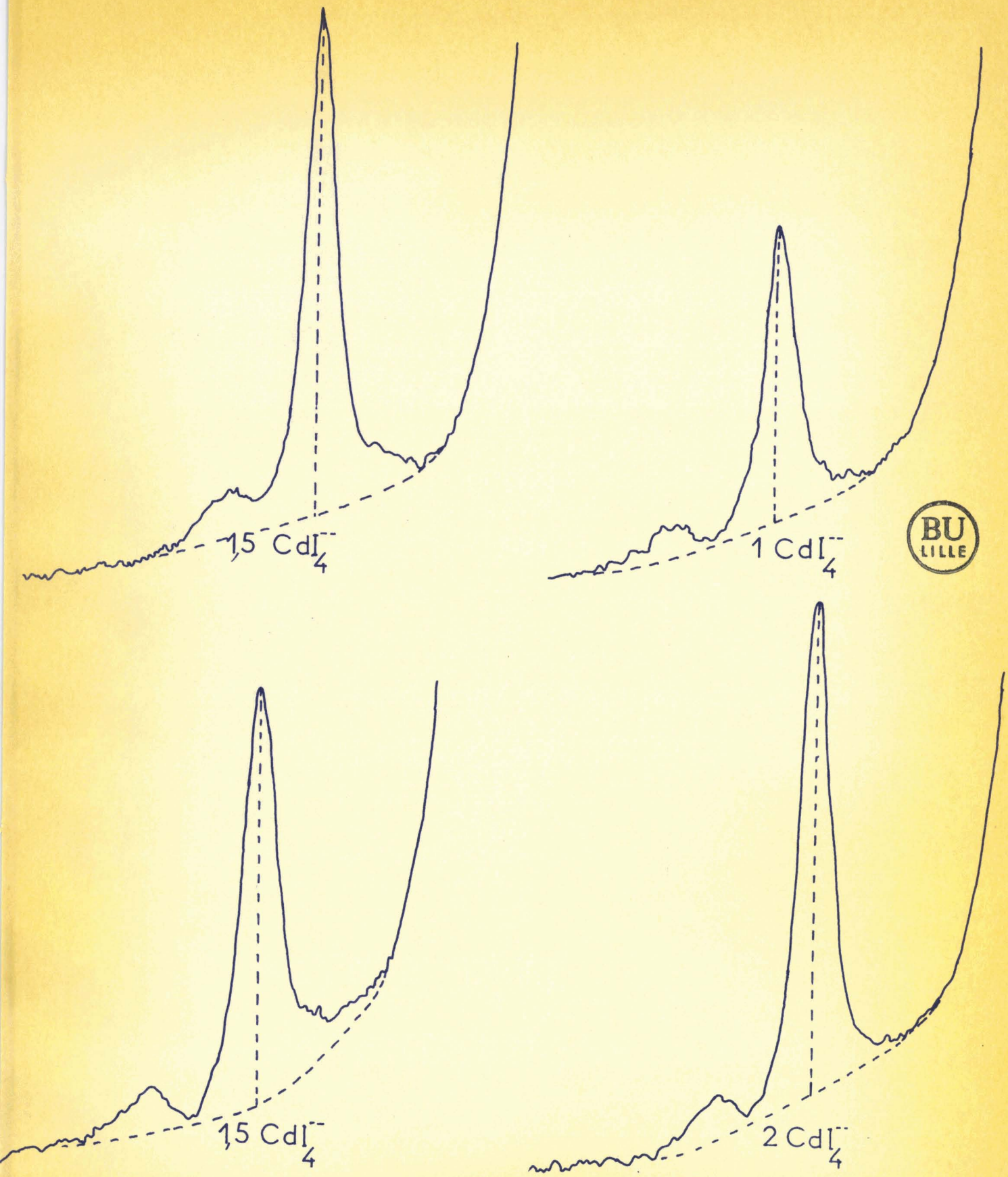
composition des solutions	Concentration en CdI_4^{--}	n_{4358} Å	hauteur h	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{h_1}{h_2}$	Incertitude
CdI_2 : 1,0 mole KI : 5,3 moles	$C_1 = 1$	1,508	59,7	0,67	0,61	10%
CdI_2 : 1,5 mole KI : 4,6 moles	$C_2 = 1,5$	1,521	98			
CdI_2 : 2 moles KI : 5 moles	$C_1 = 2$	1,557	96	I,33	1,26	6%
CdI_2 : 1,5 mole KI : 6 moles	$C_2 = 1,5$	1,549	76			

La figure 5 reproduit les enregistrements.
Les causes d'imprécision sont les suivantes :

- Les tubes ne sont pas rigoureusement identiques : remplis de CCl_4 , la hauteur des raies obtenues varie de l'ordre de 2%
- le bruit de fond diminue la précision des mesures , d'autant plus que la raie est moins haute
- à cause de la proximité de l'excitatrice, il est assez difficile de déterminer précisément le pied de la raie.

L'ensemble de ces erreurs peut conduire à une incertitude de l'ordre de 10% , ce qui correspond à celle observée dans nos mesures.

Donc, étant données deux solutions de CdI_4^{--} , d'indices voisins, il est possible de déterminer le rapport de leurs concentrations en mesurant la hauteur de leur raie ν_1 de valence.



BU LILLE

FIG. 5

III - Comparaison des intensités spécifiques de CdI_4^{--} et $C\,Cl_4$

CdI_4^{--} et $C\,Cl_4$ sont deux édifices covalents tétraédriques ; ils possèdent le même type de spectre Raman . La mesure de la hauteur de leur raie ν_1 de valence permet de comparer les intensités spécifiques de ces deux raies.

Nous avons réalisé une solution de CdI_4^{--} ayant le même indice que la solution de $C\,Cl_4$ pour la radiation 4358 Å du mercure. Ces deux liquides ont été comparés dans les mêmes conditions avec une fente de 4 cm^{-1}

solution de $C\,Cl_4$: 10,36 moles/l . hauteur:72mm. $I = \frac{72}{10,36} \simeq 7$

solution de $Cd\,I_4^{--}$: 0,95 moles/l. hauteur : 51mm. $I = \frac{51}{0,97} = 53,5.$

L'intensité spécifique de la raie ν_1 de $Cd\,I_4^{--}$ est 7,6 fois plus grande que celle de $C\,Cl_4$

IV - Essai de dosage de CdI_4^{--} dans des solutions de CdI_2 .

Les constantes de dissociation données par les différents auteurs, permettent de calculer la teneur en CdI_4^{--} de telles solutions

Méthode de calcul :

Soit une solution contenant x moles de CdI_2 et y ions I^- par litre . Dans la troisième partie nous avons démontré qu'une telle solution renferme plusieurs édifices, soient :

a CdI_4^{--} , b CdI_3^- , c CdI_2 , d CdI^+ , m Cd^{++} et n I^-

Entre toutes ces variables on peut écrire les relations :

$$x = a + b + c + d + m$$

$$y + 2x = 4a + 3b + 2c + d + n$$

$$a = \frac{m\,n^4}{K_4} \qquad b = \frac{mn^3}{K_3} \qquad c = \frac{mn^2}{K_2} \qquad d = \frac{mn}{K_1} \quad .$$

La résolution de ce système conduit à :

$$m = \frac{x}{1 + \frac{n}{K_1} + \frac{n^2}{K_2} + \frac{n^3}{K_3} + \frac{n^4}{K_4}} \qquad m = \frac{\frac{y + 2x}{n} - 1}{\frac{1}{K_1} + \frac{2n}{K_2} + \frac{3n^2}{K_3} + \frac{4n^3}{K_4}}$$

on fait varier n jusqu'à ce que ces deux relations donnent la même valeur pour m.
Connaissant m , n , x et y , nous déduisons a,b,c,d.

A) Solution saturée de CdI_2 (1,6 mole/litre) .

Nous avons voulu vérifier la quantité d'ions CdI_4^{--} existant dans cette solution.

D'après les résultats de Mlles QUINTIN et PELLETIER il y aurait :

			0,37	ions/litre
"	"	RILEY	0,21	"
"	"	JOB	0,79	"

Nous avons comparé les solutions suivantes :
- solution à 0,21 $Cd\ I_4^{--}$ / litre
- solution à 0,37 $Cd\ I_4^{--}$ / litre
- solution saturée de $Cd\ I_2$.

Les hauteurs des raies, représentées fig.6 , sont respectivement égales à 27.5 ; 48 ; 50 . Les spectres ont aussi été enregistrés sur plaque photographique, avec le même temps de pose. Les enregistrements de ces spectres au microphotomètre sont reproduits fig.7 .
Il apparaît nettement que la teneur en CdI_4^{--} est voisine de la quantité calculée à partir des résultats de Mlle quintin et Mlle S.PELLETIER.

Nous avons voulu faire une vérification supplémentaire en étudiant deux autres solutions . Le tableau IV donne les résultats.

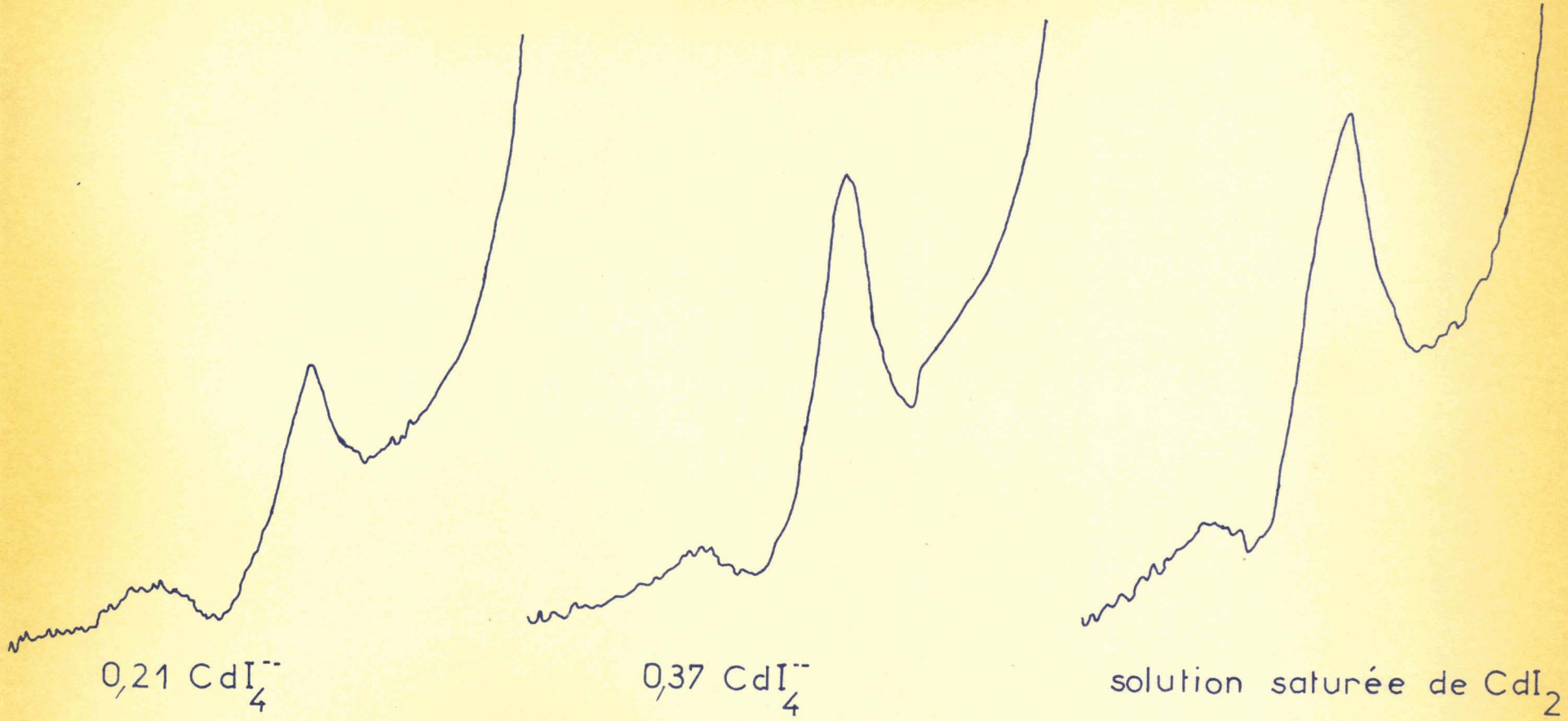


FIG. 6

BU LILLE

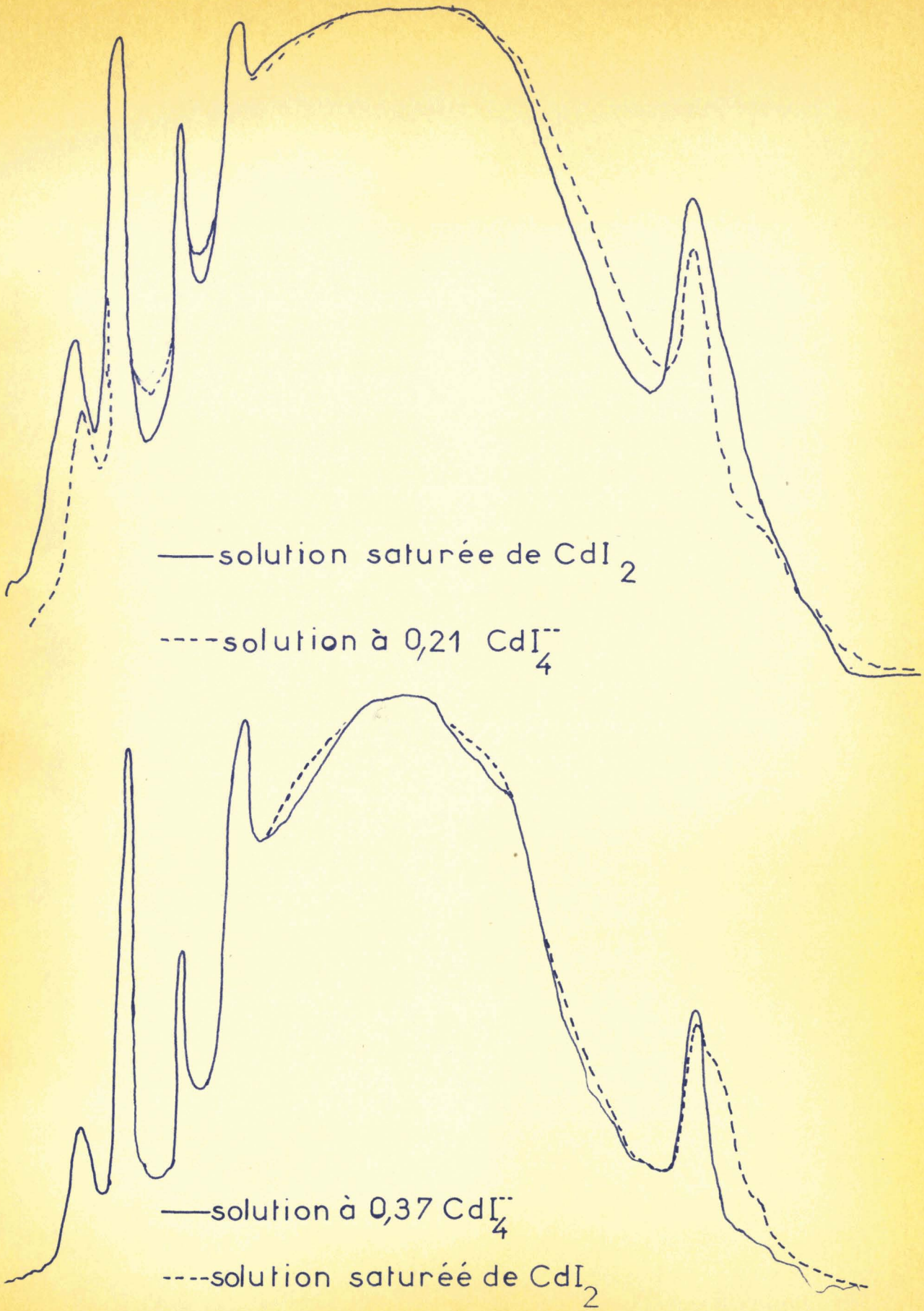

—— solution saturée de CdI_2
---- solution à 0,21 CdI_4^{--}
—— solution à 0,37 CdI_4^{--}
---- solution saturéé de CdI_2

FIG. 7

TABLEAU IV

composition des solutions	quantité de CdI_4^{--} calculée	hauteur	a_1/a_2	h_1/h_2	Incertitude
CdI_2 :1,5 KI :2,3	a_1=0,99	151	1,04	1,05	1%
CdI_2 : 1 KI :3,3	a_2=0,95	144			
CdI_2 : 1	a_1=0,21	29	1,01	1,05	4%
CdI_2 :0,21 KI :3,	a_2=0,21	27,5			

L'accord avec les résultats donnés par Mlles QUINTIN et PELLETIER est toujours bon.

Nous espérons déterminer expérimentalement l'influence de l'indice sur la hauteur des raies ; nous pourrions ainsi comparer des solutions de CdI_4^{--} de concentrations plus différentes.

Par ailleurs nous allons disposer bientôt d'un spectrographe plus lumineux où la radiation excitatrice pourrait être cachée ce qui améliorerait la précision des mesures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HOLLARD . Bull. Soc. Chim. 29 - 220 - 1903 .

(2) TREADWELL Analyse quantitative

(3) DIETZ Z. amorg. chem. 20 - 257 - 1899 .

(4) M.M.DELHAYE - Thèse Juin 1960.

(5) J O B Annales de Chimie - 9 - 113 - 1928

(6) RILEY . and. GALLIAFENT. J.Am. Chem. Soc. 1 - 514 . 1932

(7) Mlle M.L.DELWAULLE , F.FRANCOIS , J.WIEMANN, C.R. 16 Janvier 1939

(8) Mlle M.QUINTIN et Mlle S.PELLETIER - C.R. 18 Juillet 1955 p.301

(9) Mlle M.QUINTIN et Mlle S.PELLETIER C.R. 6 Février 1956 p.768.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE