

N° d'ordre: 259

50376  
1972  
74

50376  
1972  
74

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

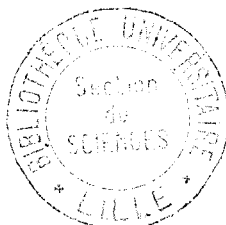
pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Claude BAVAY

Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES VALENCES VI A VIII DE L'OSMIUM: NATURE ET  
FILIAISON DES ESPECES IONISEES, CONDITIONS D'EXISTENCE DES OSMIATES  
ALCALINO-TERREUX

Soutenue le 23 Septembre 1972, devant la Commission d'examen

MM. G. TRIDOT	Président
P. DEVRAINNE	
J. NICOLE	Examineurs
P. SOUCHAY	
G. NOWOGROCKI	Membres invités

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H.LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, HEIM de BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINO-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie marine,  
Directeur de l'Institut de Biologie  
maritime et régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle - Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité - Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie Animale Amiens
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
M <sup>le</sup> MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

#### MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN René	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Mlle LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Mlle MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MANBRINI Jean	Biologie
M. MERIAUX Emile	Sciences de la terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
M. OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique

Me RENVERSEZ Françoise  
M. ROUSSEAU Jean-Paul  
M. SALMER Georges  
M. SEGUIER Guy  
M. SIMON Michel  
M. SLIWA Henri  
M. SMET Pierre  
M. SOMME Jean  
M<sup>le</sup> SPIK Geneviève  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILETTE Michel  
M. WATERLOT Michel

Sciences Economiques et Sociales  
Physiologie Animale  
Radio Electricité Electronique  
Electronique  
Psychologie  
Chimie  
Physique  
Géographie  
Chimie Biologique  
Sciences Appliquées  
Sciences Economiques et Sociales  
Chimie Physique  
Génie Mécanique  
Géologie

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Témoignage de ma respectueuse gratitude

A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage d'affection

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la Direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire. Ses conseils éclairés et sa bienveillante direction nous ont constamment aidé et encouragé. Qu'il veuille bien agréer l'expression de notre immense gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur DEVRAINNE et Monsieur le Professeur NICOLE ont accepté d'examiner ce travail et de faire partie de la Commission d'examen. Nous les prions de croire en notre profonde reconnaissance.

Monsieur SOUCHAY, Professeur à l'Université de Paris VI, nous a fait l'insigne honneur de participer au Jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de notre déférente gratitude.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Monsieur NOWOGROCKI, Maître de Conférences à l'Université de Picardie, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Que tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.



Elément de transition par excellence, l'osmium ne se rattache à la triade des platinides lourds, Os - Ir - Pt, que par certaines propriétés physiques; mais par la nature de ses sels et le nombre des degrés de valence, les ressemblances s'atténuent vite avec l'iridium et encore plus avec le platine. L'analogie chimique se manifeste davantage dans le sens vertical de la classification périodique, Fe - Ru - Os, ces trois éléments occupant le même rang dans chacune des trois triades qui constituent le groupe VIII.

La correspondance verticale apparaît particulièrement nette entre l'osmium et le ruthénium avec l'existence des tétr oxydes  $\text{OsO}_4$  et  $\text{RuO}_4$  (valence VIII) et des anions osmiate  $\text{OsO}_4^{--}$  et ruthénate  $\text{RuO}_4^{--}$  (valence VI). Toutefois, seul le ruthénium présente, à ce jour, des dérivés connus de l'ion heptavalent  $\text{RuO}_4^-$ .

Les grandes lignes de la chimie de l'osmium furent dégagées au siècle dernier et au début du XXème siècle. L'osmium donne de nombreux complexes qui se répartissent sur neuf états d'oxydation, de 0 à VIII. Par contre, très peu de combinaisons simples sont signalées. Parmi celles-ci, nous nous sommes intéressés aux composés des valences supérieures et plus précisément à l'évolution en milieu aqueux du tétr oxyde et des osmiates alcalins.

Très soluble en phase organique, le tétr oxyde se dissout également dans l'eau, ceci d'autant plus facilement que le milieu est plus basique. Ce phénomène s'explique par la formation d'un acide dont l'ionisation assure la solubilisation aux pH élevés. Certains auteurs déterminent les pK de deux acidités.

Les osmiates alcalins ne sont stables qu'en milieu basique. L'acidification les décompose en tétr oxyde et en un précipité noir supposé être le dioxyde  $\text{OsO}_2$ .

Les contributions essentielles concernant l'étude des solutions d'osmium VI et VIII sont anciennes, parfois contradictoires et contestables:

les espèces chimiques correspondantes restent donc mal connues. En effet, les recherches de ces dernières décennies portent surtout sur la complexation de l'osmium, sur les réactions nucléaires transformant l'osmium naturel ou engendrant de l'osmium radioactif, sur le caractère oxydant du tétr oxyde et son emploi comme oxydant direct ou comme catalyseur d'oxydation. La large utilisation de l'osmium en chimie organique, en micrographie et en biologie contribue probablement à limiter les recherches purement spéculatives au profit des seuls travaux susceptibles d'applications pratiques.

D'autre part, une lacune subsiste dans la série des degrés de valence de l'osmium: l'existence des degrés V et VII en milieu aqueux n'est pas établie avec certitude.

En conséquence, la présente thèse se justifie par la rareté des données fondamentales antérieures sur le comportement en solution des états d'oxydations supérieurs de l'osmium.

Les récents travaux de NOWOGROCKI, BREMARD et TRIDOT (1), (2), (3), (4) et (5) marquent une étape importante dans la connaissance des valences III à VIII du ruthénium en phase aqueuse et montrent l'opportunité d'une mise au point semblable pour l'osmium et l'intérêt d'une étude comparative originale avec son homologue vertical.

Notre travail précise la nature et les domaines d'existence en fonction du pH des différentes formes ionisées des degrés d'oxydation VI à VIII de l'osmium et examine leur filiation et leur stabilité. L'osmiate de potassium  $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$  et le tétr oxyde  $OsO_4$ , composés oxygénés les plus représentatifs de ces valences, constituent les intermédiaires utilisés pour la préparation des solutions d'osmium VI et VIII et la mise en évidence des valences V et VII.

Dans le cadre de nos recherches, l'acidité des solutions aqueuses d'osmium VIII est d'abord étudiée: la détermination spectrophotométrique de quatre dissociations successives indique que l'hydratation du tétr oxyde conduit à l'acide  $H_4OsO_6$  que nous désignerons sous le nom d'acide osménique. Une tentative de préparation des osménates de baryum, les sels les moins solubles de cet acide, s'est imposée alors comme le prolongement logique de cette première étude. La valence VII de l'osmium est ensuite caractérisée en milieu très basique par réduction de la forme la plus dissociée de l'acide osménique par les ions

$\text{OH}^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Puis l'examen de l'acidification de l'anion osmiate révèle qu'il subit en réalité deux dismutations successives où interviennent l'osmium heptavalent et l'osmium pentavalent. Enfin, par action des cations métalliques sur les solutions basiques d'osmium VI, nous avons isolé certains osmiates, proposé une structure anionique et envisagé leur hydrolyse. Les propriétés du cation jouent un rôle prépondérant dans les phénomènes observés.

Les résultats et les conclusions de nos travaux sont exposés dans les chapitres suivants:

- Chapître I: - Préparation des solutions d'osmium VIII et VI  
- Méthodes analytiques  
- Techniques expérimentales
- Chapître II: Etude de l'acidité des solutions aqueuses d'osmium VIII:  
détermination des constantes des différents couples  
acide - base
- Chapître III: Etude des sels de baryum de l'acide osménique
- Chapître IV: - Effet réducteur des ions  $\text{OH}^-$  sur les solutions aqueuses  
d'osmium VIII  
- Mise en évidence de la valence VII de l'osmium par réduction de solutions basiques d'osmium VIII  
- Applications à la chimie analytique de l'osmium
- Chapître V: Etude de l'acidification des solutions d'osmiates
- Chapître VI: Action des cations métalliques sur les solutions basiques d'osmiates: méthodes de préparation, filiation et conditions d'existence des sels
- Chapître VII: Résumé et conclusions



CHAPITRE I

PREPARATION DES SOLUTIONS D'OSMIUM VIII ET VI

METHODES ANALYTIQUES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES



## PREPARATION DES SOLUTIONS D'OSMIUM DE VALENCE VIII ET VI

### PREPARATION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'OSMIUM VIII

L'une des plus grandes singularités de l'osmium réside dans l'existence du tétroxyde stable  $\text{OsO}_4$ . Distillable ( $E_b = 130^\circ\text{C}$  sous 760 mm de mercure), ce composé présente déjà à la température ordinaire une tension de vapeur notable. Il peut être obtenu directement par oxydation du métal à  $600^\circ\text{C}$  par l'oxygène et recueilli dans un piège refroidi avec de la glace. Mais le prix très élevé de l'osmium a nécessité la mise au point d'une méthode de préparation applicable à toutes les combinaisons en vue du recyclage de la plus grande partie de l'élément.

La méthode d'attaque adoptée est celle préconisée par VAN DER WIEL (6). L'osmium métal en poudre est mis en suspension dans la soude concentrée et oxydé à ébullition modérée par le persulfate de potassium: la solution, considérée à tort comme de l'osmiate par VAN DER WIEL, devient rouge foncée.

Par ailleurs, le tétroxyde pur est délicat à manipuler et il est préférable d'utiliser des solutions dans le tétrachlorure de carbone d'emploi plus commode.

Le mode opératoire retenu s'inspire du procédé mis au point par NOWOGROCKI pour  $\text{RuO}_4$  (3). La solution d'attaque du métal est placée dans le ballon A de l'appareil de distillation (Fig 1) et additionnée d'un excès de persulfate de potassium solide. L'appareil étant monté, la solution est acidifiée lentement par l'acide phosphorique concentré, ajouté par la tubulure latérale B. Sous courant de gaz (azote ou oxygène) le ballon est chauffé jusqu'à l'ébullition. Le courant gazeux et la vapeur d'eau entraînent les vapeurs blanches de tétroxyde jusqu'au piège à condensation C renfermant le tétrachlorure de carbone et refroidi par de la glace. Le compte-bulles D situé à la sortie du piège contient de la soude et arrête les petites quantités de tétroxyde qui s'échappent.

Quelques remarques s'imposent sur la conduite de la manipulation:

- Tout l'appareillage doit être en verre et monté avec des rodages car

le tétroxyde attaque rapidement le caoutchouc et le polyéthylène.

- Oxydant puissant à chaud, le persulfate de potassium se montre très efficace. L'utilisation du persulfate d'ammonium est à proscrire: l'ammoniac dégagé réagirait violemment sur les vapeurs de tétroxyde avec formation de composés très difficiles à réattaquer.

- L'emploi de l'acide phosphorique, de préférence à l'acide perchlorique, évite un dégagement possible de chlore ou d'oxydes de chlore.

- Le courant gazeux sert surtout de fluide entraîneur et régularise le débit à travers le piège à condensation; en fin de réaction, il empêche les absorptions lors du refroidissement du ballon.

- Les impuretés réductrices du tétrachlorure décomposent partiellement  $OsO_4$  en oxydes inférieurs avec formation d'un dépôt noir.

Après décantation et filtration, la solution de tétroxyde dans le tétrachlorure de carbone peut être déshydratée sur perchlorate de magnésium anhydre. Stable, cette solution ne présente aucune décomposition.

Les solutions aqueuses d'osmium VIII s'obtiennent par extraction du tétroxyde de sa solution dans le tétrachlorure.

#### PREPARATION DES SOLUTIONS D'OSMIUM VI

La combinaison la plus accessible de l'osmium au degré d'oxydation VI est l'osmiate de potassium  $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ .

Ce sel se prépare selon la méthode de FREMY (7), par réduction du tétroxyde en solution potassique par un excès d'éthanol. L'osmiate de potassium insoluble dans l'alcool précipite en cristaux roses; ces cristaux, filtrés, lavés à l'alcool, séchés sous vide, se conservent indéfiniment en dessiccateur.

Les solutions d'osmiates se réalisent par dissolution d'un poids connu d'osmiate de potassium en milieu basique.



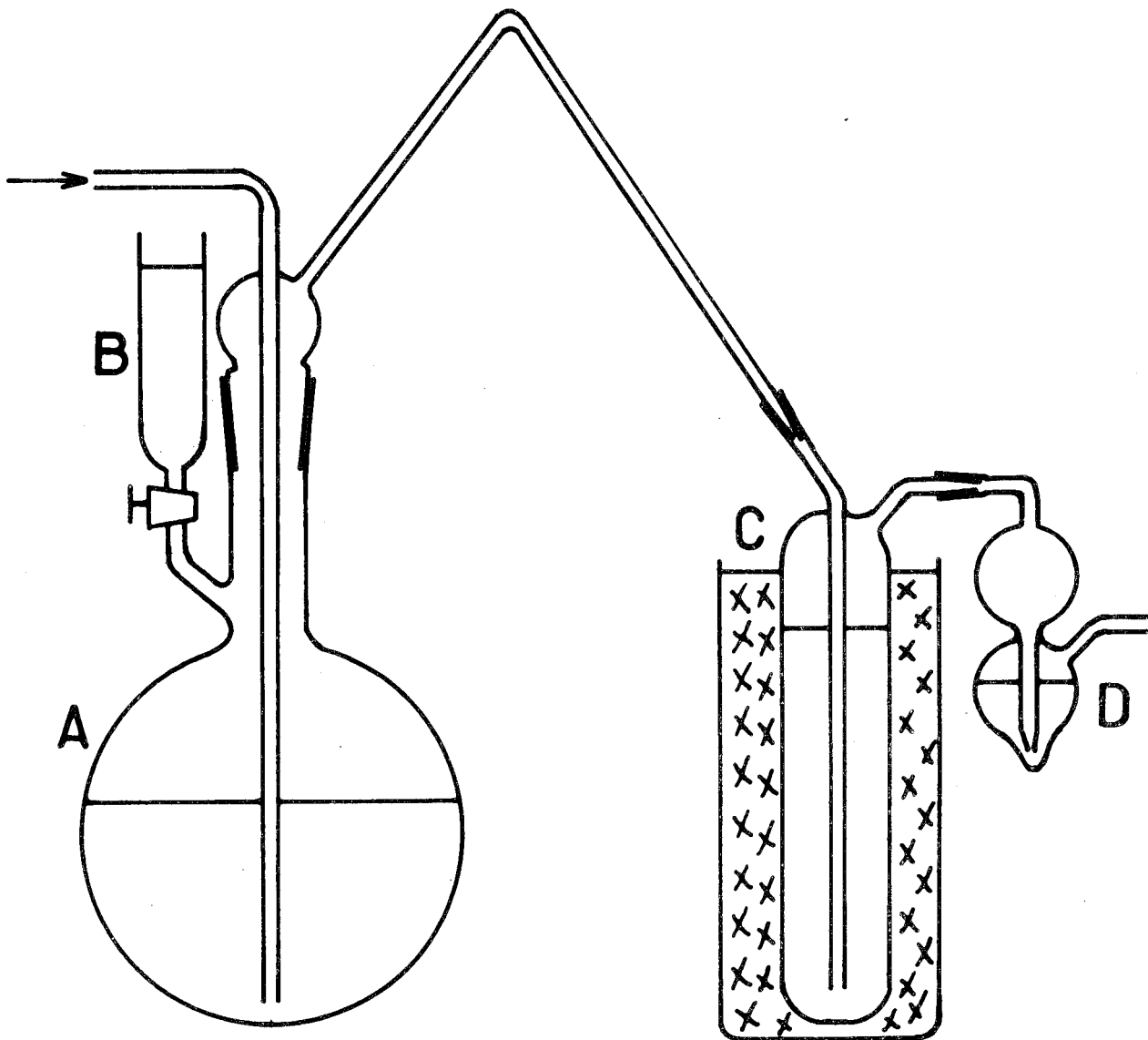


FIGURE 1

Appareil de distillation du tétr oxyde d'osmium



## RECUPERATION DE L'OSMIUM

La récupération de quantités importantes d'un réactif très coûteux s'impose pour des raisons d'économies.

Deux propriétés facilitent cette récupération:

- L'attaque à chaud par le persulfate porte la plupart des composés de l'osmium au degré d'oxydation VIII en milieu basique.

- Après acidification, la distillation du tétroxyde assure la purification.

Le mode opératoire est le suivant:

Les solutions de lavage et de récupération (y compris les précipités), attaquées par la soude concentrée et le persulfate de potassium à chaud, subissent la distillation en milieu acide.

Seuls les composés volatils ou susceptibles de donner des produits volatils lors de la préparation du tétroxyde, se révèlent gênants: c'est le cas en particulier des halogénures qui, dans le traitement, s'oxydent partiellement en halogènes qui distillent avec le tétroxyde et se solubilisent également dans le tétrachlorure de carbone. Le recours à la solubilité plus élevée des halogénures en milieu faiblement potassique et alcoolique permet la séparation de l'osmiate de potassium exempt de sels étrangers.

## METHODES ANALYTIQUES

Parmi toutes les méthodes de dosage de l'osmium, les plus importantes sont les méthodes spectrophotométriques: l'osmium donne, en effet, un grand nombre de complexes stables avec certains réactifs organiques comme la thiourée, l'acide sulfanilique, la méthionine, l'acide rubéanique, etc... Ces dosages requièrent l'observation de conditions sévères quant au pH et à l'état d'oxydation de l'osmium. De plus, ils nécessitent des manipulations en milieu acide et dans le tétrachlorure de carbone où, de par ses propriétés, le tétroxyde ne se prête guère aux dosages précis: la forte tension de vapeur de ses solutions provoque des pertes par volatilisation et des dosages par défaut. Un autre inconvénient est la complication des opérations de récupération par suite de la pollution des solutions par ces réactifs.

Nos besoins particuliers pour les études envisagées nous ont amené à mettre au point un dosage spectrophotométrique rapide et précis, mieux adapté à nos exigences.

### DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'OSMIUM SOUS FORME D'OSMIATE A 300 nm.

Les solutions d'osmiates, très hydrolysables, n'existent qu'en milieu très basique (pH supérieur à 12).

Le spectre d'absorption de ces solutions manifeste un maximum à 300 nm et un point d'inflexion presque horizontal à 340 nm.

Les valeurs des coefficients moléculaires d'absorption  $\epsilon$  se calculent à partir des mesures de la densité optique, de solutions préparées par dissolution d'un poids connu d'osmiate de potassium:

$$\epsilon(300 \text{ nm}) = 1214$$

$$\epsilon(340 \text{ nm}) = 455$$

Ces valeurs sont indépendantes de la teneur en soude.

La loi de BEER se vérifie dans le domaine des concentrations en osmium utilisées (entre  $10^{-3}$  et  $5.10^{-2}$  M/l): les droites obtenues passent par l'origine (Fig 2).

Le dosage de l'osmium sous forme d'osmiate stable en milieu basique apparaît donc possible. Cette méthode spectrophotométrique possède l'avantage d'une grande liberté sur le milieu à partir de pH 12 jusqu'à une concentration élevée en soude.

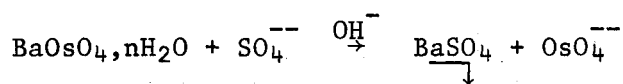
Un article récent rend compte de l'oxydation des solutions d'osmiates par l'oxygène moléculaire (8), phénomène très lent en milieu basique. Une légère oxydation est visible au changement de la coloration violette habituelle de l'osmiate qui devient rouge. L'unicité de la valence de l'osmium est assurée en présence de thiosulfate qui réduit l'osmium octavalent en osmium hexavalent (9).

D'une manière générale, la concentration en osmium total de toute solution de degré d'oxydation supérieur à VI s'évalue spectrophotométriquement après réduction par le thiosulfate de sodium.

#### DOSAGE DES SELS METALLIQUES DE L'OSMIUM VIII ET VI

Le déplacement d'une suspension d'un sel métallique d'osmium peu soluble par un sel plus insoluble du cation considéré s'avère un procédé commode pour obtenir une solution et déterminer spectrophotométriquement l'osmium.

Cette méthode s'applique aux osmiates alcalino-terreux. A titre d'exemple, un osmiate de baryum est déplacé par le sulfate de sodium, le produit de solubilité du sulfate de baryum étant inférieur à celui de l'osmiate, selon la réaction:



Après filtration, le sulfate de baryum est dosable par gravimétrie

mais, précipité en milieu basique, il est impur par suite des phénomènes d'adsorption. L'oxydation des composés par l'acide perchlorique concentré et l'élimination définitive du tétr oxyde par chauffage sont préférables; les cations se dosent ensuite par gravimétrie classique.

Ce mode opératoire présente deux inconvénients majeurs:

- une perte importante en osmium
- le dosage de l'osmium et du cation a lieu sur deux fractions distinctes du produit à analyser: un risque d'erreur s'introduit en cas de non homogénéité du composé et une quantité double de produit est nécessaire.

Ces considérations défavorables nous conduisent à envisager une méthode offrant l'avantage de doser simultanément l'osmium et le cation sur la même prise d'essai.

Une masse connue de sel d'osmium est attaquée par l'acide perchlorique concentré à l'ébullition dans l'appareil de la figure 3a. Le tétr oxyde formé est recueilli dans une solution de soude refroidie par de la glace.

Deux précautions importantes sont à respecter lors de cette manipulation:

- la combinaison est pesée dans un petit tube en pyrex qui évite tout contact immédiat et brutal avec l'acide susceptible d'entraîner une perte en osmium par volatilisation de tétr oxyde lors de l'introduction dans l'erlenmeyer.
- la soude doit être suffisamment concentrée pour que les vapeurs acides ne parviennent pas à la neutraliser.

Du chlore distille avec le tétr oxyde mais sa présence ne perturbe pas le dosage ultérieur de l'osmium par mesure de la densité optique de la solution réduite par le thiosulfate.

Le dosage gravimétrique s'effectue dans la solution d'attaque:

- le baryum, le strontium et le plomb se séparent à l'état de sulfate
- le calcium est précipité en ajoutant de l'oxalate à la solution acide. Après neutralisation et filtration, l'oxalate de calcium se titre par manganimétrie.

La reproductibilité et la précision de cette technique d'application générale à tout composé insoluble de l'osmium sont vérifiées par comparaison

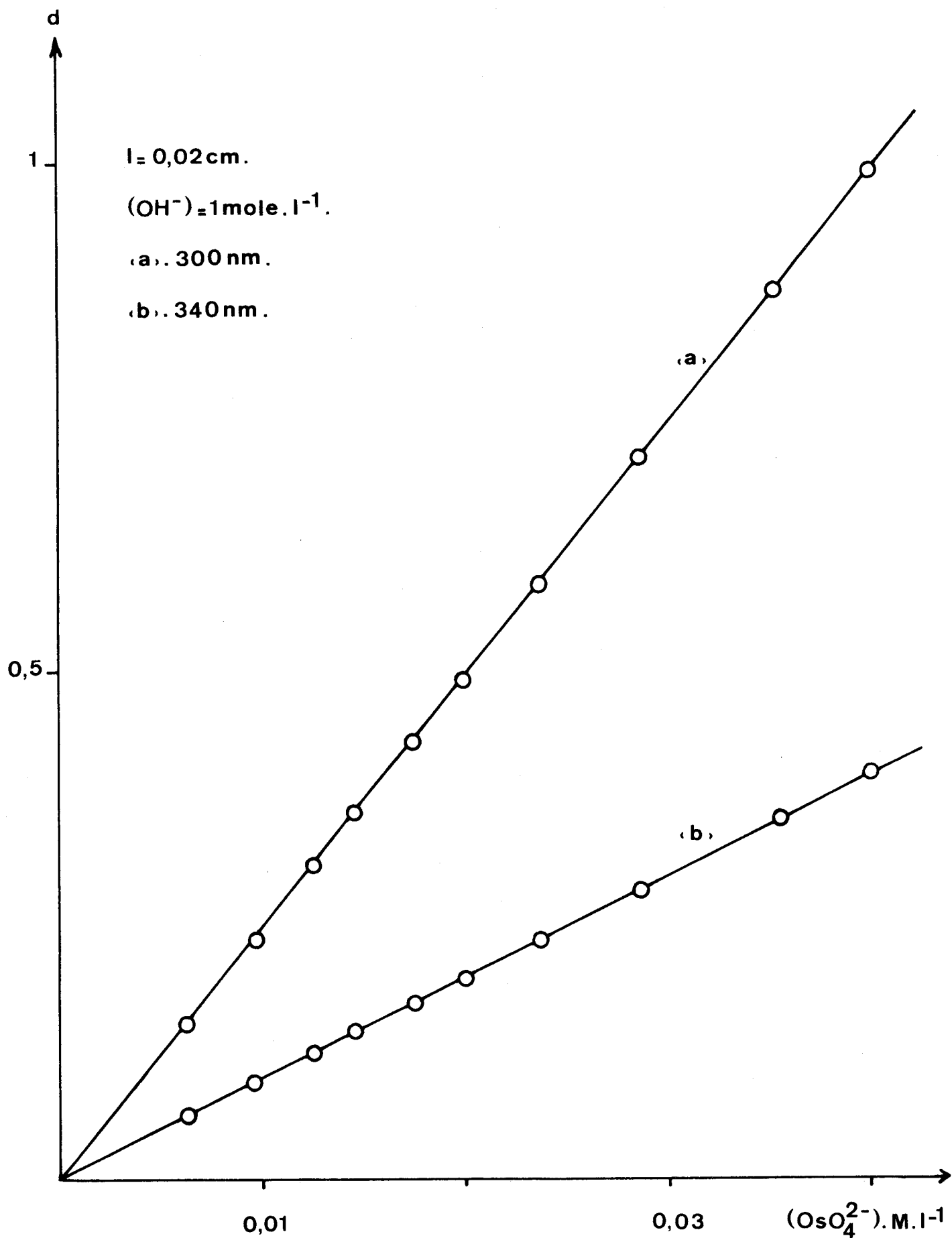


FIGURE 2

Vérification de la loi de Beer



avec les dosages séparés de l'osmium et des alcalino-terreux et par analyse de l'osmiate de potassium  $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$  dont la formule n'est pas contestée.

L'intérêt du procédé réside, de plus, dans sa rapidité par rapport à la méthode de SCHATZ et STEPHAN (10), (11) qui comporte les étapes suivantes:

- acidification par l'acide chlorhydrique dilué d'un sel alcalino-terreux d'osmium VI ou VII en milieu alcoolique
- saturation par  $H_2S$  de la solution de  $OsCl_4$  obtenue après chauffage
- séparation de  $OsS_2$  précipité
- dosage du baryum ou du strontium sur le filtrat
- réduction du disulfure à haute température par l'hydrogène
- pesée de l'osmium métallique.

Ces opérations multiples et souvent délicates à mettre en oeuvre semblent difficilement compatibles avec une très bonne précision.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES

La spectrophotométrie se révèle la méthode la plus simple et la plus efficace pour le type d'études envisagées.

L'étude de l'évolution des réactions par des mesures point par point à une longueur d'onde, ainsi que le dosage spectrophotométrique de l'osmium sont effectués sur un Spectralux SAFAS (appareil monofaisceau à monochromateur réseau). La mesure consiste à comparer les intensités lumineuses, par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur, d'un faisceau qui a traversé soit une solution témoin, soit la solution à doser: c'est une mesure électrique.

Les spectres d'absorption relatifs à l'étude de l'acidité des solutions aqueuses d'osmium VIII sont tracés sur un appareil enregistreur Graphi-spectral JOUAN (appareil double faisceau à monochromateur prisme). La comparaison des deux faisceaux a lieu ici automatiquement et l'appareil compense le faisceau le plus intense par un système de persiennes neutres: c'est, en fait, une méthode de zéro que réalise le spectrophotomètre.

Une technique particulière est à signaler: l'utilisation de cellules de faible trajet optique, de 0,1 ou 0,2 mm suivant les expériences.

Les propriétés oxydantes des composés de l'osmium VI, VII, VIII rendent impossible l'emploi des cellules à épaisseur variable dans lesquelles la solution se trouve en contact avec des parties métalliques qui réduisent les composés étudiés. Notre choix s'est porté sur les cellules "Vinca" des Etablissements JOBIN - YVON, constituées comme suit (Fig 3 b):

La partie A en quartz optique est un galet surmonté d'un cylindre en relief d'une hauteur de 10 mm. Sur ce cylindre s'emboitent des anneaux en verre B d'épaisseur  $(10 + e)$  mm. Enfin un galet C en quartz optique s'applique sur la face supérieure de B. Le jeu d'anneaux B détermine la longueur des trajets optiques: 0,1mm, 0,2mm, 0,5mm, 1mm...

Un système de serrage maintient les divers éléments en place et assure



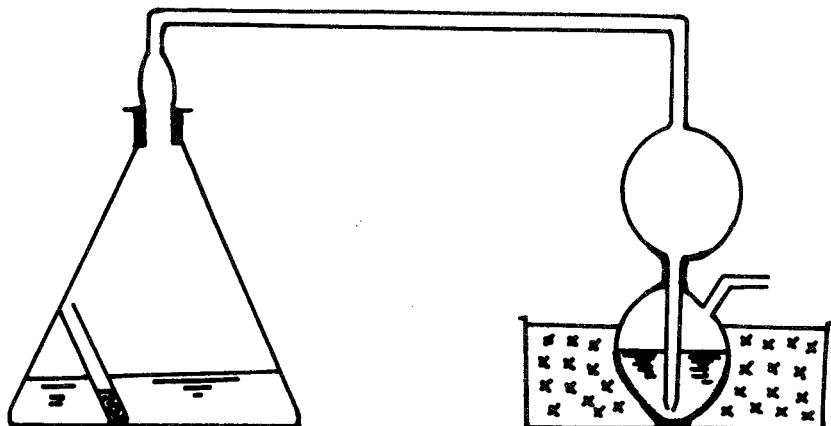


FIGURE 3 a: Appareil de distillation pour le dosage des sels insolubles

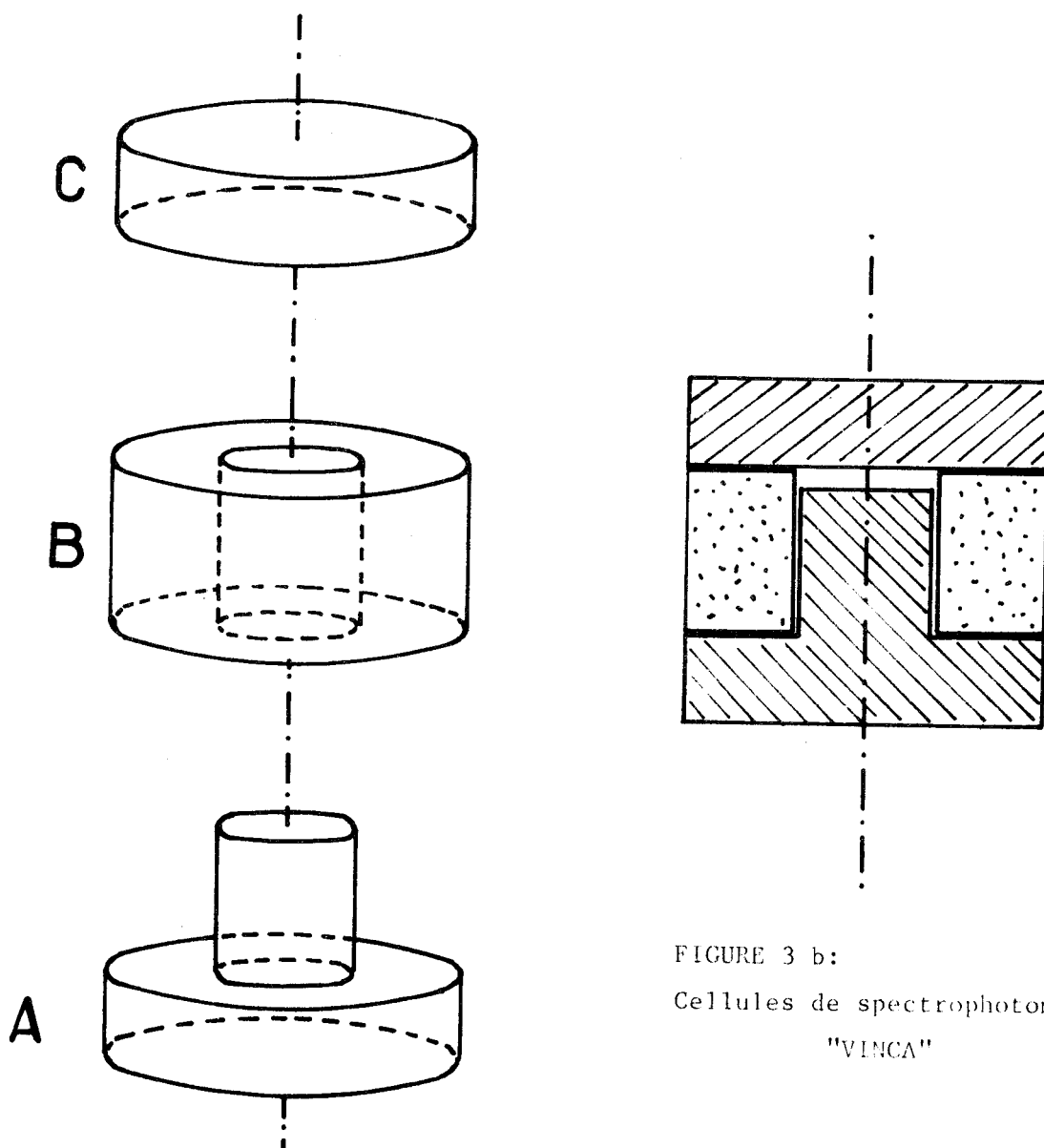


FIGURE 3 b:  
Cellules de spectrophotométrie  
"VINCA"



une épaisseur régulière de la solution.

Dans cette cellule la solution n'entre en contact qu'avec du quartz et du verre: aucune réduction n'est donc à craindre.

Les avantages de cette technique s'affirment nombreux:

- L'usage de faibles épaisseurs permet l'utilisation de solutions d'osmium concentrées (de 0,005 à 0,08 M/l). A ces concentrations les réactifs sont aisément dosables et peu susceptibles de se détitrer.

- Les mesures s'effectuent à partir d'un très petit volume de solution (une goutte pour la cellule de 0,1 mm, deux pour celle de 0,2 mm). Si le volume réactant de départ est assez élevé (50 cm<sup>3</sup> ou plus) il est possible de suivre une réaction, après chaque addition de réactif, sans modifier sensiblement le volume total. Pour les cas où un grand nombre de prélèvements est nécessaire au cours d'une expérience, une courbe de correction compense les pertes de solution.

- Les réactions avec précipitation s'étudient de la manière suivante: après chaque addition de réactif, la solution est agitée pendant cinq minutes puis laissée à décanter pendant dix minutes. Avec un fin compte-gouttes, le volume nécessaire est prélevé délicatement dans la solution surnageante, puis déposé sur la cellule; des grains de précipité ne doivent pas être entraînés. Ces opérations ne sont évidemment pas applicables aux cas de précipités colloïdaux ou décantant très mal.

#### METHODES ELECTROCHIMIQUES

Les méthodes employées sont classiques. L'électrode au calomel et au chlorure de potassium saturé constitue toujours l'électrode de référence, la platine l'électrode indicatrice. Ce choix est nécessité par le fait qu'à l'exception des métaux précieux tous les autres métaux, y compris l'argent, sont oxydés par le tétr oxyde. L'électrode de verre offre l'avantage de déterminer le pH en milieu même oxydant.

Les mesures de potentiel à intensité nulle et de pH s'effectuent sur un pH-mètre RADIOMETER 22.

Les courbes intensité - potentiel sont tracées avec le polarographe à inscription manuelle, système DU BELLAY. A chaque valeur imposée du potentiel d'électrode, l'intensité dans le circuit est notée après que ce soit écoulé le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire. La microélectrode inattaquable se réalise en soudant un fil de platine à l'extrémité et dans l'axe d'un tube de verre et se régénère par simple polissage sur papier émeri 4/0. Elle vibre à la fréquence de 25 périodes par seconde avec une amplitude de 2 mm. Un excentrique monté sur un moteur synchrone lui assure une vitesse constante. La cellule électrochimique est munie d'une tubulure d'admission d'azote permettant de désoxygéner les solutions.

Les études ampérométriques utilisent une électrode tournante à disque de platine de 1 mm de diamètre et un fil de platine comme électrode auxiliaire. La polarisation et l'enregistrement des courbes intensité - temps s'obtiennent à l'aide du polarographe à trois électrodes TACUSSEL type PRG. Chaque expérience se conduit de la façon suivante: une quantité connue d'osmium VIII en milieu neutre est injectée dans une solution désoxygénée de soude de concentration déterminée; simultanément commence l'enregistrement de l'intensité en fonction du temps.

La conductimétrie ne procure que très peu de renseignements sur les réactions. Quelques mesures sont faites avec une cellule à électrodes de platine sur un conductimètre WTW (Pont de Kolrausch à 1000 Hertz)

#### ANALYSE AUX RAYONS X

L'examen radiocristallographique permet l'identification des phases solides (radiation  $K\alpha_1$  du cuivre,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Les diagrammes de poudre s'établissent à l'aide d'une chambre à focalisation NONIUS montée sur un générateur SIEMENS Krystalloflex IV.

L'obtention de monocristaux par précipitation directe des combinaisons hydratées s'est avérée impossible. Dans certains cas, les systèmes cristallins se déduisent des clichés de poudre.

### SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

Le réseau du spectrophotomètre à double faisceau BECKMAN IR 8 explore la région 2,5 - 16 $\mu$ .

L'absence de réaction entre KBr et les composés préparés autorise l'emploi de la technique du pastillage.

### ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Une thermobalance A.D.A.M.E.L. 59 à enregistrement graphique définit, en fonction de la température, les différents stades de l'évolution sous azote et sous oxygène des sels isolés.

L'étude des réactions s'accompagnant d'un dégagement de tétr oxyde a du être faite à partir de faibles prises d'essai en raison de la toxicité des vapeurs de ce produit. De plus grandes quantités sont étudiées dans un four en respectant exactement les conditions thermogravimétriques. Le tétr oxyde est alors piégé avec de la soude.

Les phénomènes observés sont confirmés par analyse thermique différentielle.



## CHAPITRE II

ETUDE DE L'ACIDITE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'OSMIUM VIII:

DETERMINATION DES CONSTANTES DES DIFFERENTS COUPLES ACIDE — BASE



Peu de travaux concernent l'acidité des solutions aqueuses de tétr oxyde d'osmium.

YOST et WHITE (12) supposent que le tétr oxyde  $\text{OsO}_4$  s'hydrate en dia- cide  $\text{H}_2\text{OsO}_5$  ( $\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ). Le tétr oxyde, très soluble dans le tétrachlorure de carbone, s'extrait par une solution aqueuse avec un coefficient de partage:

$$D = \frac{|\text{OsO}_4|_{\text{CCl}_4}}{|\text{OsO}_4|_{\text{H}_2\text{O}}}$$

qui se trouve très abaissé en présence d'une solution basique. YOST et WHITE en déduisent la première constante d'ionisation de l'acide  $\text{H}_2\text{OsO}_5$ , soit  $8 \cdot 10^{-13}$ .

Plus récemment, SAUERBRUNN et SANDELL (13) signalent une deuxième constante de dissociation d'un acide qu'ils représentent par la formule généra- le  $\text{H}_{2n}\text{OsO}_{4+n}$ . Leurs mesures spectrophotométriques en milieu potassique donnent:

$$K_{1 \text{ apparent}} = 1,0 \cdot 10^{-12}$$

$$K_2 = 3 \cdot 10^{-15} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \text{ et à force ionique égale à } 1.$$

Une deuxième méthode indépendante de la première, basée sur la distribution entre le tétrachlorure de carbone et une solution de soude, confirme ces valeurs:

$$K_{1 \text{ apparent}} = 1,0 \cdot 10^{-12} \qquad K_2 = 1 \cdot 10^{-15}$$

Ces auteurs appliquent ensuite une règle "générale" suivant laquelle les cons- tantes d'ionisation successives d'un acide oxygéné diffèrent du facteur  $10^{-5}$ . Ils admettent que la vraie valeur de  $K_1$  est supérieure à celle trouvée, l'éva- luent à  $10^{-10}$ , et considèrent avoir ainsi apporté la preuve de l'existence souvent postulée du tétr oxyde surtout sous la forme  $\text{OsO}_4$  puisque la constante



apparente est de  $10^{-12}$ . Selon eux, la valeur de  $10^{-10}$  adoptée pour la constante réelle est en accord avec celle des acides du type  $X(OH)_n$  qui possèdent "pour la plupart" une constante de dissociation primaire comprise entre  $10^{-9}$  et  $10^{-11}$ .

Cette dernière étude comporte un certain nombre d'hypothèses et d'approximations discutables. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de reconsidérer l'acidité des solutions aqueuses d'osmium VIII: nous montrons que le tétr oxyde forme en réalité l'acide  $OsO_4 \cdot 2H_2O$  désigné par la formule  $H_4OsO_6$  en raison de la simplicité de cette représentation. Les quatre constantes d'ionisation se déterminent par l'étude classique des diverses formes colorées au moyen des réseaux de spectres d'absorption en fonction du pH.

## I - VARIATION DU SPECTRE D'ABSORPTION U.V. EN FONCTION DU pH

### A - Conditions expérimentales

La solution de tétr oxyde dans le tétrachlorure de carbone est agitée avec de l'eau distillée bouillie (exempte de  $CO_2$ ) pour amener  $OsO_4$  en solution aqueuse.

Les solutions basiques de tétr oxyde sont réalisées de la façon suivante:

$x$  cm<sup>3</sup> de soude  $yN$  sont ajoutés à 5 cm<sup>3</sup> de  $OsO_4$  en milieu aqueux, l'ensemble est dilué à 50 cm<sup>3</sup>.

Le volume total et par conséquent la concentration en osmium des différentes solutions sont identiques; seule la concentration en soude varie par l'intermédiaire de  $x$  et de  $y$ .

En milieu très basique, la dilution précède l'addition de soude pour atténuer l'effet réducteur des ions  $OH^-$  (voir chapitre IV).

Aux très petites concentrations en tétr oxyde utilisées, de l'ordre de  $10^{-4}$  mole par litre, la concentration en  $OH^-$  est imposée par la teneur en soude de la solution dès qu'elle s'affirme tant soit peu notable.

Lorsque le milieu devient très basique, les déterminations de pK sont

rattachées à une concentration de base et non à un pH, puisque celui-ci n'est plus mesurable.

#### B - Classement des différents types de spectres

Les courbes d'absorption des solutions de tétr oxyde sont tracées en fonction de la longueur d'onde pour des teneurs croissantes en soude (Fig 4).

L'allure de la courbe ne varie plus en milieu suffisamment basique (pH > 13). Deux maxima sont à noter: l'un vers 260 nm, l'autre à 325 nm.

La variation de la densité optique en fonction du pH est établie à 325 nm pour cerner les zones de pH qui devront être particulièrement étudiées. Les domaines d'existence en milieu basique de trois couples acide-base sont ainsi mis en évidence (Fig 5) et leurs constantes d'équilibre désignées par  $pK_n$ ,  $pK_{n+1}$  et  $pK_{n+2}$ .

La suite du travail s'attache à déterminer n et les valeurs des pK avec le maximum de précision par un choix judicieux de la longueur d'onde.

En milieu peu basique (pH < 10), le spectre d'absorption se caractérise par un maximum à 247 nm et une large bande d'absorption vers 280 nm.

Le rapport des densités optiques à ces deux longueurs d'onde diffère pour tout pH compris entre 6 et 9, selon le mode d'obtention de ce pH. Désignons par a ce rapport qui servira de critère d'évolution des réactions:

$$a = \frac{d(247\text{nm})}{d(280\text{nm})}$$

Dans le cas d'une solution aqueuse de tétr oxyde de pH 6 par exemple, la valeur de a se révèle nettement supérieure à celle qui est observée pour une solution de même pH obtenue par réacidification d'une solution basique de pH 12 (Fig 4)

L'observation de ce phénomène laisse envisager, d'ores et déjà, deux répartitions possibles des espèces chimiques de l'osmium susceptibles d'exister à ce pH, et par là, nous conduit à examiner cet intervalle de pH avec une attention particulière.

## II - CALCUL DES DIFFERENTS pK

### A - Détermination de la première constante d'acidité

#### - Etude pHmétrique

La neutralisation d'une solution aqueuse de tétroxyde par une base forte diluée (NaOH) permet de mettre en évidence la première constante d'ionisation.

La variation du pH est suivie à 20°C et à force ionique constante (milieu sulfate de potassium 0,25 M/l). Les mesures sont faites toutes les dix minutes (Fig 6).

A la demi-neutralisation:

$$\text{pH} = \text{pK}_{1 \text{ apparent}} = 7,24$$

Certains points expérimentaux s'écartent de la courbe. Cette anomalie s'explique par l'évolution de la solution en fonction du temps: après chaque addition de soude, le pH augmente brusquement (pH initial < 7), puis se met à décroître (Fig 7 a).

L'interprétation la plus logique de ce phénomène se schématise par les équations:



L'équilibre lent (1) est très largement déplacé vers la gauche. L'acide  $\text{H}_4\text{OsO}_6$  existant en très faible concentration par rapport à l'osmium total, l'addition d'une quantité limitée de soude le neutralise aussitôt (réaction 2) et la solution prend un pH correspondant à l'excès de soude ajouté. Puis ce pH diminue, la soude neutralisant l'acide  $\text{H}_4\text{OsO}_6$  qui se forme peu à peu par suite du déplacement de l'équilibre (1) vers la droite.

La forte tension de vapeur du tétroxyde aux pH considérés interdit toute accélération des réactions par chauffage. Cette grande volatilité constitue une source d'erreurs par suite de la diminution de concentration qu'elle entraîne.

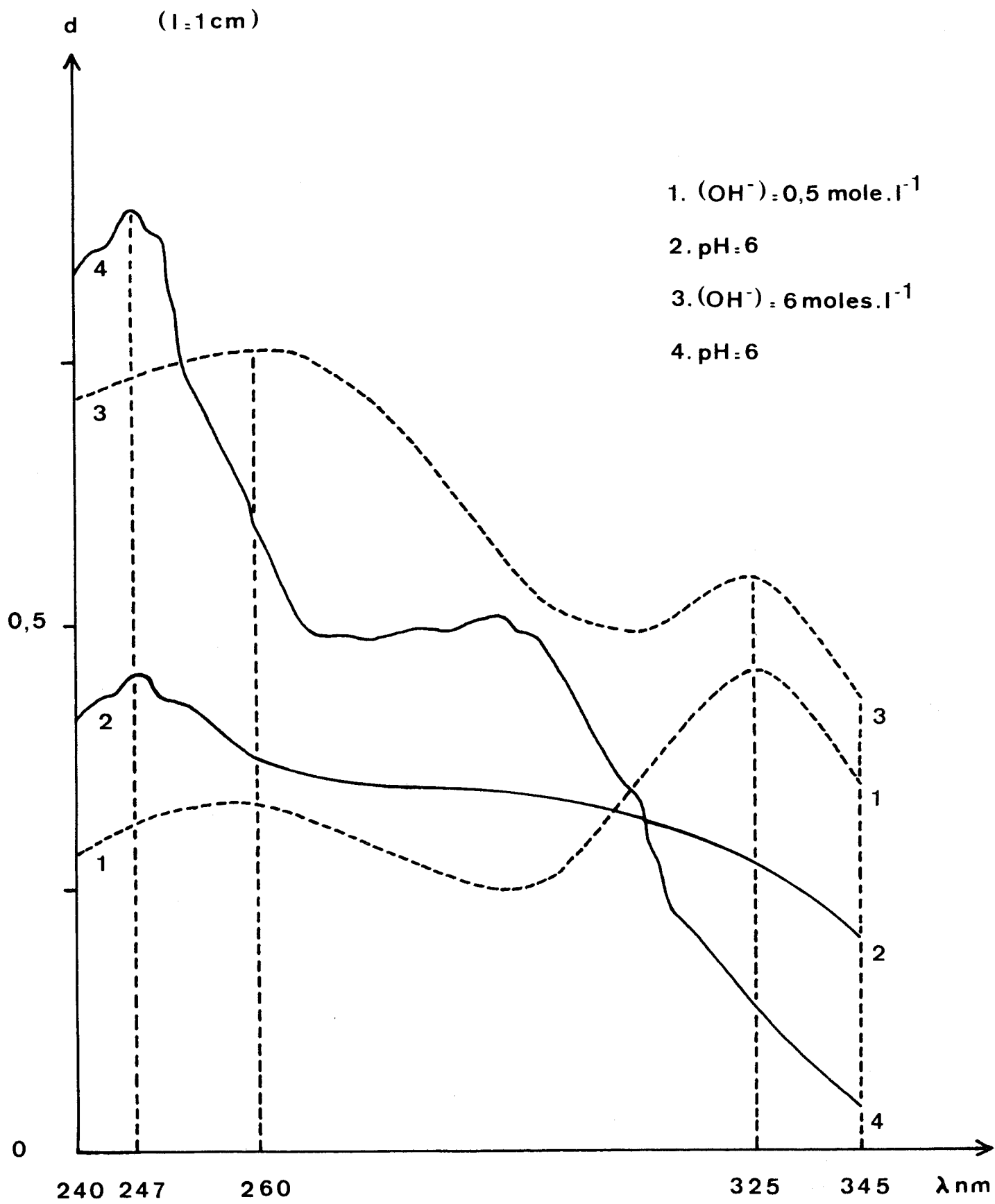


FIGURE 4



Spectres d'absorption en fonction du pH

d (l=1cm) 325nm

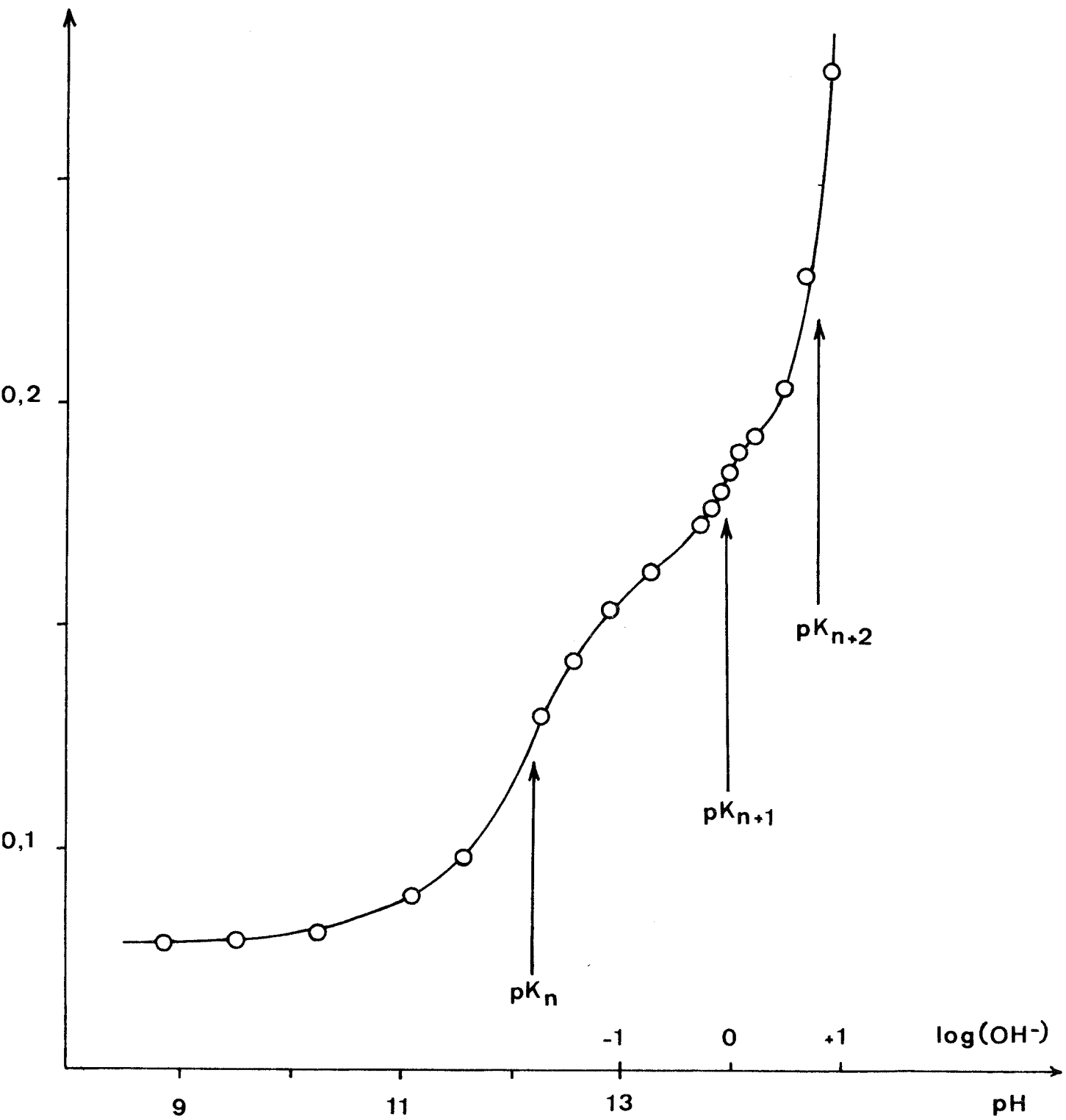


FIGURE 5



Mise en évidence des couples acide - base en milieu basique:  
Courbe d'absorption en fonction du pH

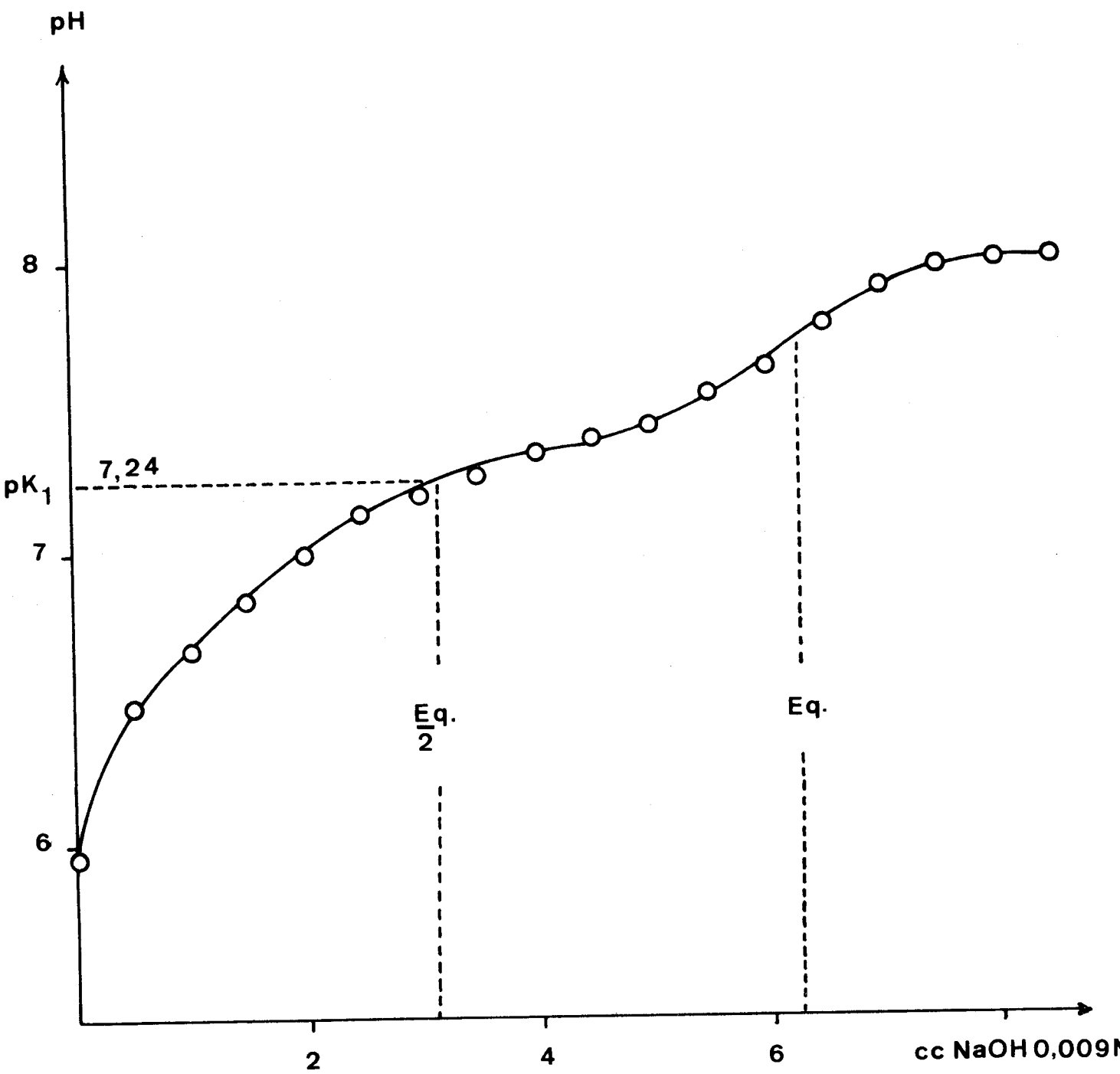


FIGURE 6

Neutralisation d'une solution aqueuse de tétr oxyde par la soude



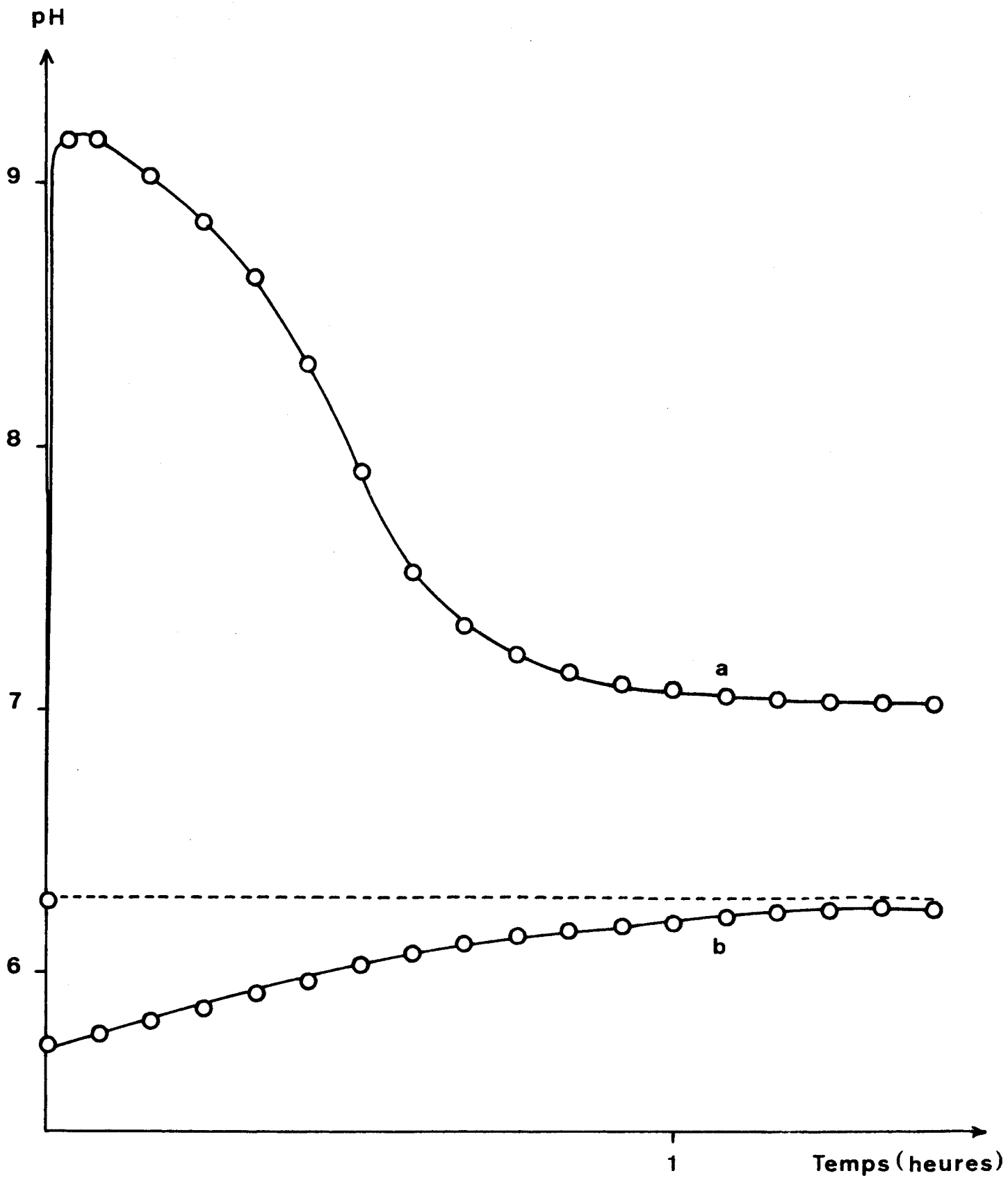


FIGURE 7

- a: Evolution du pH d'une solution aqueuse de tétroxyde partiellement neutralisée
- b: Evolution d'une solution aqueuse de tétroxyde après extraction du tétrachlorure



L'évolution anormale du pH d'une solution aqueuse de tétroxyde après extraction du tétrachlorure de carbone (Fig. 7, b) peut s'expliquer par une oxydation d'impuretés réductrices, cette réaction faisant intervenir des ions  $H^+$ .

#### - Etude spectrophotométrique

Par addition de quantités croissantes de soude à des solutions de même concentration en tétroxyde, la détermination de la courbe d'absorption en fonction du pH à une longueur d'onde donnée s'avère difficile pour la même raison que précédemment. Le déplacement lent de l'équilibre (1) varie avec le pH et l'état d'équilibre n'est pas encore atteint après plusieurs jours. De plus, la variation de densité optique observée reste très faible, inférieure à 10%. Le spectre d'absorption demeure identique à celui du tétroxyde en milieu acide (Fig 4, courbe 4), avec une valeur de  $a$  supérieure à 1,7.

Nous avons remédié à cet inconvénient en établissant la courbe  $\log I_0/I = f(\text{pH})$  à 247 et 280 nm par acidification d'une solution basique de pH 12 par l'acide sulfurique N/100. Cette méthode donne une valeur de  $pK_1$  reproductible et voisine de 7,2 (Fig. 8).

Le rapport  $a$ , égal à 1,50 à pH 10, diminue et se stabilise à 1,23 à partir de pH 6,5. Ce fait caractérise l'apparition d'une nouvelle espèce chimique, en l'occurrence  $H_4OsO_6$ , dont l'absorption à 280 nm est plus grande que celle de l'ion  $H_3OsO_6^-$  (Fig. 9).

En raison de sa lenteur, la réaction de déshydratation de l'acide  $H_4OsO_6$  influe peu sur les valeurs de densité optique le temps que durent les mesures. Ces valeurs sont ramenées à un volume constant après chaque dilution.

#### B - Détermination de la deuxième constante d'acidité

##### - Etude pHmétrique

La deuxième acidité n'est pas décelable par neutralisation d'une solution aqueuse de tétroxyde par la soude ni par acidification d'une solution basique de pH 13 par l'acide perchlorique.



### - Etude spectrophotométrique

Le pH des solutions de concentration identique en osmium est d'une part mesuré à 20°C et d'autre part déterminé à l'aide de la formule:

$$\text{pH} = 14 + \log|\text{OH}^-|$$

la constante d'autoprotolyse de l'eau étant prise égale à  $10^{-14} \text{M}^2 \cdot \ell^{-2}$ . L'influence de la force ionique et la soude consommée par l'acide sont ainsi négligées.

La détermination de  $\text{pK}_2$  n'est possible qu'à 325 nm: le changement de l'allure du spectre d'absorption de pH 11 à 13 introduit une trop grande imprécision aux longueurs d'onde inférieures (à 260 ou 247 nm par exemple).

Les courbes  $\log I_0/I = f(\text{pH mesuré})$  et  $\log I_0/I = f(\log|\text{OH}^-|)$  se confondent entre pH 12 et 13, ce qui permet de proposer une valeur de  $\text{pK}_2$  égale à 12,2 (Fig 10).

Au-dessus de pH 13, le pH mesuré demeure inférieur au pH réel car l'indication de l'électrode de verre nécessite une correction par suite de l'influence des ions  $\text{Na}^+$  dont la concentration devient très grande devant celle des ions  $\text{H}^+$ .

En dessous de pH 11,60, la neutralisation de la soude par l'acide entraîne une diminution sensible de la concentration initiale en soude.

### C - Détermination spectrophotométrique de la troisième constante d'acidité

Les mesures de densité optique, à 260 et 325 nm, de solutions de tétroxyde dont le titre en soude varié de 0,6 à 1,2 N conduisent à une valeur moyenne de  $\text{pK}_3$  égale à 13,95 (Fig 11).

La figure 12 représente la variation de la courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde à diverses concentrations de base.

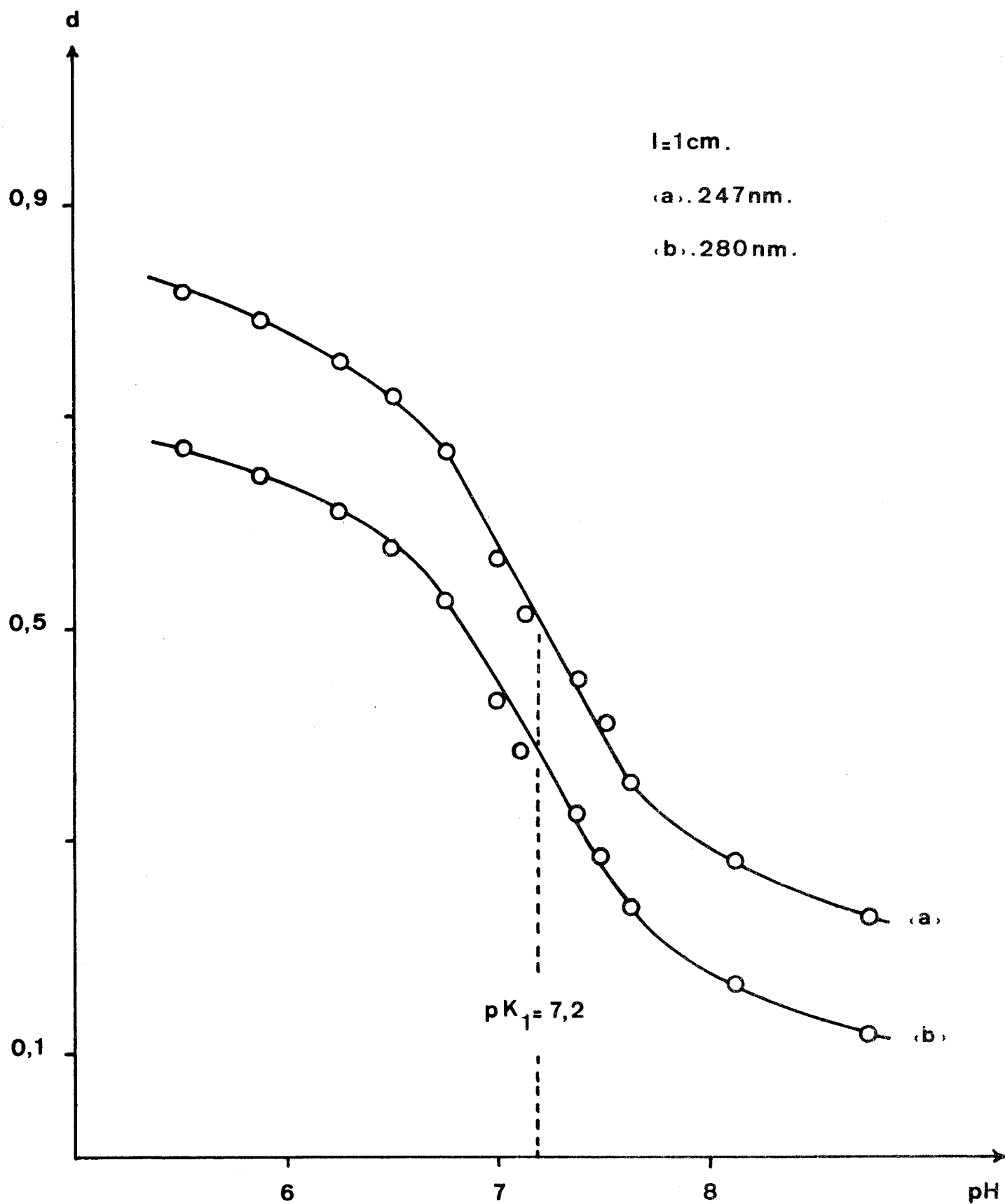


FIGURE 3



Détermination de la première constante d'acidité: Courbe d'absorption en fonction du pH

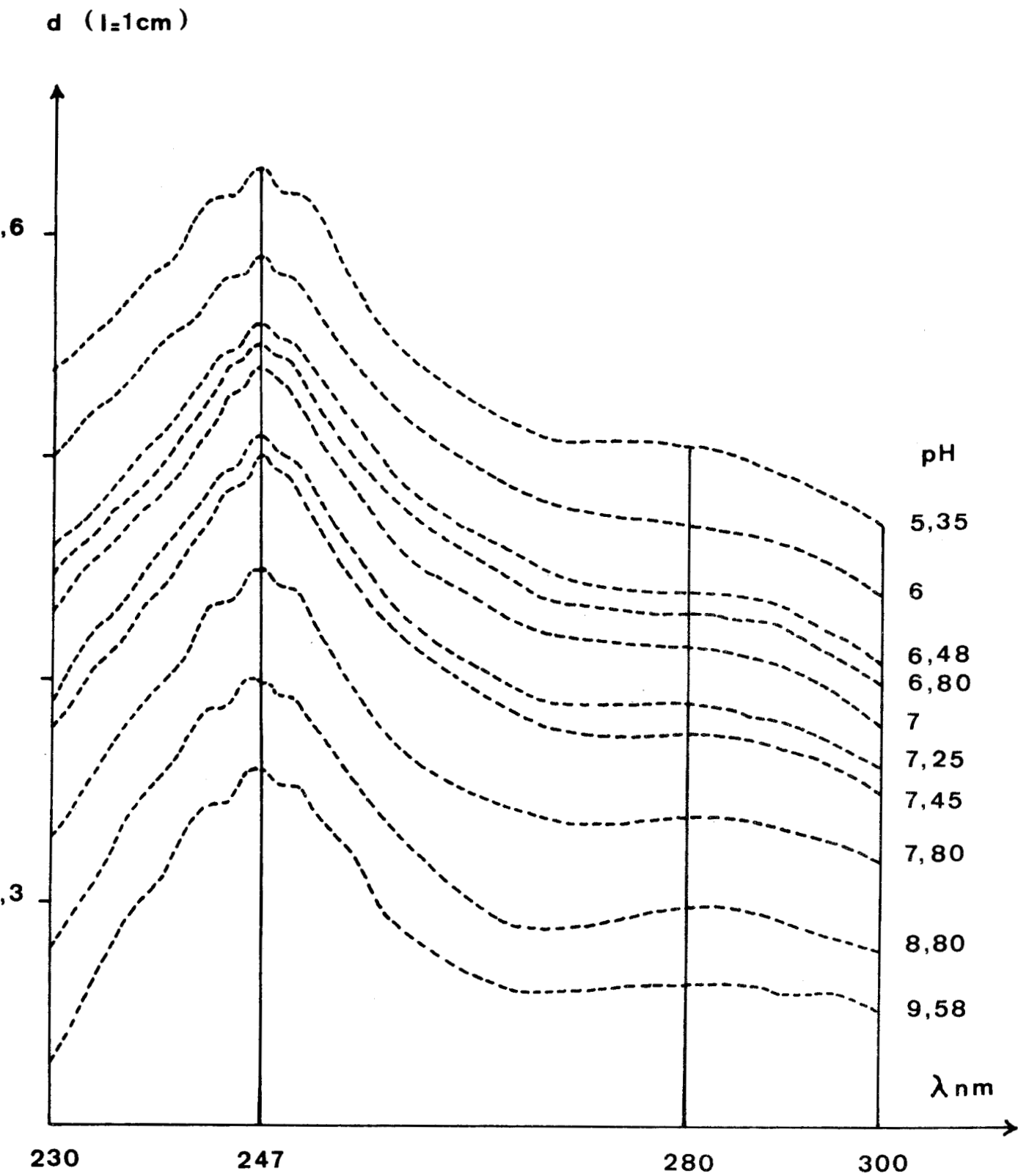


FIGURE 9

Détermination spectrophotométrique de la première constante d'acidité par acidification  
 Courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde à divers pH



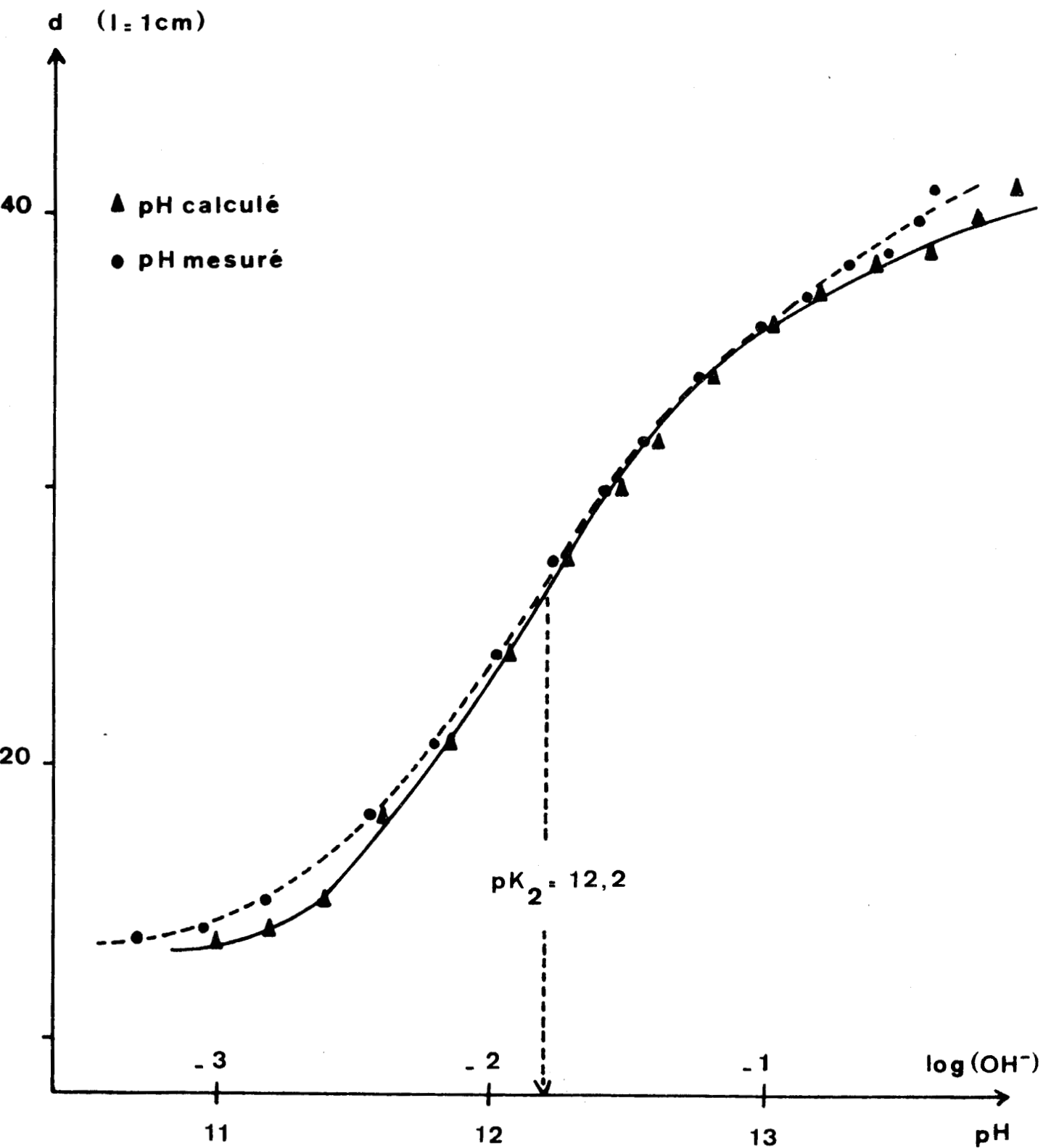


FIGURE 10

Détermination de la deuxième constante d'acidité: courbe d'absorption en fonction du pH à 325 nm



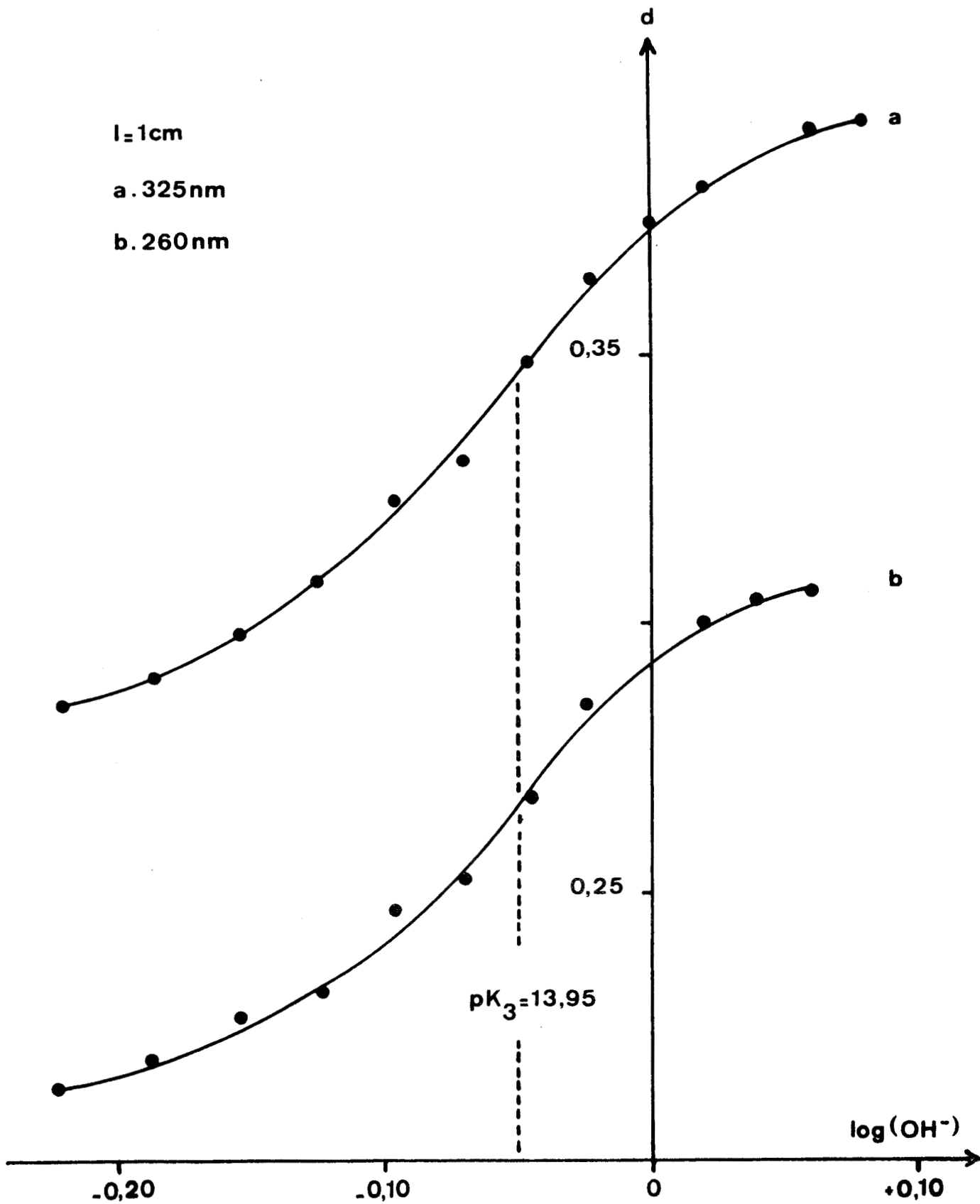


FIGURE 11



Détermination de la troisième constante d'acidité: courbe d'absorption en fonction du pH

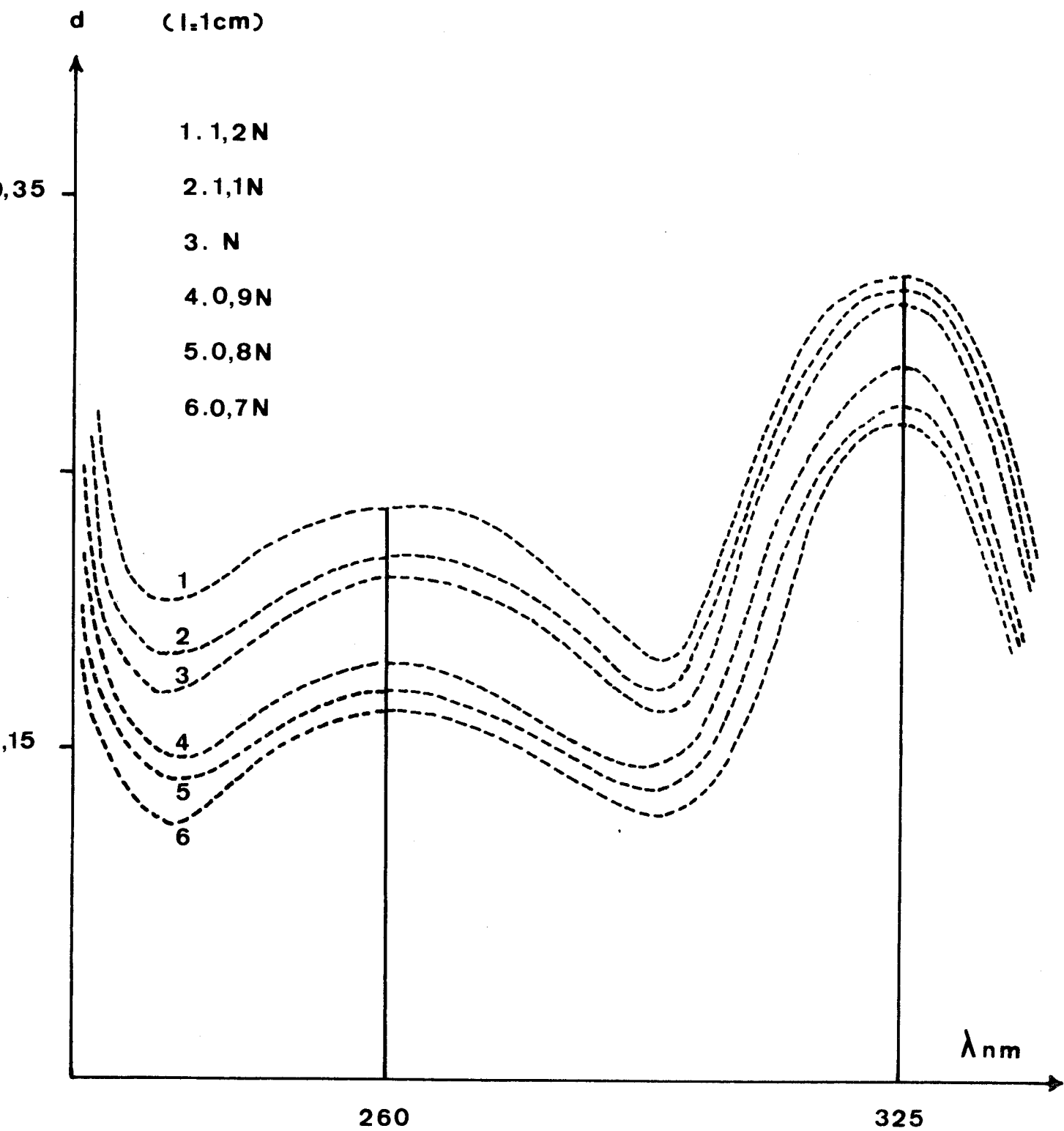


FIGURE 12

Détermination de la troisième constante d'acidité: courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde à différentes concentrations de soude



D - Détermination spectrophotométrique de la quatrième constante d'acidité

A 260 et 325 nm, la courbe  $\log I_0/I = f(\log |OH^-|)$  indique une valeur de  $pK_4$  voisine de 14,7 (Fig 13).

L'étude du réseau des spectres révèle que la forme la plus dissociée absorbe préférentiellement à 260 nm (Fig 14). La variation de densité optique est peu importante à 325 nm.

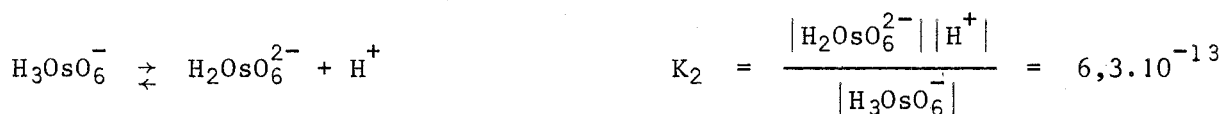
La détermination de la valeur exacte de ce  $pK$  est compliquée par l'effet réducteur des ions  $OH^-$  à ces concentrations élevées en soude, phénomène dont l'étude concerne le chapitre IV. Les caractéristiques de la courbe normale d'absorption peuvent se trouver alors perturbées, ce qui se traduit par une diminution de la densité optique aux longueurs d'onde de travail. Cette anomalie est signalée par SAUERBRUNN et SANDELL qui n'en donnent aucune interprétation.

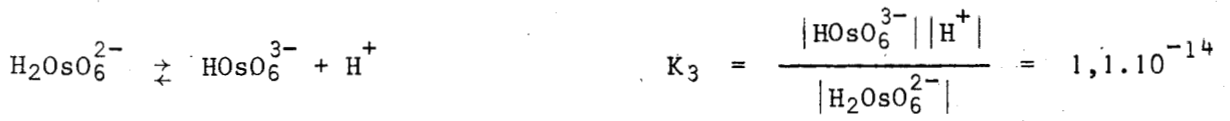
Le tracé du spectre de chaque solution s'affirme nécessaire pour contrôler le maintien au degré d'oxydation VIII de la totalité de l'osmium.

En tout état de cause, si l'existence d'une quatrième constante ne saurait être mise en doute, la valeur obtenue doit être considérée comme approximative. Il est en effet impossible d'obtenir une solution de tétr oxyde en milieu basique supérieur à 9 N sans qu'un certain taux de réduction soit observé.

E - Répartition des formes ionisées de l'osmium VIII en fonction du pH

Les mesures spectrophotométriques montrent donc l'existence de quatre formes acides en fonction du pH:  $H_4OsO_6$ ,  $H_3OsO_6^-$ ,  $H_2OsO_6^{2-}$ ,  $HOsO_6^{3-}$ , avec les différents équilibres et leurs constantes:





La répartition de l'osmium VIII entre les différentes espèces ioniques est établie à partir de ces résultats (Fig 15).

Symbolisons les anions  $\text{H}_3\text{OsO}_6^-$ ,  $\text{H}_2\text{OsO}_6^{2-}$ ,  $\text{HOsO}_6^{3-}$  et  $\text{OsO}_6^{4-}$  respectivement par  $\text{H}_3\text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}$  et  $\text{A}$ .

Si la concentration totale de l'osmium en solution est  $C_0$ , la relation:

$$|\text{H}_3\text{A}| + |\text{H}_2\text{A}| + |\text{HA}| + |\text{A}| = C_0$$

s'applique quand le pH est supérieur à 10: les formes  $\text{OsO}_4$  et  $\text{H}_4\text{OsO}_6$  sont alors négligeables.

Des rapports:

$$\alpha = \frac{|\text{A}|}{|\text{HA}|} = \frac{K_4}{|\text{H}^+|}, \quad \beta = \frac{|\text{HA}|}{|\text{H}_2\text{A}|} = \frac{K_3}{|\text{H}^+|}, \quad \gamma = \frac{|\text{H}_2\text{A}|}{|\text{H}_3\text{A}|} = \frac{K_2}{|\text{H}^+|}$$

se déduisent sans difficulté les équations:

$$\frac{|\text{H}_3\text{A}|}{C_0} = \frac{1}{1 + \gamma + \beta\gamma + \alpha\beta\gamma}$$

$$\frac{|\text{H}_2\text{A}|}{C_0} = \gamma \frac{|\text{H}_3\text{A}|}{C_0} = \frac{1}{\frac{1}{\gamma} + 1 + \beta + \alpha\beta}$$

$$\frac{|\text{HA}|}{C_0} = \beta \frac{|\text{H}_2\text{A}|}{C_0} = \beta\gamma \frac{|\text{H}_3\text{A}|}{C_0} = \frac{1}{\frac{1}{\beta\gamma} + \frac{1}{\beta} + 1 + \alpha}$$



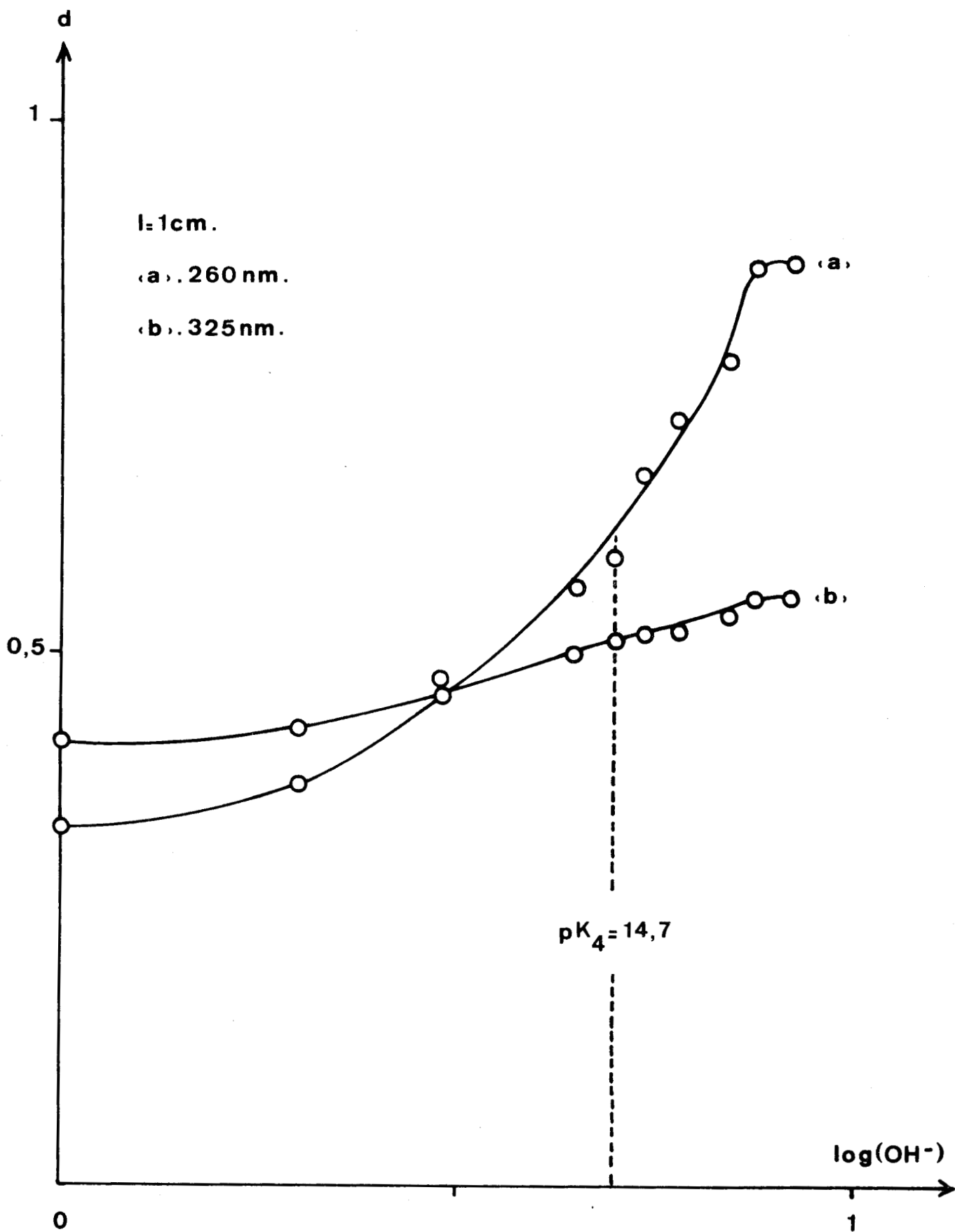


FIGURE 13

Détermination spectrophotométrique de la quatrième constante d'acidité: courbe d'absorption en fonction du pH

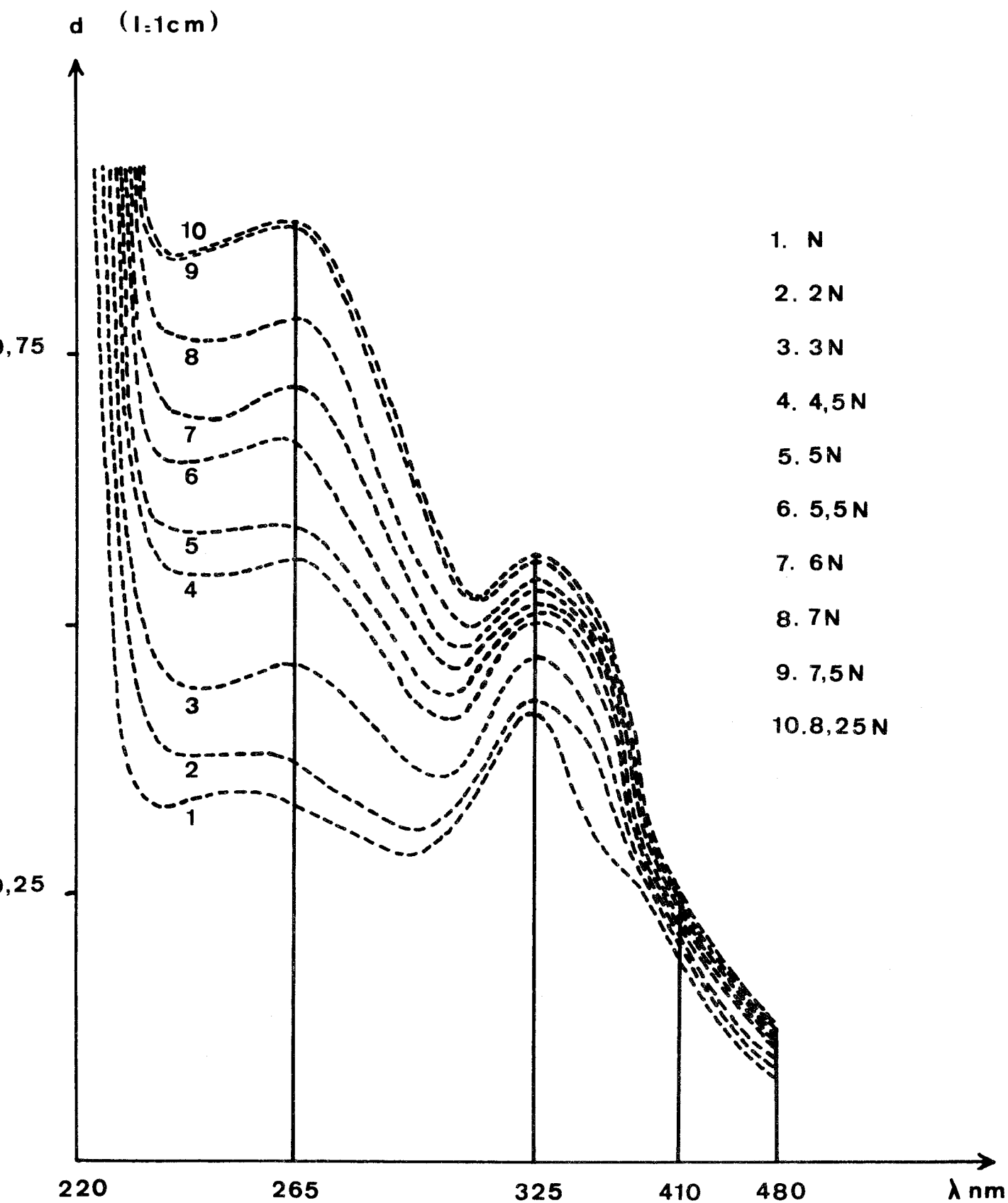


FIGURE 14

Détermination de la quatrième constante d'acidité: courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde à différentes teneurs en soude



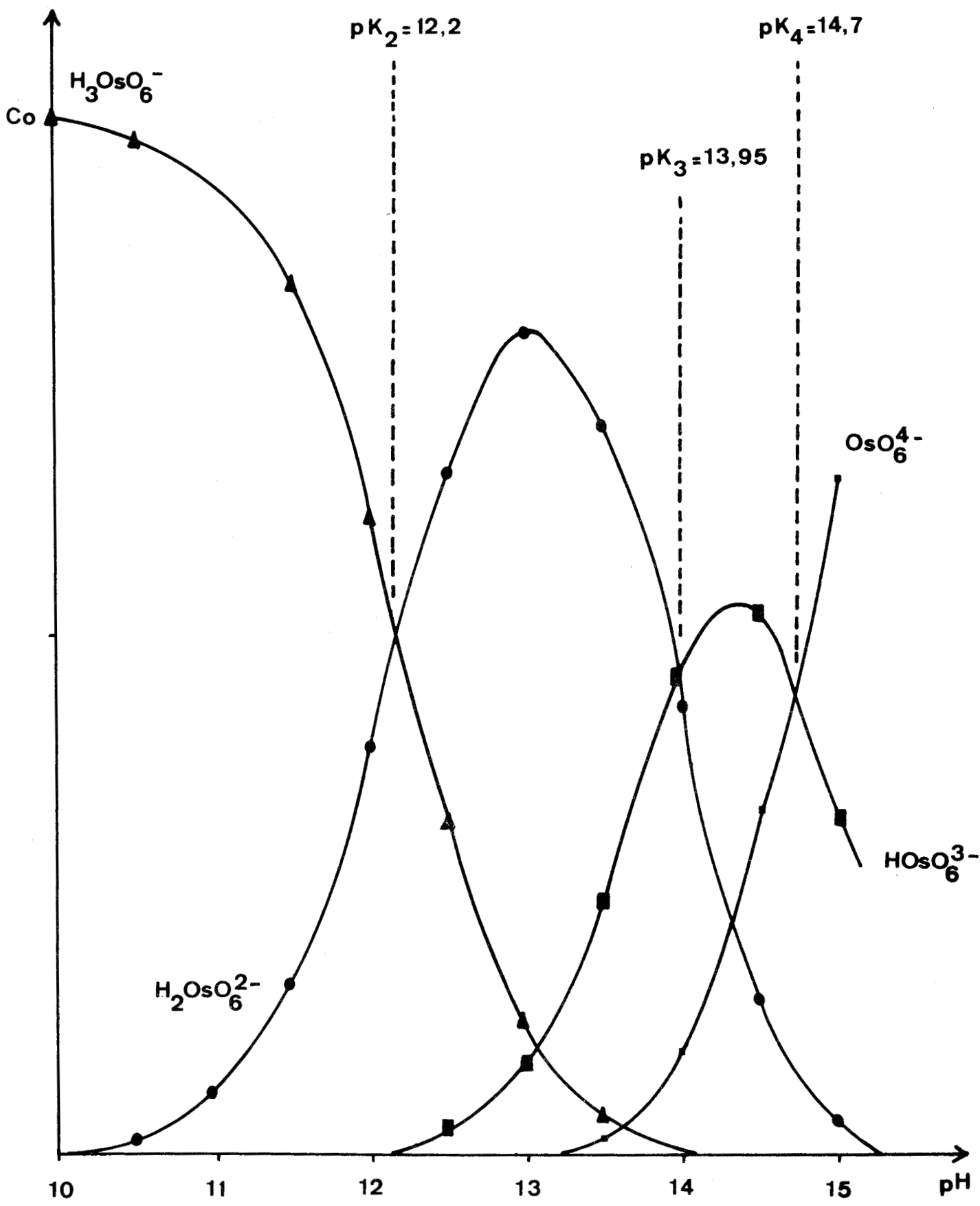


FIGURE 15



Répartition des différentes formes ionisées de l'acide osménique en milieu basique

$$\frac{|A|}{C_0} = \alpha \frac{|HA|}{C_0} = \alpha\beta\gamma \frac{|H_3A|}{C_0} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha\beta\gamma} + \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{1}{\alpha} + 1}$$

La faible variation de densité optique observée lors de la détermination de  $pK_3$  trouve ainsi sa justification. En effet, la concentration de l'ion  $HOsO_6^{3-}$  n'atteint jamais une valeur élevée par suite de la proximité des constantes d'ionisation voisines.

### III - CONCLUSION

Les travaux antérieurs signalent deux constantes d'acidité:

$$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-12} \quad , \quad K_2 = 3 \cdot 10^{-15}$$

sans préciser le degré d'hydratation de l'acide formé par le tétr oxyde.

Notre étude spectrophotométrique de l'évolution des ions en milieu aqueux détermine quatre constantes de dissociation successives:

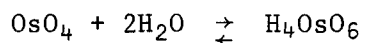
$$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-8} \quad , \quad K_2 = 6,3 \cdot 10^{-13} \quad , \quad K_3 = 1,1 \cdot 10^{-14} \quad , \quad K_4 = 2 \cdot 10^{-15}$$

Le tétr oxyde donne donc naissance à l'acide  $OsO_4, 2H_2O$  que nous avons représenté par la formule simplifiée  $H_4OsO_6$ .

KRAUSS et WILKEN appellent osménates les composés  $OsO_4, 2MOH$  (14). Par analogie, l'acide étudié sera désigné sous le nom d'acide osménique pour éviter à l'avenir toute possibilité de confusion avec les appellations "acide osmique" (correspondant à l'acide non isolé  $H_2OsO_4$ , valence VI de l'osmium) et "acide perosmique" (correspondant à l'acide inconnu  $HOsO_4$ , valence VII de l'osmium, homologue de l'acide perruthénique ou permanganique).

Si l'existence de la majeure partie du tétr oxyde sous la forme  $OsO_4$  en milieu acide est généralement admise, aucune preuve valable n'en avait jusqu'alors apporté la confirmation.

Notre examen de la première acidité de l'acide osmérique démontre sans ambiguïté que l'équilibre:



est en grande partie déplacé du côté de  $\text{OsO}_4$  et rejète l'argumentation proposée par SAUERBRUNN et SANDELL.

La faible variation de densité optique observée lors de la neutralisation d'une solution aqueuse de tétroxyde, l'évolution de son pH en fonction du temps, la variation importante de densité optique constatée par contre par acidification d'une solution basique de  $\text{pH} > 10$  en sont autant de preuves irréfutables.

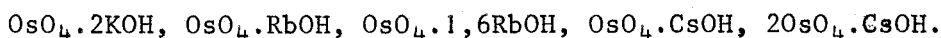
CHAPITRE III

ETUDE DES SELS DE BARYUM DE L'ACIDE OSMENIQUE

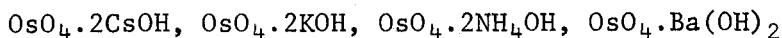


Par suite du nombre restreint et de l'ancienneté des données bibliographiques sur les sels métalliques de l'acide osménique, un essai de préparation des composés correspondant aux différentes fonctions acides s'inscrit dans la suite logique de notre travail.

TSCHUGAJEW (15), (16) a isolé une série de combinaisons du tétr oxyde avec des bases variées:



Par analogie avec les tétr oxodifluoroosménates de rubidium et de césium  $\text{Rb}_2|\text{OsO}_4\text{F}_2|$  et  $\text{Cs}_2|\text{OsO}_4\text{F}_2|$ , KRAUSS et WILKEN (14) attribuent une formule hexacoordonnée  $|\text{OsO}_4(\text{OH})_2|^{--}$  aux sels suivants cristallisés à  $-10^\circ\text{C}$ :



Ces auteurs signalent l'impossibilité de les sécher sans qu'une décomposition, marquée par un dégagement de tétr oxyde, intervienne. Après filtration et lavage rapide à l'eau, ils ont dissous les précipités et effectué le dosage des éléments constitutifs sur la solution obtenue.

Aucune mention de la stabilité des osménates à température ordinaire n'est faite par TSCHUGAJEW. Ce point sera examiné avec une particulière attention.

Si l'existence d'osménates métalliques ne peut donc être mise en doute, aucune identification par rayons X n'en a été faite à ce jour. L'analyse chimique a déterminé une formule globale  $x\text{OsO}_4, y\text{M}_2\text{O}$  qui ne précise pas la structure de l'anion des sels puisque le degré d'hydratation et la nature de l'eau présente sont ignorés.

Un vaste domaine d'investigation reste ouvert du fait de l'absence de toute mesure physique sur le comportement thermique des sels de l'acide osménique.

Nous nous sommes proposés d'entreprendre une étude systématique des conditions de préparation et d'existence des osménates de baryum en solution



aqueuse, de caractériser par radiocristallographie les phases solides rencontrées et de suivre leur évolution thermique sous différentes atmosphères.

Le choix des sels de baryum est dicté par leur relative insolubilité qui autorise l'emploi de quantités raisonnables de tétroxyde et de volumes réactionnels permettant une agitation mécanique valable. Les sels de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium apparaissent d'une solubilité trop grande pour être valablement étudiés: à cet égard, les conditions expérimentales de TSCHUGAJEW sont très révélatrices (par exemple, mélange de 2g. de tétroxyde solide, 1,5g de potasse et 0,6g d'eau sur une plaque poreuse).

#### OBTENTION DE DEUX OSMENATES DE BARYUM DE RAPPORT 1/1

Dans un erlenmeyer muni d'un bouchon de verre sont introduits successivement le tétroxyde en solution dans le tétrachlorure, puis de la baryte décimolaire. L'ensemble est agité vigoureusement par un barreau aimanté scellé dans un tube de pyrex. Toute trace de gaz carbonique, entraînant la formation de carbonate de baryum, est à éviter.

En opérant l'extraction à 25°C, la formation d'un produit noir peu soluble est observée. Par contre, à 0°C précipite un composé rouge. Après filtration et lavage à l'eau distillée bouillie, les phases solides séchées sous vide sur anhydride phosphorique sont caractérisées par leurs spectres de diffraction X (Tableaux I et II).

L'analyse chimique montre que ces sels correspondent à des osménates de rapport Ba/Os voisin de 1.

4θ	I	4θ	I
24,20	mF	84,85	F
25,15	mf	86,47	mf
29,15	f	87,28	f
35,88	mF	87,71	mf
36,52	mF	89,10	tf
44,03	F	89,55	mf
50,30	TF	91,40	mf
52,35	tf	92,15	mF
53,27	mF	93,25	f
57,10	mF	93,75	f
57,80	f	95,55	mF
58,63	mF	96,35	f
64,95	mF	97,40	mf
69,67	mF	99,40	f
70,42	mF	100,15	tf
73,95	mf	103,17	mF
76,20	f	105,70	mF
79,00	f	107,45	mF
81,15	F	109,10	f
81,80	mf	110,00	mf

TABLEAU I

Diagramme de diffraction X de l'osménate de baryum rouge  $BaOsO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$



$\theta$	$d(\text{\AA})$	I	h k l	$1/d^2(\text{mes.})$	$1/d^2(\text{calc.})$
10,075	4,403	mF	1 1 1	0,0516	0,0517
11,65	3,814	F	2 0 0	0,0687	0,0689
13,062	3,408	TF	2 1 0	0,0861	0,0862
14,337	3,111	F	2 1 1	0,1034	0,1034
16,612	2,694	mF	2 2 0	0,1378	0,1379
17,662	2,539	F	2 2 1 { 3 0 0 }	0,1552	0,1552
19,60	2,296	mF	3 1 1	0,1897	0,1896
20,525	2,197	f	2 2 2	0,2072	0,2069
22,237	2,035	TF	3 2 1	0,2414	0,2414
23,875	1,903	mf	4 0 0	0,2761	0,2758
24,637	1,847	F	3 2 2 { 4 1 0 }	0,2929	0,2931
25,42	1,794	mF	3 3 0 { 4 1 1 }	0,3107	0,3103
26,16	1,747	mF	3 3 1	0,3277	0,3276
26,92	1,701	f	4 2 0	0,3455	0,3448
27,62	1,661	mF	4 2 1	0,3624	0,3620
30,40	1,522	f	{ 4 3 0 } 5 0 0	0,4316	0,4310
31,02	1,494	F	5 1 0	0,4478	0,4482
31,70	1,465	mF	5 1 1	0,4654	0,4655
32,97	1,415	mF	5 2 0	0,4992	0,4999
33,61	1,391	mF	5 2 1	0,5165	0,5172

$a = 7,615 \text{\AA}$

TABLEAU II

Diagramme de diffraction de l'osménate de baryum noir  $\text{BaOsO}_4(\text{OH})_2$

## ETUDE DE LA VARIETE ROUGE

### EVOLUTION THERMIQUE

La courbe thermogravimétrique tracée sous azote ou sous oxygène présente à partir de 62°C un palier bien net dû à une perte d'eau (Fig 16). Un examen aux rayons X du produit obtenu au-delà de B permet d'identifier la variété de couleur noire. Il y a donc eu passage d'un hydrate supérieur à une forme moins hydratée (et non anhydre comme nous le verrons plus loin).

Cette eau perdue à température très basse constitue très probablement de l'eau traditionnellement désignée sous le nom d'eau de cristallisation. Pour éviter une déshydratation partielle, l'osménate rouge est séché sous vide très modéré à 5°C. Le broyage du produit à température ordinaire est à proscrire.

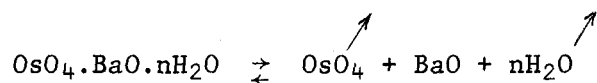
Le double pic endothermique observé sur la courbe d'A.T.D. pourrait faire croire à l'existence d'une modification structurale entre B et C (Fig 16) Il est dû au fait que la température de transition entre les deux hydrates est inférieure à celle de vaporisation de l'eau; le liquide issu de la décomposition du produit initial ne s'évapore pas complètement et n'est pas entraîné entièrement par le balayage du gaz vecteur. Le second pic n'est autre que celui qui, aux environs de 100°C, correspond au départ de l'eau qui stagne dans la nacelle.

### STABILITE ET DEGRE D'HYDRATATION

Le dessiccateur utilisé pour le séchage de l'osménate rouge manifeste une violente odeur de tétr oxyde. Ce détail, joint aux conditions de préparation à froid, à la carbonatation du produit sec à l'air révélée par la présence de la raie la plus intense du carbonate de baryum dans le cliché de poudre, laisse supposer qu'il s'agit du composé instable et altérable par le gaz carbonique signalé par KRAUSS et WILKEN.

Il faut rappeler que l'odeur âcre et pénétrante du tétr oxyde d'osmium est à l'origine du nom de l'élément, qu'elle est encore sensible à la dose de  $2.10^{-5}$  mg/cm<sup>3</sup> et qu'elle dépasse en sensibilité celle de la plupart des substances odorantes. (17).

Ce n'est pas, à notre avis, la tension de vapeur du tétr oxyde résultant d'un équilibre de dissociation tel que :



qui est responsable de la forte odeur émanant du précipité mais un dégagement de tétr oxyde provenant des formes ionisées de l'osmium VIII adsorbées. Le phénomène d'adsorption est aggravé par la dissolution importante qu'entraîne tout lavage du précipité.

Notre hypothèse est justifiée par le fait que l'hydrate inférieur noir ne présente plus cette caractéristique de décomposition apparente, comme le montrent les résultats des dosages consignés dans le tableau suivant :

précipité rouge, agité deux jours à 0°C, filtré, lavé	Rapport moléculaire OsO <sub>4</sub> /BaO
une partie est dissoute et le dosage effectué sur la solution obtenue	1,04
l'autre est séchée <b>sous vide partiel</b> à 5°C	1,01
puis portée 24 h. sous O <sub>2</sub> à 100°C	0,99
enfin remise 24 h. sous O <sub>2</sub> à 100°C	0,99

Le départ simultané d'eau et de tétr oxyde rend impossible toute détermination du degré d'hydratation de l'osménate de baryum rouge. De fines gouttelettes d'eau mises en évidence à la sortie d'un tube laboratoire porté à 100°C sous oxygène confirment la déshydratation; la perte en tétr oxyde est caractérisée par la coloration d'un piège contenant de la soude.

L'osménate de baryum noir est donc un composé stable. Il n'est pas sensible à la carbonatation par le gaz carbonique atmosphérique et de ce fait a pu être conservé plusieurs mois. Il constitue naturellement le produit de base de notre étude ultérieure.

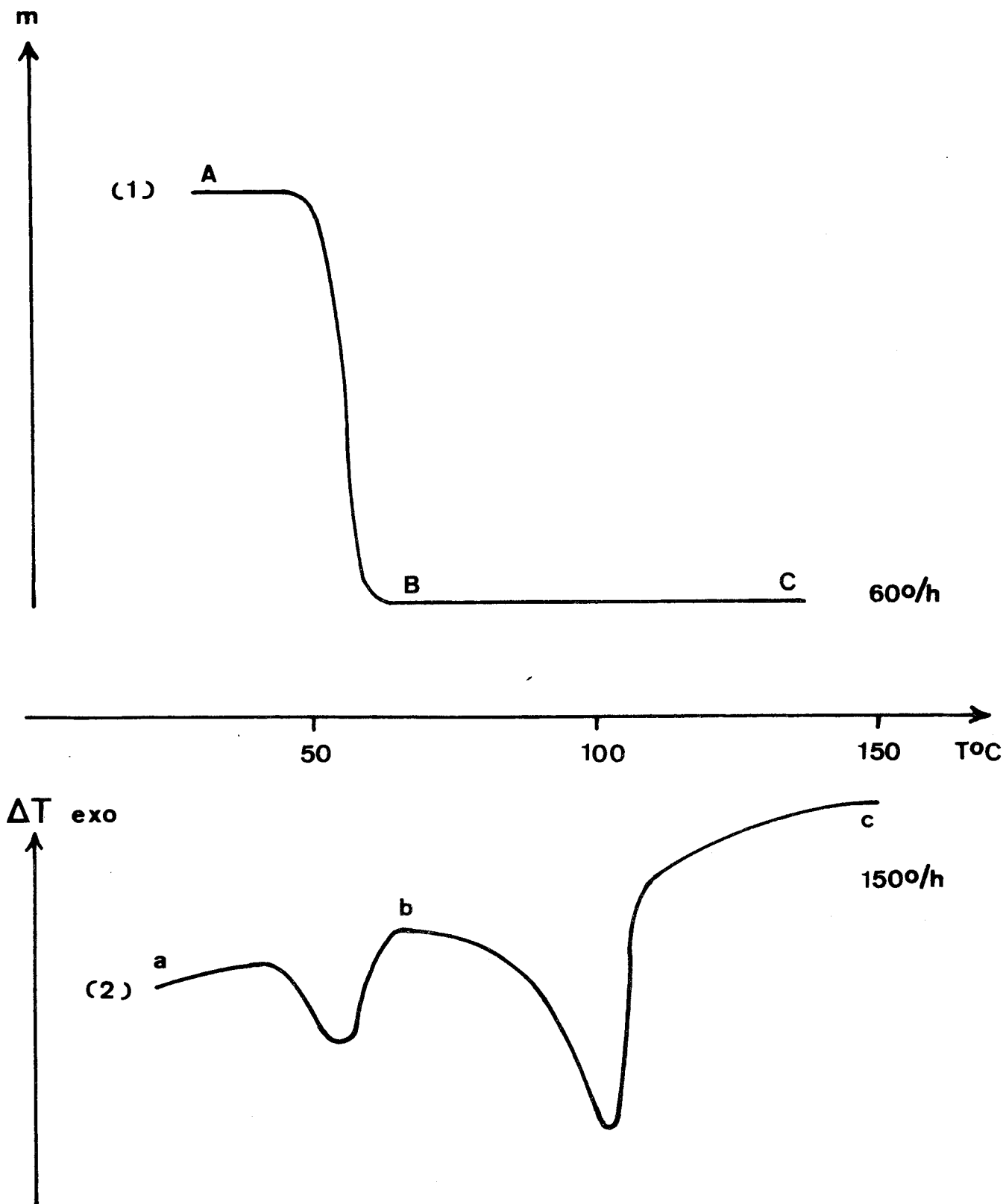


FIGURE 16

Déshydratation sous azote de l'osménate de baryum (variété rouge)



Nous l'avons préparé à température ordinaire. Un vieillissement du précipité est opéré au contact de la solution - mère, ceci en vue de diminuer une éventuelle adsorption. Puis l'ensemble est maintenu plusieurs heures à 40°C dans le but d'exclure toute possibilité d'obtention partielle de l'osménate rouge qui peut coprecipiter à température ambiante. Lorsque l'osménate noir ainsi obtenu est placé dans un tube laboratoire à 100°C, on n'observe que très peu (ou pas) de dégagement de tétr oxyde.

### ETUDE DE LA VARIETE NOIRE

#### A - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les raies du diagramme de poudre sont repérées d'après les angles de diffraction mesurés par comparaison avec ceux correspondant aux raies du chlorure de sodium choisi comme élément de référence.

L'indexation des différentes raies figure dans le tableau II. Les extinctions ne semblent satisfaire à aucune règle. L'osménate de baryum cristallise dans le système cubique simple, avec le paramètre:

$$a = 7,61 \text{ \AA}$$

Les dimensions de la maille étant connues, le nombre n de molécules dans la maille s'obtient par la formule:

$$n = \frac{V \cdot d \cdot N}{M}$$

avec

V: volume de la maille unité exprimé en cm<sup>3</sup>

d: densité

M: masse moléculaire

N: nombre d'Avogadro

La densité de l'osménate est déterminée dans un picnomètre classique en prenant comme liquide du tétrachlorure de carbone de densité 1,593.

Deux préparations conduisent aux valeurs suivantes:

$$d_{20,01^{\circ}\text{C}} = 6,02$$

$$d_{19,80^{\circ}\text{C}} = 5,95$$

En supposant le degré d'hydratation égal à 1 ( $M = 425,54 \text{ g.}$ ) - la validité de cette hypothèse sera justifiée plus loin - le nombre  $n$  de molécules par maille serait alors de 3,75 et 3,71. Il faut admettre la valeur  $Z = 4$ , ce qui donne la densité théorique  $d = 6,41$ .

L'écart entre la densité théorique et la densité expérimentale s'explique par la non homogénéité du composé isolé: plusieurs ions osméniques coexistent en solution dans le domaine de pH de précipitation et par conséquent les sels correspondants peuvent précipiter simultanément.  $\text{H}_2\text{OsO}_6^{2-}$  étant l'espèce chimique prédominant en solution au pH voisin de 13 on obtiendra en majeure partie de l'osménate de baryum de rapport Os/Ba égal à 1.

Le tableau ci-dessous groupe les résultats d'analyse de diverses préparations d'osménate de baryum noir. Un excédent en osmium et en baryum par rapport à la composition d'un osménate de baryum monohydraté est à noter.

Analyse  $\text{BaOsO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	Os	Ba	Rapport moléculaire Os/Ba
Calc. %	44,69	32,27	1
Tr. %	46,18	34,62	0,96
	47,24	34,34	0,99
	47,96	33,53	1,03

En plus du phénomène de coprécipitation en faibles quantités de sels de rapport Os/Ba différent de 1, l'adsorption d'ions  $\text{Ba}^{++}$  n'est pas à négliger. De plus, rien ne permet de supposer que la totalité de l'osmium adsorbé est éliminée après chauffage à  $100^{\circ}\text{C}$ ;



B - EVOLUTION THERMIQUE

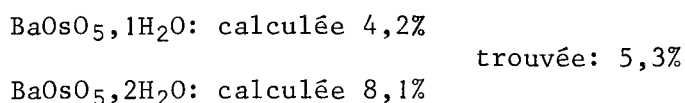
1) Sous oxygène

La décomposition thermique sous oxygène se fait par différentes étapes marquées sur les courbes thermogravimétriques par les phénomènes suivants (Fig.17, 1): perte d'eau de A à B et dégagement de tétroxyde au-delà de B.

- Etude du produit obtenu en B

Le changement de pente très net observé en B marque l'existence de l'osménate de baryum anhydre  $BaOsO_5$ , caractérisé par son cliché de poudre (Tableau III) et son spectre infrarouge (Fig.18). La perte en poids correspondant à la déshydratation donne une indication de la teneur en eau de l'osménate de baryum noir. Elle est supérieure à la valeur réelle par suite du départ simultané de tétroxyde dû au chevauchement de la réaction suivante:

Perte de poids:



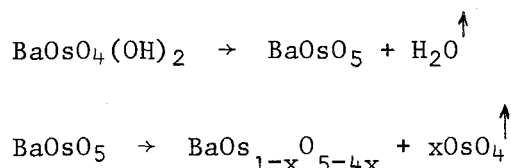
L'osménate de baryum est donc selon toute vraisemblance monohydraté. Son spectre infrarouge ne présente aucune bande d'absorption relative aux molécules d'eau libre dans la région des déformations H - O - H ( $1600$  à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig.18). L'existence d'eau de constitution de l'anion (groupements OH) est en accord avec la température élevée de déshydratation ( $360^\circ\text{C}$ ).

L'osménate de baryum à  $1 \text{ H}_2\text{O}$  peut donc être considéré comme le sel de baryum correspondant à l'anion  $H_2OsO_6^{2-}$  et sa structure envisagée sous la forme développée  $BaOsO_4(OH)_2$ .

L'hypothèse d'un sel à  $1/2 \text{ H}_2\text{O}$  est d'ailleurs peu probable compte tenu de la symétrie cubique et de la présence de groupements hydroxyles.

- Etude du produit obtenu en C

La courbe thermogravimétrique révèle un palier bien net à partir de C. Le composé isolé résulte des réactions suivantes:



4θ	I	4θ	I
30,55	mF	74,75	f
38,90	mF	76,40	f
40,10	tf	81,75	F
43,60	mf	83,20	F
47,50	mf	90,45	mF
49,95	TF	94,45	mF
51,45	F	97,40	mf
54,35	f	98,90	mf
55,40	TF	100,20	mF
58,50	f	103,80	mf
60,25	TF	105,70	mF
62,30	F	106,85	mf
63,75	mf	109,80	mF
69,65	mf	111,20	mf
71,10	mf	115,55	mf

TABLEAU III

Diagramme de diffraction X de l'osménate de baryum anhydre BaOsO<sub>5</sub>

L'analyse radiocristallographique met en évidence un domaine correspondant à une phase largement non stoechiométrique et s'étendant de part et d'autre de la composition Ba/Os = 1,50.

Une variation des diffractogrammes en fonction du rapport Ba/Os est observée: la structure de la phase ne reste pas la même dans tout le domaine (seuls varieraient dans ce cas les paramètres de la maille).

L'étude attentive des spectres de diffraction n'indique pas la présence de différents composés définis (auquel cas on observerait des domaines biphasés où un système de raies se renforcerait, tandis qu'un autre disparaîtrait)

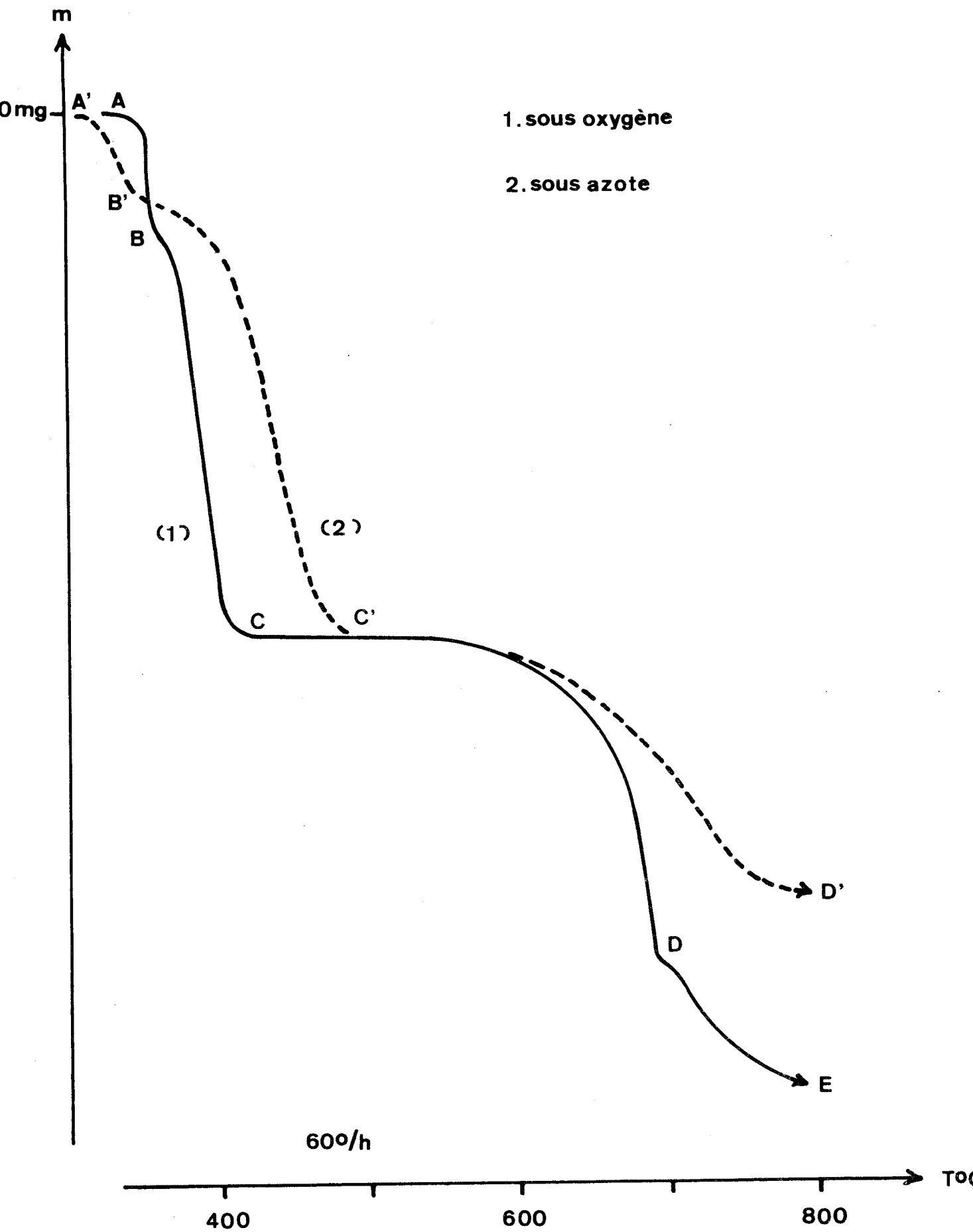
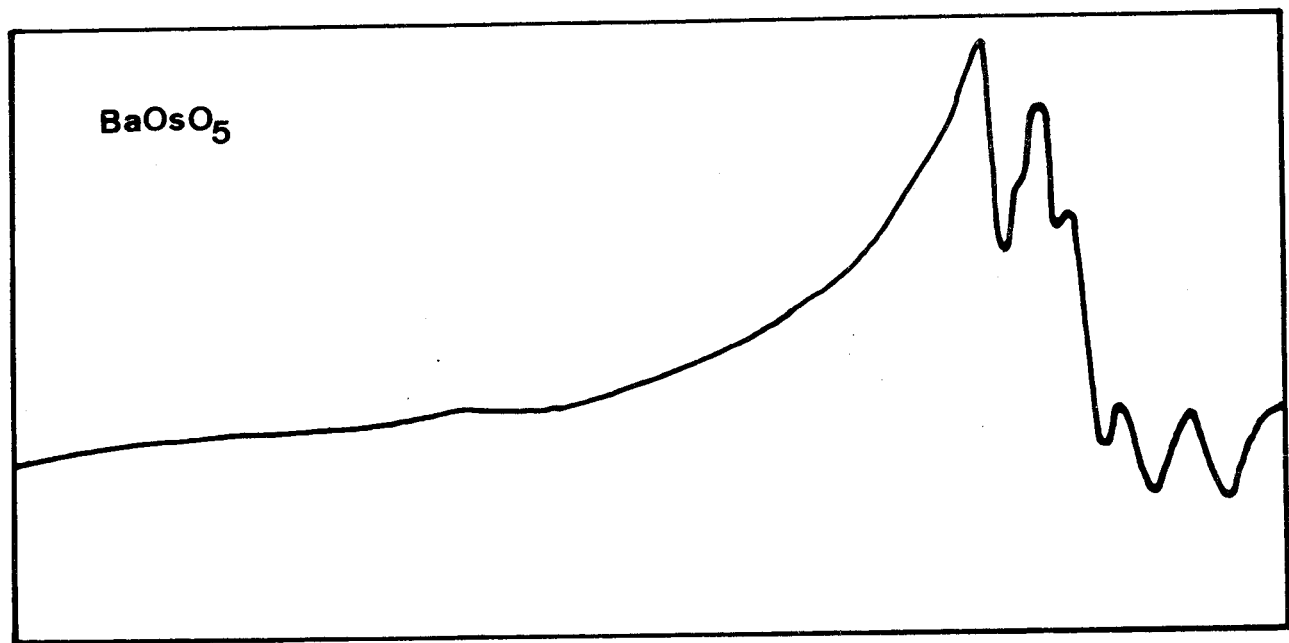
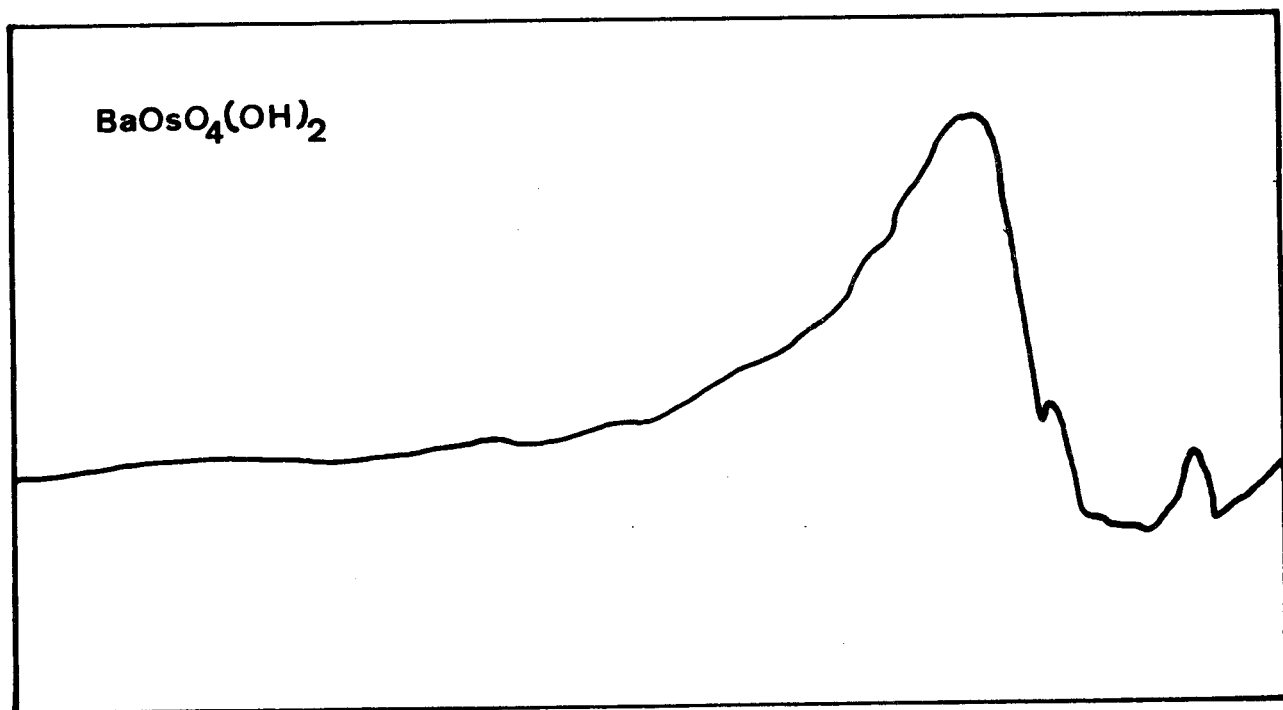


FIGURE 17

Evolution thermique de  $BaOsO_4(OH)_2$





2000 1500 1000 600  $\text{cm}^{-1}$

FIGURE 18



mais une évolution continue, un certain nombre de raies initiales ne subissant pas de modification (Fig 19).

Le tableau IV donne à titre indicatif le dépouillement du spectre d'un composé de rapport Ba/Os égal à 1,53 (rapport obtenu par thermogravimétrie)

4θ	I	4θ	I
18,65	mF	69,50	mf
32,40	mf	72,10	F
39,45	F	72,90	f
45,00	F	75,80	mf
48,85	mf	80,25	F
49,75	mF	82,65	mf
54,70	TF	85,20	F
55,75	TF	86,45	mf
56,55	TF	89,25	mf
58,85	F	91,80	mf

TABLEAU IV

Diagramme de diffraction X du composé  $BaOs_{1-x}O_{5-4x}$  (rapport Ba/Os = 1,53)

Les spectres infrarouges traduisent la même évolution: la position des bandes d'absorption ne varie pas mais les perturbations dans les intensités montrent des modifications structurales non négligeables (Fig 20).

Il est extrêmement difficile de définir avec précision les limites du domaine d'existence de la phase déficitaire en tétr oxyde, le mode de préparation se prêtant mal à la possibilité de faire varier de façon continue et prévisible les proportions relatives d'osmium et de baryum. Le déroulement de chaque expérience est influencé par la tension de vapeur du tétr oxyde en équilibre avec la phase solide; il est impossible, dès lors, de reproduire deux fois de suite

des conditions opératoires rigoureusement identiques. De plus, de faux équilibres risquent de s'établir au sein d'un échantillon volumineux.

L'hétérogénéité de l'osmiate de baryum monohydraté interdit en outre tout dosage précis de la phase obtenue en C. L'écart entre le dosage thermopondéral - la masse initiale est supposée constituée de  $\text{BaOsO}_4(\text{OH})_2$  pur et l'appauvrissement en osmium déduit de la perte en poids totale - et l'analyse chimique en témoigne.

L'hydratation du produit obtenu en C a été entreprise d'une part dans le but de s'assurer de la constance du degré d'oxydation VIII à  $400^\circ\text{C}$ , d'autre part avec l'espoir de préparer ainsi des combinaisons hydratées de rapport  $\text{Ba/Os} > 1$ .

La transformation en composés rouge sombre relativement solubles est totale après une agitation de quelques heures. Le spectre d'absorption de la solution en équilibre avec les phases solides ou provenant de la dissolution de celles-ci est identique à celui du tétr oxyde en milieu basique.

Les résultats d'analyse des sels isolés révèlent que le rapport  $\text{Ba/Os}$  diffère selon les conditions d'alcalinité où s'opère la mise en suspension: il diminue avec la concentration en soude.

$ \text{OH}^- $	$\text{Ba/Os}$
0,11	1,61
0,055	1,47
0,027	1,40
0	1,22

L'examen des diagrammes de poudre différencie au moins trois formes cristallisées. Les raies de la phase la plus riche en baryum s'effacent progressivement lorsque le rapport  $\text{Ba/Os}$  varie de 1,61 à 1,40. Le cliché du mélange titrant 1,40 résulte de la superposition de deux systèmes de raies dont l'un se renforce lorsqu'on passe au rapport 1,22.

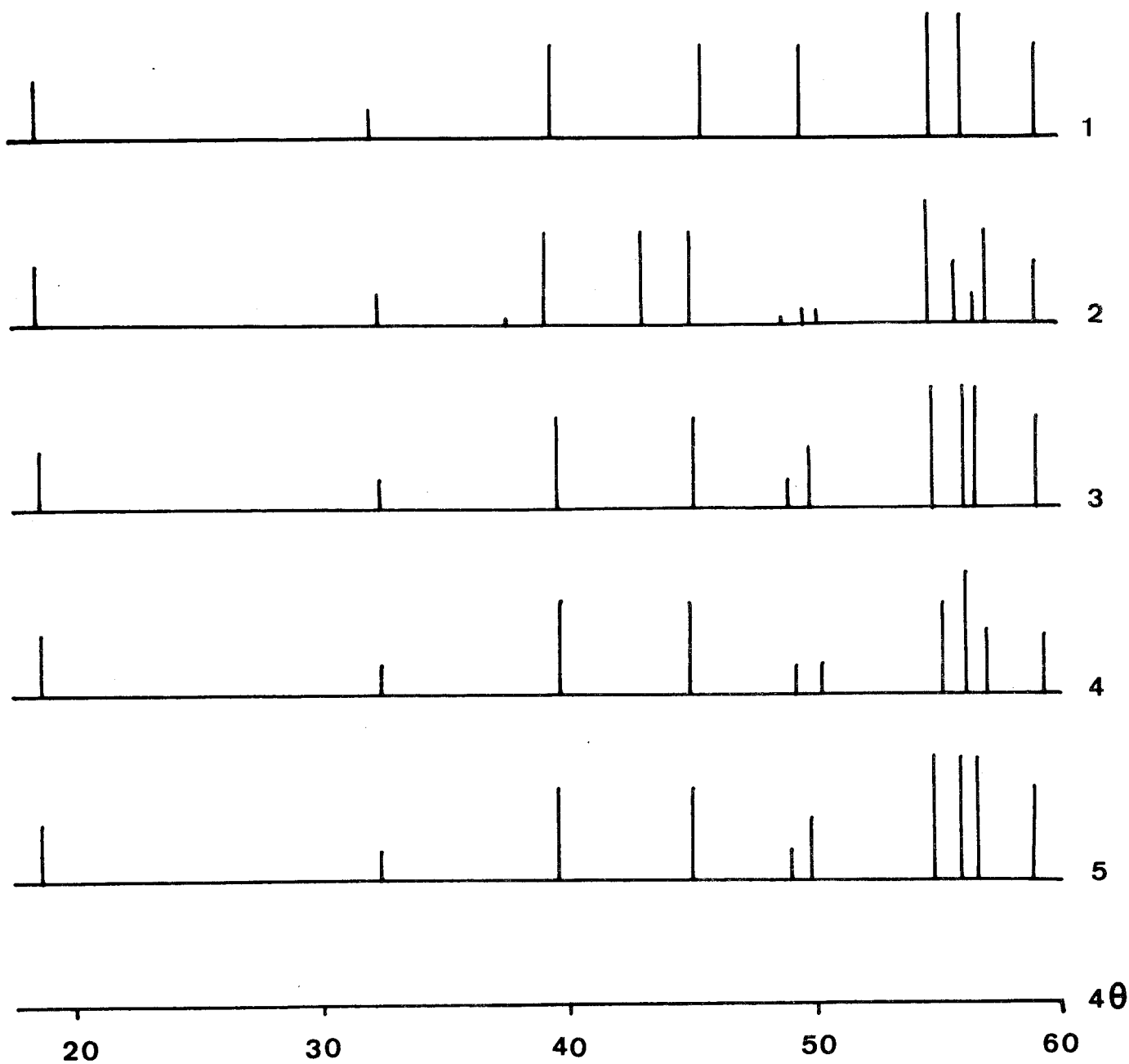


FIGURE 19

Aspects du diagramme de diffraction X pour différents rapports Ba/Os **déterminés**

	1	2	3	4	5
- par thermogravimétrie	1,34	1,41	1,50	1,52	1,53
- par dosage chimique		1,50			1,66

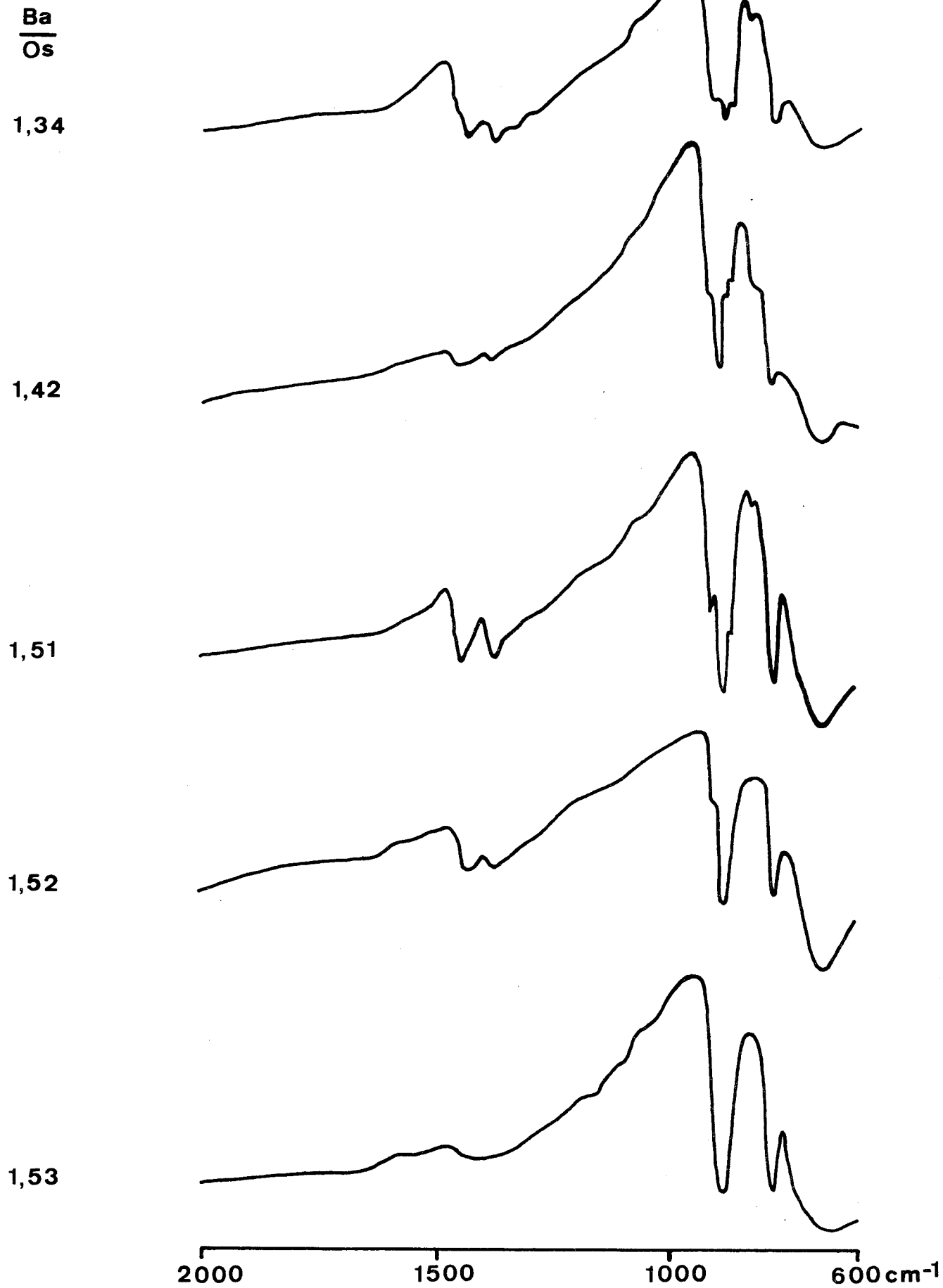


FIGURE 20





Il est possible d'envisager la formation d'un nombre non déterminable de sels basiques désignés par la formule dualistique  $\text{OsO}_4, x\text{BaO}, n\text{H}_2\text{O}$ . Leur obtention à l'état de mélanges ne permet pas de définir leur composition exacte et de délimiter leur domaine d'existence.

La complexité et la qualité des spectres de diffraction X sont telles que nous avons jugé difficile d'en donner une représentation valable.

La précipitation exceptionnelle d'hydrates de ce type a pu être observée dans les conditions de préparation de l'osménate de baryum  $\text{BaOsO}_4(\text{OH})_2$ . Ce dernier n'en est jamais totalement exempt même lorsqu'il apparaît "pur" à l'analyse radiocristallographique.

La déshydratation de certains composés conduit à des formes anhydres non identifiées lors de l'étude thermogravimétrique qui précède.

#### Etude du produit obtenu en D

Une nouvelle libération de tétroxyde se manifeste sur la courbe thermogravimétrique au-delà de C. Si la réaction est arrêtée en D, la phase déficiente en osmium isolée présente un rapport Ba/Os égal à 2,25. Mise en suspension dans la soude N, elle se transforme en sel hydraté répondant à la formule globale  $\text{OsO}_4, 1,73\text{BaO}, n\text{H}_2\text{O}$ . Le maintien au degré d'oxydation VIII se trouve ainsi confirmé.

La formation de composés  $\text{OsO}_4, x\text{BaO}$  ( $x > 2$ ) est donc acquise mais là encore aucune étude sérieuse des domaines d'existence ne peut être entreprise.

#### Examen du composé final

La dernière réaction ( $D \rightarrow E$ ) est lente: elle n'est complète qu'après cessation du dégagement de tétroxyde et nécessite un chauffage prolongé à  $800^\circ\text{C}$ . Le dépouillement du spectre de diffraction X identifiant le produit bleu noir obtenu est donné par le tableau V.

Soumis à l'analyse chimique, ce composé présente un rapport Ba/Os voisin de 3 (trouvé: 2,90).

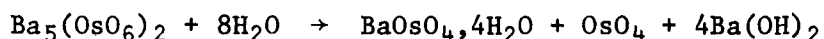
Une agitation de 48 heures dans l'eau distillée bouillie met en évidence la formation d'un précipité d'osmiate de baryum vert  $\text{BaOsO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  et une coloration simultanée en jaune de la solution, caractéristique du tétroxyde en milieu basique.

4θ	I	4θ	I	4θ	I
17,85	tf	74,20	mf	97,10	tf
28,95	tf	75,65	f	99,35	f
29,45	tf	77,05	f	100,45	f
35,95	mF	78,05	tf	100,80	f
41,00	mf	78,75	tf	104,10	F
42,60	f	80,05	mf	106,25	mF
45,60	mf	80,45	mf	108,00	f
47,40	f	81,35	mf	109,60	f
50,75	mf	82,65	f	110,40	f
51,75	tf	83,40	F	110,75	f
53,60	F	86,85	mF	111,75	f
54,20	mF	88,90	f	113,10	tf
55,45	mF	89,65	tf	114,40	f
58,30	TF	90,55	tf	115,15	tf
59,50	TF	91,50	tf	117,30	tf
61,20	f	91,90	mf	120,85	f
61,75	f	93,10	mf	122,35	tf
63,15	f	93,90	tf	123,50	mf
65,75	f	94,60	tf	124,50	tf
68,95	mf	95,85	tf	125,45	tf
69,45	tf	96,10	tf	127,25	mf
70,95	mf	96,45	tf	128,50	mf

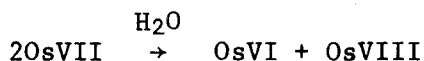
TABLEAU V

Diagramme de diffraction X du sel double (OsVI, OsVIII) de rapport Ba/Os = 3

SCHATZ (10), (18) a montré l'existence d'un sel de baryum de l'osmium heptavalent,  $Ba_5(OsO_6)_2$ , qui subit une dismutation lente dans l'eau suivant l'équation:



D'autres sels tels que  $Li_5OsO_6$ ,  $Na_5OsO_6$ ,  $K_3OsO_5$ ,  $Na_3OsO_5$ , (10), (18), (19) où l'osmium existe aussi au degré d'oxydation VII, s'hydrolysent selon le même schéma réactionnel:



La dissociation en milieu aqueux de la phase isolée à 800°C semble avoir lieu suivant un mécanisme identique.

L'osmium VI est dosé par gravimétrie sous forme de  $BaOsO_4 \cdot 4H_2O$  insoluble. L'osmium VIII est déterminé dans le filtrat par spectrophotométrie après réduction par l'alcool absolu, puis les ions  $Ba^{++}$  en solution sont précipités à l'état de sulfate.

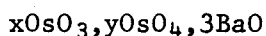
L'analyse conduit aux résultats suivants:

Os VI(précipité)	Os VIII(solution)	$Ba^{++}$ (solution)
$0,20 \cdot 10^{-3}$ mole	$0,03 \cdot 10^{-3}$ mole	$0,44 \cdot 10^{-3}$ mole

La valence VII est dès lors peu probable compte tenu des quantités très inégales d'osmium hexa et octavalent.

L'existence d'un composé oxygéné ternaire dans lequel l'osmium se trouve à deux degrés d'oxydation différents doit être envisagée.

Sans exclure l'hypothèse d'une phase où l'osmium existerait à l'état VI et VII, il apparaît plus logique de proposer la formule:



avec

$$x + y = 1$$

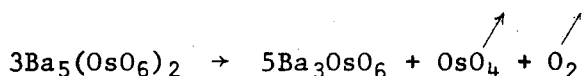
$$x > y \quad (\text{trouvé: } x/y = 6,6)$$

La formation à partir d'un sel d'osmium VIII subissant une réduction partielle justifie ce choix.

Les conditions d'analyse sont peu compatibles avec une grande précision, ce qui rend aléatoire la détermination exacte de x et y.

STEPHAN (11) a préparé le composé  $Ba_3OsO_6$  ( $OsO_3,3BaO$ ) dont le diagramme de diffraction X possède un système de raies simple témoignant de la grande symétrie du réseau cristallin. Lorsqu'il porte le produit à  $1100^\circ C$  sous oxygène, ces raies subsistent et d'autres plus faibles apparaissent sur le cliché qui demeure ensuite inchangé. Les raies les plus intenses de la phase  $|xOsO_3,yOsO_4,3BaO|$  correspondent aux raies de diffraction de  $Ba_3OsO_6$ , ce qui semble indiquer l'identité de cette phase avec celle obtenue par STEPHAN à  $1100^\circ C$ , celui-ci n'en ayant entrepris aucune étude.

Le sel double (OsVI, OsVIII) résulte donc aussi de l'oxydation de certains atomes d'osmium dans le réseau cristallin de  $Ba_3OsO_6$ . Le passage à la valence VIII de ces atomes est le plus convaincant car le seul sel de baryum heptavalent connu,  $Ba_5(OsO_6)_2$ , est instable au-dessus de  $600^\circ C$  sous oxygène; il se décompose de la façon suivante:



Sous la même atmosphère, la dissociation en tétroxyde et oxyde de baryum de la phase  $xOsO_3,yOsO_4,3BaO$  intervient au-delà de  $800^\circ C$  mais avec une vitesse extrêmement faible.

## 2) Etude sous azote

Les deux premiers stades de l'évolution thermique de l'osménate de baryum monohydraté sont identiques à ceux de l'étude sous oxygène: la température de déshydratation apparaît cependant plus basse ( $325^\circ C$  au lieu de  $355$ ) et la vitesse de passage à la phase déficitaire en osmium  $BaOs_{1-x}O_{5-4x}$  plus lente (Fig 17, 2).

Une divergence est ensuite constatée: par maintien jusqu'à poids constant à  $750^\circ C$ , un produit noir de rapport Ba/Os proche de 2 est isolé en D'. Le dépouillement du spectre obtenu par examen radiocristallographique figure dans le tableau VI.

4θ	I	4θ	I	4θ	I
28,60	f	79,75	f	115,10	tf
30,85	f	81,45	mf	116,00	mf
39,25	tf	82,40	mf	119,00	f
42,20	f	84,85	f	121,00	tf
48,40	tf	86,15	F	124,50	mf
50,15	tf	87,85	f	126,75	tf
50,95	mf	93,45	F	127,75	mf
52,50	tf	95,05	f	129,00	tf
56,05	TF	98,95	mf	130,30	F
57,80	TF	103,05	tf	134,00	tf
59,90	F	103,95	tf	134,80	tf
61,30	tf	104,85	mF	137,20	tf
62,45	TF	106,15	mf	138,00	tf
65,80	F	107,40	mF	141,00	tf
67,70	mF	108,35	mf	142,55	f
69,00	tf	109,70	mF	143,75	tf
70,00	tf	111,15	mF	145,50	f
74,20	f	113,25	mF	146,85	f
74,90	tf	114,40	mf	147,85	f

TABLEAU VI

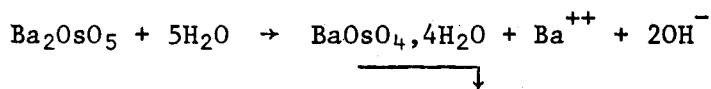
Diagramme de diffraction X de  $Ba_2OsO_5$  ( $OsO_3, 2BaO$ )

L'hydrolyse de ce composé n'entraîne aucune coloration de la solution; la formation d'osmiate de baryum vert est observée. Après séparation, les ions  $OH^-$  et  $Ba^{++}$  sont caractérisés dans le filtrat.

L'analyse donne les résultats:

Os VI (précipité)	Os VIII (solution)	Ba <sup>++</sup> (solution)	$\frac{\text{Ba total}}{\text{Os VI total}}$
$0,36 \cdot 10^{-3}$ mole	0	$0,34 \cdot 10^{-3}$ mole	1,95

Le produit obtenu est donc un osmiate de baryum basique de formule  $\text{Ba}_2\text{OsO}_5$ , qui s'hydrolyse suivant la réaction:



Analyse de  $\text{Ba}_2\text{OsO}_5$

	Ba	Os	Ba/Os
Calc. %	50,41	34,90	2
Tr. %	49,95	35,97	1,92

L'existence de  $\text{Ba}_2\text{OsO}_5$  est signalée par STEPHAN qui le prépare par chauffage de  $\text{BaOsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  amorphe et de BaO sous azote (11). Malgré une légère oxydation de l'osmiate de départ (par les traces d'oxygène) se traduisant par un dégagement de tétroxyde, le composé ainsi isolé accuse un défaut en baryum par rapport à la composition théorique. STEPHAN suppose que la combinaison contient encore de l'eau et qu'elle correspond à un sel de formule  $\text{Ba}_2\text{H}_2\text{OsO}_6$ , par analogie avec le tellurate  $\text{Ba}_2\text{H}_2\text{TeO}_6$  obtenu par hydrolyse de  $\text{Ba}_3\text{TeO}_6$ . Il note cependant que cette hypothèse est en contradiction avec le fait que  $\text{Ba}_2\text{OsO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{MoO}_5$  et  $\text{Ba}_2\text{WO}_5$  sont isomorphes.

L'obtention de  $\text{Ba}_2\text{OsO}_5$  à partir d'un osménate de baryum anhydre exclut définitivement cette possibilité.

A 700°C, l'oxydation sous oxygène conduit au composé  $(x\text{OsO}_3, y\text{OsO}_4, 3\text{BaO})$ , suivant la réaction:



## CONCLUSION

Seul le sel de baryum  $\text{BaOsO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , de couleur rouge, correspondant à la deuxième fonction acide, a pu être isolé par action de la baryte sur l'acide osménique (pH 12 - 13). Impur par suite de la coprécipitation d'autres sels basiques, il ne s'hydrolyse pas en diosménate dérivé de l'ion  $\text{H}_3\text{OsO}_6^-$ . La solution en équilibre avec la phase solide prend un pH nettement basique.

Le départ de l'eau de cristallisation s'opère en une seule étape à 60°C. Le dégagement simultané de tétroxyde adsorbé sous forme ionisée rend impossible la détermination exacte du degré d'hydratation.

L'absence de la vibration de déformation angulaire de l'eau dans le spectre infra-rouge du sel déshydraté de couleur noire montre l'existence de groupements hydroxyles constitutifs de l'anion  $\text{OsO}_4(\text{OH})_2^{2-}$ . Cette hypothèse est confirmée par la température élevée de formation de l'osménate anhydre par destruction de la structure anionique.

$\text{BaOsO}_4(\text{OH})_2$  cristallise dans le système cubique simple.

La décomposition thermique de  $\text{BaOsO}_5$  débute par l'apparition d'une phase non stoechiométrique  $\text{BaOs}_{1-x}\text{O}_{5-4x}$  dont le domaine d'existence s'étend de part et d'autre de la composition  $\text{Ba/Os} = 1,50$ . Ce composé se réhydrate en osménates de rapport  $\text{Os/Ba}$  inférieur à 1, en étroite dépendance avec la basicité du milieu dans lequel il est mis en suspension. L'obtention directe en solution de ces sels basiques est empêchée par l'impossibilité d'augmenter suffisamment la concentration des solutions de baryte ( $\text{ps} = 1,8$ ).

Sous azote, l'évolution de la phase déficitaire en osmium se poursuit par une réduction en osmiate basique:  $\text{BaOsO}_4, \text{BaO}$ .

Par contre, la valence VIII est maintenue sous oxygène pour des rapports  $\text{Ba/Os}$  voisins de 2,2. A 800°C, l'étape finale conduit à une combinaison dans laquelle l'osmium se trouve sous deux états d'oxydation différents: VI et VIII. Le faible pourcentage en osmium octavalent interdit toute formulation précise; seul le rapport baryum - osmium total, égal à 3, est évalué avec certitude.





## CHAPITRE IV

- EFFET REDUCTEUR DES IONS  $\text{OH}^-$  SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES D'OSMIUM VIII
- MISE EN EVIDENCE DE LA VALENCE VII DE L'OSMIUM PAR REDUCTION DE SOLUTIONS BASIQUES D'OSMIUM VIII
- APPLICATIONS A LA CHIMIE ANALYTIQUE DE L'OSMIUM

La valence VII de l'osmium est encore peu connue. La préparation par voie sèche de sels dans lesquels ce métal se trouve au degré d'oxydation VII est relativement récente. Citons:

- $\text{Li}_5\text{OsO}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{OsO}_6$ ,  $\text{K}_3\text{OsO}_5$ ,  $\text{Na}_3\text{OsO}_5$ ,  $\text{Ba}_5(\text{OsO}_6)_2$ , (10), (18), (19)
- $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  (20)
- $\text{OsOF}_5$  (21)

En milieu aqueux, la valence VII est envisagée pour la première fois par CROWELL et KIRSCHMAN qui ont étudié la réaction entre l'acide bromhydrique et le tétroxyde dans des conditions variées (22).

Le tétroxyde catalyse l'action de l'acide arsénieux sur les sels cériques. HABIG, PARDUE, WORTHINGTON (23) proposent ce mécanisme: l'acide arsénieux réduit le tétroxyde en osmium tétravalent réoxydé ensuite en quatre étapes successives par le cérium IV.

A notre connaissance, ce sont les deux seuls travaux où le degré d'oxydation VII est supposé exister en solution.

Au cours de la détermination des constantes d'acidité de l'acide osménique (chapitre II de ce travail) il a été remarqué qu'une concentration élevée en ions  $\text{OH}^-$  modifiait les caractéristiques des courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Nous allons montrer que le phénomène s'explique par l'action réductrice des ions  $\text{OH}^-$  et la formation d'osmium heptavalent. Le processus est très sensible à l'alcalinité du milieu dont l'influence s'exerce sur la répartition entre les différentes formes ionisées de l'acide osménique. En conséquence, la réduction du tétroxyde a été suivie à différents pH par spectrophotométrie, potentiométrie et polarographie. Les résultats s'interpréteront de la manière suivante: seule la réduction de la forme la plus dissociée  $\text{OsO}_6^{4-}$  fait intervenir l'osmium à la valence VII; pour les autres ions, la réduction  $\text{Os}_{\text{VIII}}/\text{Os}_{\text{VI}}$  s'effectue sans étape intermédiaire visible.

## A - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Le spectre d'absorption des solutions de tétroxyde de pH supérieur à 14 présente, après un certain laps de temps, une atténuation du maximum situé à 260 nm et un déplacement plus ou moins grand du second maximum de 325 nm vers 350 nm.

En milieu NaOH 9N, le spectre évolue rapidement: après la disparition des caractéristiques du spectre initial de l'osmium VIII, les courbes d'absorption en fonction du temps passent par un point isobestique à 259 nm. Le spectre final s'identifie à celui de l'osmiate.

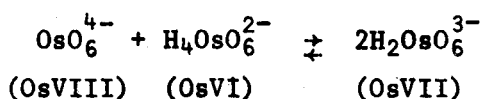
L'étude de la réduction du tétroxyde par le thiosulfate met en évidence les mêmes phénomènes (Fig. 21): l'évolution spontanée des solutions très basiques correspond donc à une réduction de l'osmium VIII par les ions  $\text{OH}^-$ .

L'effet réducteur n'est sensible qu'en milieu suffisamment alcalin: l'ion  $\text{OsO}_6^{4-}$  atteint alors une concentration notable par rapport aux autres formes ionisées de l'osmium VIII. En conséquence, il apparaît logique de penser que l'action réductrice des ions  $\text{OH}^-$  s'exerce seulement sur la forme la plus dissociée de l'acide osménique.

La variation non linéaire de la densité optique à une longueur d'onde donnée (Fig.22) montre que la réduction conduit d'abord à la valence VII.

La fraction d'osmium heptavalent présent dans la solution croît avec l'alcalinité, c'est-à-dire avec la concentration en  $\text{OsO}_6^{4-}$ . En effet, l'écart avec la courbe théorique relative à une formation quantitative d'osmium VII diminue lorsque la teneur en soude augmente (Fig.22). Ce fait suggère que le processus de réduction impliquant un saut de valence unitaire concerne uniquement l'ion  $\text{OsO}_6^{4-}$ , la réduction des formes plus acides se faisant, par contre, avec un saut de deux valences.

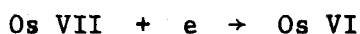
Une étude récente, mais avec une motivation différente de BEAUFILS, HELLIN et COUSSEMANT (24), postérieure à notre publication sur l'existence de l'osmium heptavalent (25), a déterminé la constante de l'équilibre ionique suivant:



## B - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

La réduction par le thiosulfate est étudiée à des concentrations de soude variées pour tenter de mettre en évidence un passage éventuel par le degré VII de l'osmium. De même que pour l'étude spectrophotométrique, les solutions réductrices utilisées possèdent une concentration en base identique à celle de la solution d'osmium VIII.

En milieu NaOH 0,5N et pour une concentration en tétr oxyde de  $10^{-3} \text{ M. l}^{-1}$ , un seul saut de potentiel est observé: il correspond à la réduction directe de l'osmium octavalent en osmium hexavalent (Fig.23, A). En milieu NaOH 6,5N, la présence de deux sauts de potentiel montre que la réduction s'opère en deux étapes (Fig.23, B):



En milieu basique 2N, le saut dû à la réduction Os VIII/Os VII apparaît déjà. Il s'affirme d'autant plus net que la concentration en soude et la concentration en osmium total sont plus élevées.

La réaction de réduction du tétr oxyde d'osmium par le thiosulfate en milieu basique est proposée par RYABCHIKOV pour doser potentiométriquement l'osmium (9):



Par suite des faits nouveaux obtenus, il nous a semblé nécessaire de préciser les conditions opératoires et, en particulier, de déterminer la concentration en soude la plus favorable à un dosage précis.

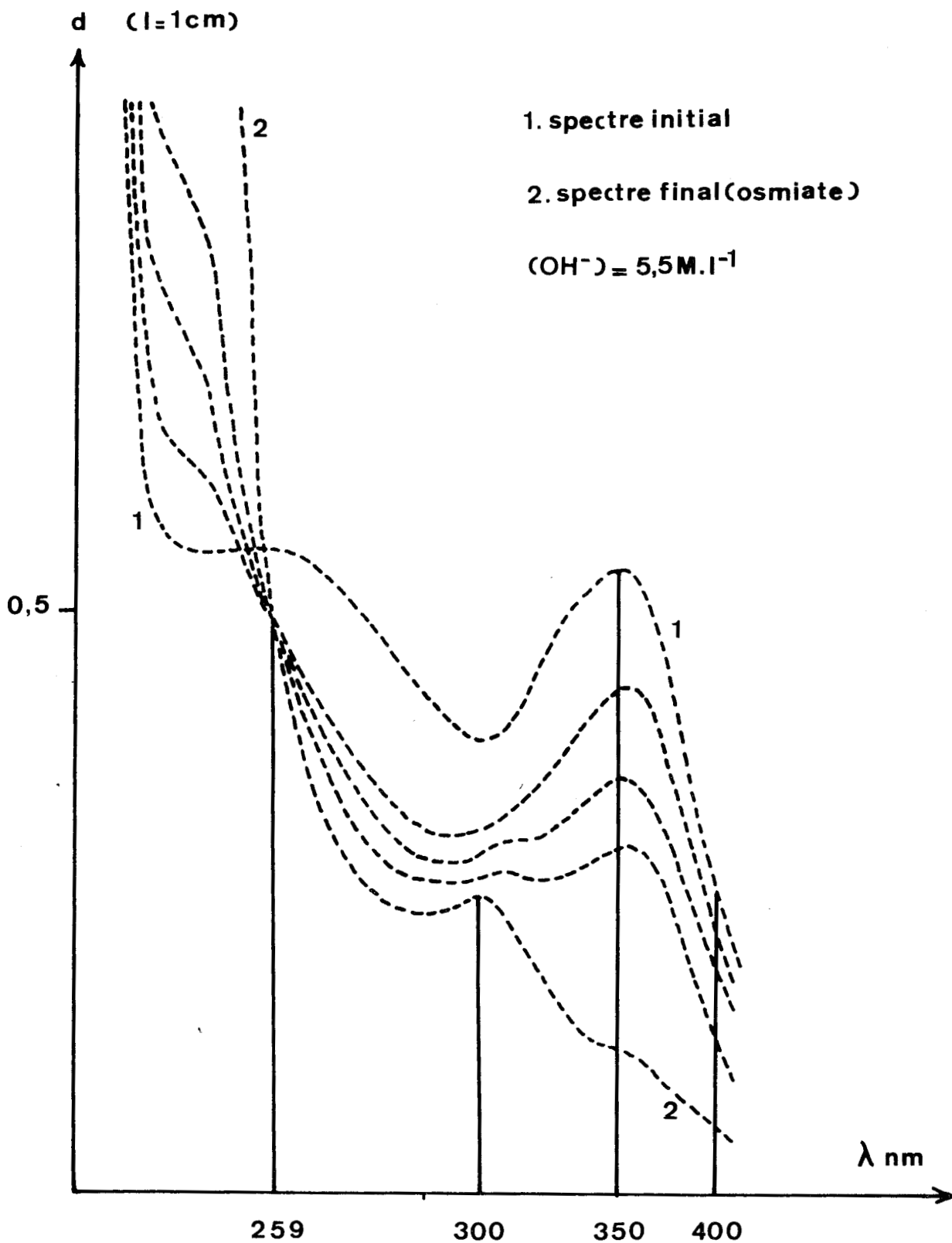


FIGURE 21

Réduction du tétr oxyde en milieu NaOH 5,5N par le thiosulfate



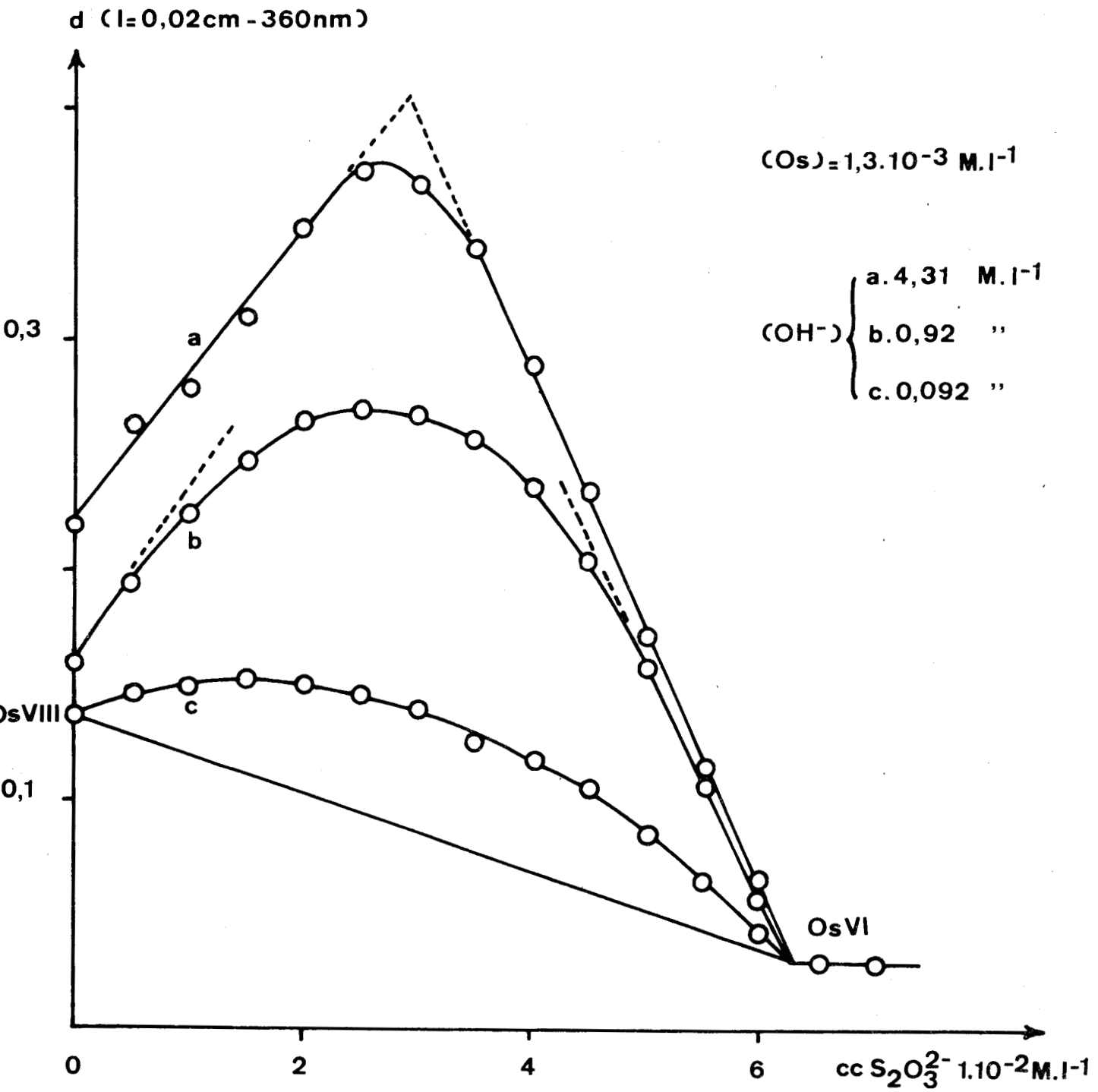


FIGURE 22

Réduction d'une solution basique de tétr oxyde par le thiosulfate.



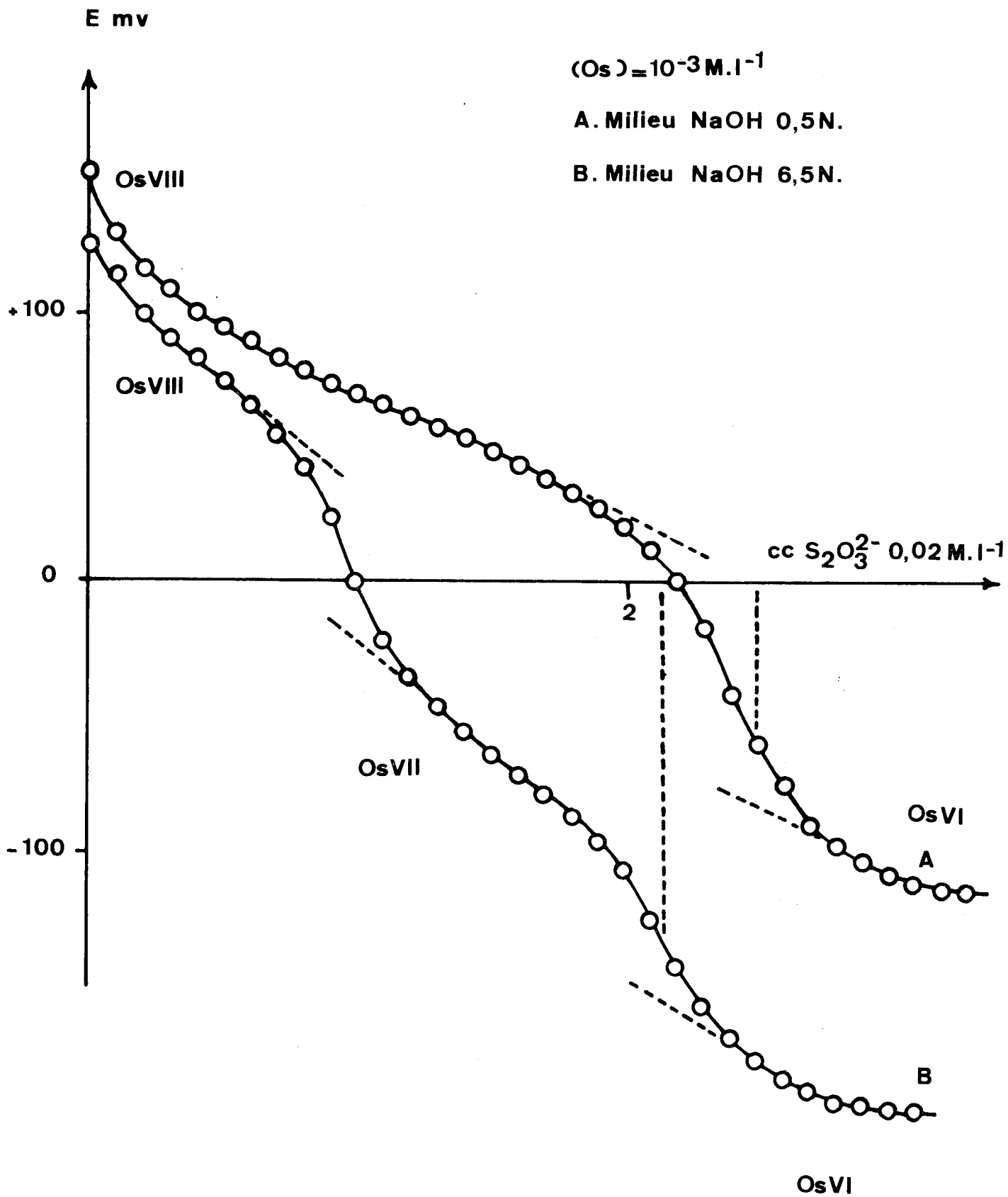


FIGURE 23



Le titrage en milieu basique de pH compris entre 12 et 13 se révèle le meilleur: le saut de potentiel est le plus net dans cette zone de pH. Le point d'équivalence s'évalue alors facilement sur la courbe expérimentale.

A des pH supérieurs, la pente de la courbe avant l'équivalence augmente par suite de la formation d'osmium heptavalent et l'interprétation se complique. L'influence réductrice des ions  $\text{OH}^-$  introduit, de plus, une erreur par défaut non négligeable en milieu très basique: la constatation en est faite sur la figure 23. L'utilisation d'un milieu faiblement alcalin et d'une solution d'osmium fraîchement préparée s'avère donc indispensable.

A pH voisin et inférieur à 11, l'hydrolyse de l'osmate contrarie la réaction de réduction.

Ces conditions restrictives font perdre beaucoup d'intérêt à la méthode de dosage.

En milieu acide sulfurique 3N, l'usage du système Os VIII/Os IV peut être envisagé pour doser potentiométriquement le tétr oxyde. Le thiosulfate s'oxyde alors quantitativement en tétrathionate. Nous avons vérifié expérimentalement que la quantité de thiosulfate utilisée est exactement huit fois supérieure à celle nécessaire pour le dosage en milieu basique.

### C - ETUDE POLAROGRAPHIQUE

En milieu NaOH 0,5N désoxygéné, la polarographie d'une solution d'osmium VIII avec une microélectrode de platine vibrante met en évidence deux paliers de diffusion distincts. D'après les conclusions émises par PERICHON, PALOUS et BUVET (8), ils correspondent aux réductions successives de l'osmium VIII en osmium VI, et de l'osmium VI en osmium IV.

La courbe intensité-potentiel tracée pour une solution de soude 5N contenant  $1,45 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$  de tétr oxyde présente, par contre, trois paliers de diffusion nets (Fig.24, a).

Par comparaison avec la courbe déterminée en milieu NaOH 0,5N (Fig.24, b)



nous identifierons les deux premières vagues obtenues en milieu NaOH 5N aux vagues de réduction de Os.VIII en Os.VII et de Os.VII en Os.VI. La hauteur du premier palier est inférieure à celle du second, la solution d'osmium VIII étant partiellement réduite par les ions  $\text{OH}^-$  du milieu.

Les potentiels de demi-vague relevés sur la courbe intensité-potential sont respectivement pour les réactions:



Notre étude polarographique laisse entrevoir la possibilité de suivre la réduction de l'osmium VIII par les ions  $\text{OH}^-$  au cours du temps, et par conséquent de déterminer la cinétique de la réaction, par ampérométrie à l'aide d'une microélectrode de platine tournante polarisée à  $-0,3 \text{ V}$ . par rapport à une électrode au calomel. A cette valeur du potentiel, l'intensité du courant électrique est proportionnelle à la concentration des espèces réductibles.

La méthode ampérométrique a été utilisée avec succès par BEAUFILS dans son étude de la réduction du tétr oxyde d'osmium par l'éthanol en solution aqueuse alcaline (24), (26).

Un exemple de courbes expérimentales de l'intensité  $i$  en fonction du temps, relatives à la réduction du tétr oxyde ( $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M.l}^{-1}$ ) dans un large intervalle d'alcalinité (1 à 9N en soude) est montré sur la figure 25. Si le taux de réduction de l'osmium est défini par:

$$\tau = \frac{i_0 - i}{i_0}$$

$i_0$  et  $i$  étant les intensités correspondant à la solution d'osmium entièrement à la valence VIII et à la solution partiellement réduite, les résultats mettent en relief les faits suivants (Tableau VII):

- Pour une concentration en osmium et un temps fixés, le taux de réduction croît avec l'alcalinité, c'est à dire avec la formation de l'ion  $\text{OsO}_6^{4-}$ . Cette constatation permet de supposer que la réduction par les ions  $\text{OH}^-$  affecte la forme la plus dissociée de l'acide osménique.

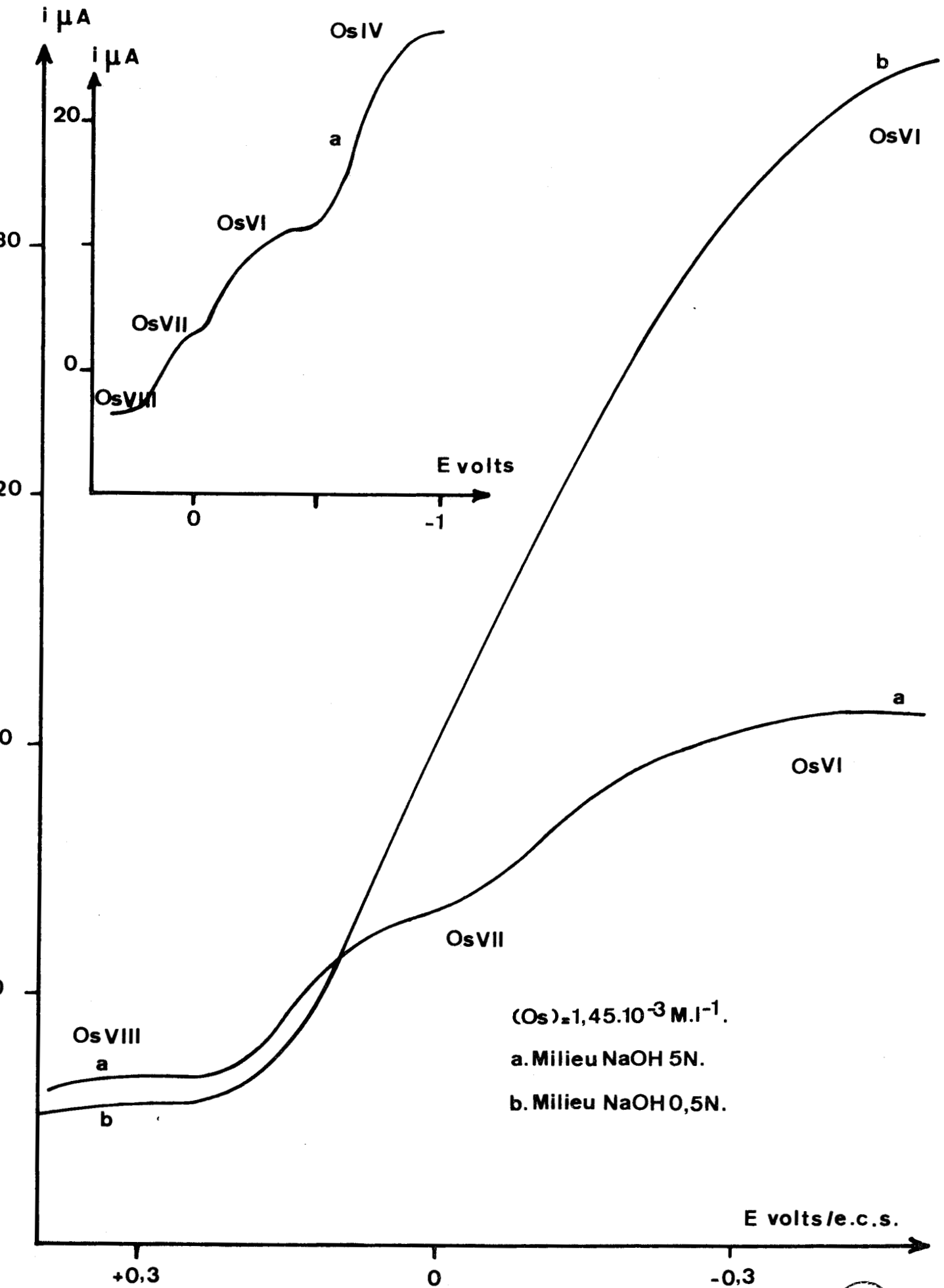


FIGURE 24 - Réduction du tétr oxyde à une microélectrode de platine vibrante



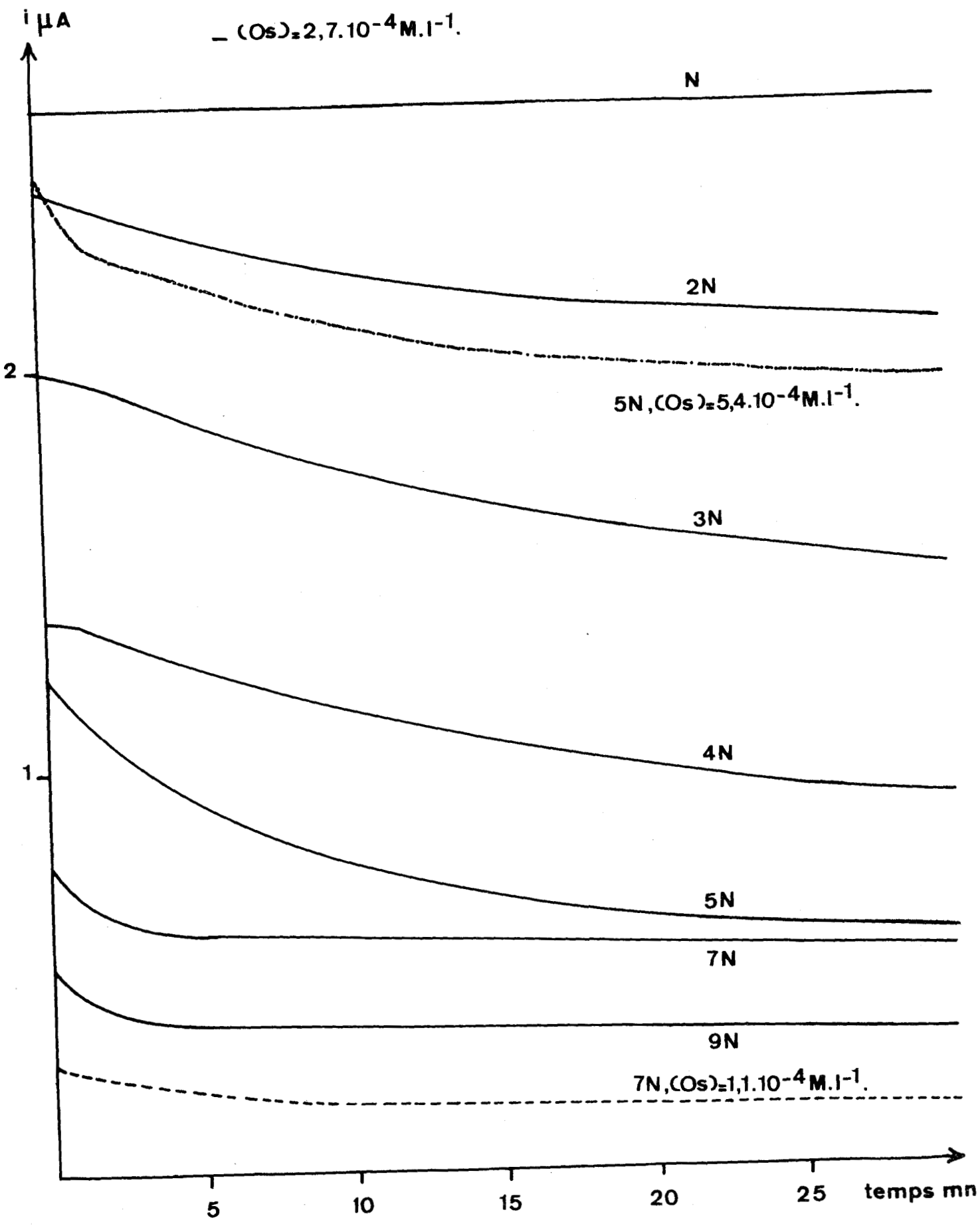


FIGURE 25



$ \text{Os}  \cdot \text{M. l}^{-1}$	Temps mn $ \text{OH}^-  \cdot \text{M. l}^{-1}$	5	10	15	• 20	25
$2,7 \cdot 10^{-4}$	1	0	0	0	0	0
	2	0,04	0,08	0,11	0,13	0,14
	3	0,06	0,15	0,17	0,20	0,24
	4	0,09	0,17	0,22	0,27	0,30
	5	0,27	0,38	0,46	0,50	0,52
	6	0,20	0,28	0,33	0,36	0,39
	7	0,19	0,21	0,22	0,23	0,24
	8	0,24	0,27	0,29	0,32	0,33
	9	0,27	0,29	0,32	0,33	0,35
$1,1 \cdot 10^{-4}$	4	0,06	0,11	0,16	0,20	0,24
	5	0,17	0,24	0,30	0,34	0,38
	6	0,33	0,39	0,44	0,48	0,51
	7	0,30	0,37	0,41	0,44	0,46
	8	0,26	0,34	0,37	0,40	0,42
	9	0,31	0,40	0,43	0,45	0,45
$0,5 \cdot 10^{-4}$	3	0,08	0,14	0,18	0,21	0,24
	4	0,20	0,27	0,33	0,36	0,39
	5	0,14	0,20	0,23	0,26	0,28
	6	0,23	0,32	0,37	0,40	0,43
	7	0,29	0,36	0,40	0,43	0,45
	8	0,28	0,34	0,38	0,41	0,43

TABLEAU VII

Variation du taux de réduction en fonction du temps pour une alcalinité et une concentration en osmium données.



- Pour une concentration en base et un temps donnés, le taux de réduction diminue avec la concentration totale en osmium.

- Un freinage important de la réaction, d'autant plus rapide que l'alcalinité est plus élevée, s'observe après un certain taux de réduction. La cause en est attribuée à l'osmium heptavalent formé.

Une interprétation cinétique cohérente s'avère impossible par suite de la non reproductibilité des résultats. L'évolution de deux solutions de même concentration en soude et en osmium total n'est jamais identique. Le cas extrême est présenté par l'apparente stabilité de certaines solutions durant un temps variable. A la lecture du tableau VII, des discontinuités anormales sont relevées dans la variation du taux de réduction en fonction de l'alcalinité et de la concentration en osmium. Il nous a donc semblé raisonnable de se limiter à cette étude qualitative et de ne pas chercher à proposer un mécanisme de réaction.

BARDIN et GONCHARENKO signalent l'effet réducteur des ions  $\text{OH}^-$  sur les solutions d'osmium VIII (27). Nous avons relaté l'existence de ce phénomène trois ans auparavant dans le Bulletin de la Société Chimique de France (24).

#### D - CONCLUSION

En milieu très basique, l'osmium heptavalent apparaît lors de la réduction du tétr oxyde par le thiosulfate ou les ions hydroxydes. Par suite de l'influence de la basicité du milieu sur les phénomènes observés, il est possible d'interpréter les résultats en considérant que la formation de l'osmium à la valence VII s'effectue uniquement à partir de la forme la plus dissociée de l'acide osménique  $\text{OsO}_6^{4-}$ .

L'effet réducteur des ions  $\text{OH}^-$  explique la possibilité de préparer les solutions d'osmiates par chauffage prolongé de l'osmium VIII en milieu sodique ou potassique, méthode proposée par CLAUS (28) et VAN DER WIEL (6).

Mais dans ces conditions, l'osmiate final est souvent souillé d'osmium heptavalent et un contrôle rigoureux de la présence de la totalité de l'osmium à l'état d'oxydation VI se révèle nécessaire. Le même processus réactionnel procure, par contre, un ruthénate très pur.



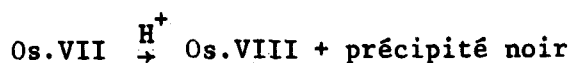
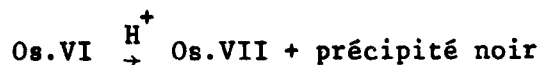
CHAPITRE V

ETUDE DE L'ACIDIFICATION DES SOLUTIONS D'OSMIATES



L'addition d'un acide à une solution violette d'osmate provoque l'apparition d'un précipité noir; simultanément la solution vire au rouge sombre, puis se décolore par suite de la formation du tétraoxyde.

L'ensemble des réactions peut s'écrire de façon schématique:



Nous sommes en présence de deux réactions consécutives de dismutation: cette étude spectrophotométrique, pHmétrique et conductimétrique a permis la détermination des coefficients de réaction et l'identification du précipité.

Une dismutation progressive des solutions d'osmiates en  $\text{OsO}_2$  et  $\text{OsO}_4$  est généralement admise dans toutes les publications. Cependant, aucune étude systématique n'a été entreprise et cette hypothèse repose uniquement sur le fait que l'odeur caractéristique du tétr oxyde se décèle nettement. L'absence d'analyse du précipité s'oppose à toute certitude quant à sa nature chimique.

Nous avons suivi les réactions par spectrophotométrie, pHmétrie et conductimétrie, en utilisant des solutions relativement concentrées qui présentent des avantages certains:

- L'acidification s'effectue avec des acides aisément dosables (de l'ordre de 0,1N): un bilan exact des ions  $\text{H}^+$  peut ainsi être dressé.

- Le degré d'avancement des réactions est déterminé par spectrophotométrie grâce à l'emploi d'une cellule de quartz de 0,2 mm d'épaisseur n'utilisant qu'une goutte de solution pour chaque mesure.

- L'hydrolyse lente par l'eau et l'acidification par le gaz carbonique atmosphérique sont négligeables.

Les résultats apparaissent indépendants de l'acide utilisé (perchlorique ou sulfurique).

Les solutions d'osmiates se préparent par dissolution d'osmiate de potassium dihydraté dans la soude normale (1 à  $4 \cdot 10^{-3}$  mole) et dilution au volume désiré. La dissolution en milieu neutre ou faiblement basique est à éviter: dans ces conditions, le changement d'état physique s'accompagne d'une hydrolyse partielle équivalente à un début d'acidification.

#### A - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Après chaque addition d'acide, une goutte de la solution est prélevée après décantation et son spectre tracé de 10 en 10 nm entre 220 et 360 nm. L'ensemble des courbes d'absorption est représenté sur la figure 26, compte tenu des corrections nécessitées par la dilution.

L'évolution des spectres révèle d'abord la destruction de l'osmiate

et la formation d'une seule autre espèce colorée en raison de l'existence d'un point isobestique à 251 nm. Celle-ci disparaît ensuite à son tour et le spectre final s'identifie à celui de l'osmium VIII en milieu aqueux. Dès le début de l'acidification, la solution préalablement filtrée puis alcalinisée oxyde le thiosulfate: l'attribution du degré d'oxydation VII à la forme intermédiaire semble donc logique. Il ne s'agit pas du composé heptavalent mis en évidence en milieu très basique (Chapitre IV).

Les densités optiques sont mesurées à 300, 325 et 340 nm en fonction de la quantité d'acide ajouté (Fig.27).

Le premier stade de l'acidification (A - B) consiste en la neutralisation de la soude en excès: la densité optique ne varie pas et le spectre reste identique à celui de l'osmate en milieu alcalin. A partir du point B, l'osmium VI se transforme en osmium VII jusqu'au point C et simultanément la quantité d'osmium en solution diminue par suite de la précipitation. De C à D, l'osmium VII se détruit à son tour avec formation d'acide osménique qui reste seul en solution à partir de D.

L'arrondi des courbes indique l'existence d'une certaine superposition des réactions: au cours de l'addition d'acide, des concentrations locales élevées déplacent fortement les réactions. Il s'ensuit que l'odeur du tétroxyde est sensible dès le point B. Un équilibre entre les formes VI, VII et VIII de l'osmium peut être aussi envisagé.

L'osmium mis en jeu au départ se trouve engagé d'une part dans les réactions d'ions et d'autre part dans le composé noir. Le bilan analytique de l'osmium en solution et précipité s'établit difficilement par suite des propriétés du solide: celui-ci est colloïdal lorsqu'il se forme dans un milieu exempt d'électrolytes. Un voile noir dû à une sursaturation locale s'observe alors à l'endroit où l'acide entre en contact avec la solution; il disparaît aussitôt par agitation. La fin de l'acidification s'accompagne d'un changement d'état physique: après le point D, il y a brusquement floculation de la solution colloïdale qui, de bleue, devient incolore. Lorsque le milieu est pauvre en électrolytes, la précipitation débute plus ou moins au-delà de B, selon la concentration.

En conséquence, l'étude des réactions doit se faire à force ionique élevée (milieu  $\text{NaClO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mais elle se heurte, dans ces conditions, à

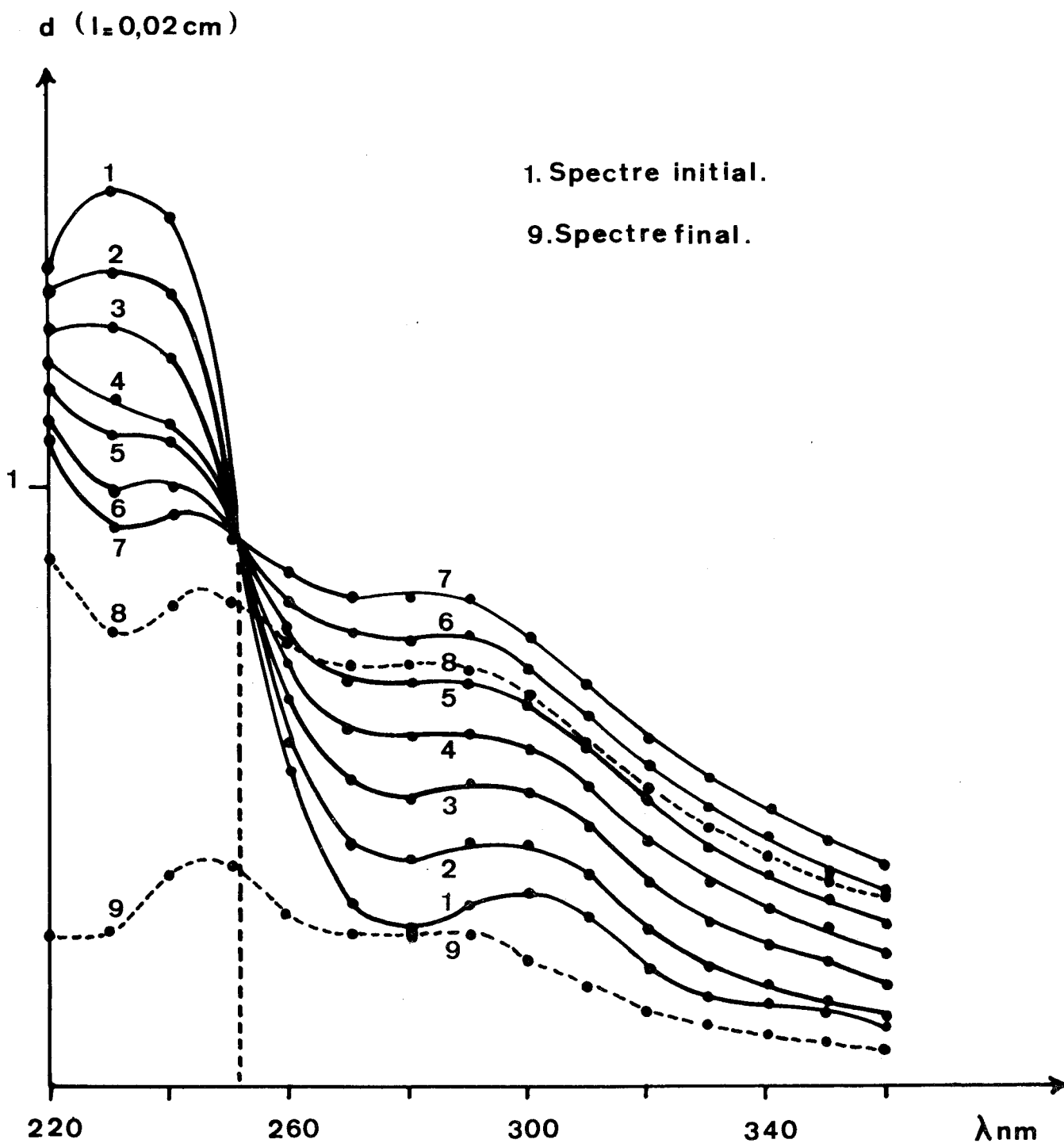


FIGURE 26

Evolution du spectre d'absorption au cours de l'acidification de  $1,03 \cdot 10^{-3}$  mole d'osmiate par l'acide perchlorique 0,106N en milieu  $\text{NaClO}_4$   $0,375 \text{ M} \cdot \ell^{-1}$



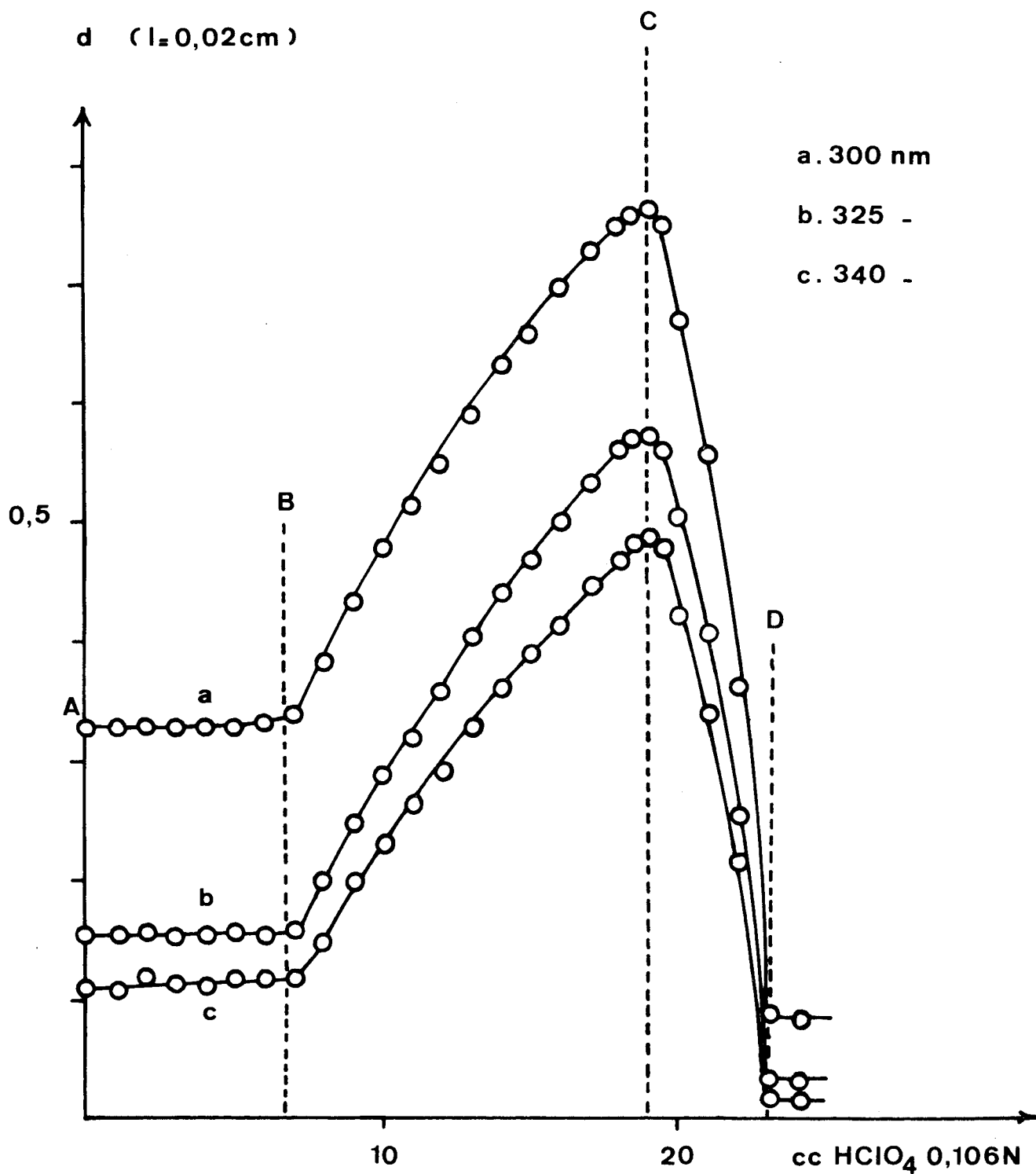


FIGURE 27

Variation de la densité optique au cours de l'acidification de  $1,03 \cdot 10^{-3}$  mole d'osmate en milieu  $\text{NaClO}_4$   $0,425 \text{ M} \cdot \ell^{-1}$

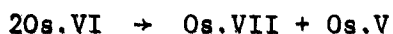
un nouvel inconvénient: le précipité adsorbe d'autant plus les formes ionisées de l'osmium que la concentration du sel de fond est plus grande. Ce phénomène est marqué par un changement de coloration du solide qui, de marron entre B et D, devient noir en D.

La figure 28 illustre le cas extrême où la densité optique observée à 300 nm décroît à partir du point B en raison de la fixation par le précipité d'une part importante des formes ioniques colorées, en particulier de l'osmium heptavalent. Au-delà du point D et en présence d'un excès d'acide, la densité optique s'élève lentement par suite de la diminution de l'adsorption en fonction du temps.

L'évaluation exacte de la répartition de l'osmium au cours de l'acidification s'affirme impossible, l'analyse se trouvant confrontée à deux exigences contradictoires: augmenter la force ionique pour favoriser la précipitation, la diminuer pour supprimer l'adsorption. La figure 27 réalise un compromis entre ces deux nécessités. Une adsorption non négligeable demeure cependant inévitable: si l'addition d'acide est arrêtée lorsque la solution devient incolore (en D), celle-ci reprend la teinte rouge violacée de l'osmium VII après une agitation de 24 heures; ce fait traduit le passage en milieu aqueux de l'ion adsorbé correspondant.

Il convient, par conséquent, de s'intéresser aux termes finaux des réactions. Les phénomènes observés présentent de grandes analogies avec l'acidification des solutions de ruthénates dont la dismutation fait intervenir le ruthénium heptavalent en solution et le ruthénium pentavalent à l'état solide (2). Par comparaison, nous supposons que:

- la dismutation fait apparaître l'osmium au degré d'oxydation V dans le précipité, ce qui implique que la moitié de l'osmium de départ se trouve à l'état d'oxydation VII en C (en solution ou partiellement adsorbé):



- Suivant C - D se produit une deuxième dismutation:



- En fin d'acidification, les 2/3 de l'osmium total ont précipité,

ce qui est en accord avec la réaction globale:



tandis que l'équation généralement admise à ce jour:



imposerait la présence sous forme solide de la moitié de l'osmium initial.

Les résultats des dosages de l'osmium en solution et précipité confirment la validité du schéma réactionnel proposé:

Os.VI mole	Os.VIII mole	Os.V mole	Os.V/Os.VI
$1,086 \cdot 10^{-3}$	Calculé: $0,362 \cdot 10^{-3}$ Analyse: $0,316 \cdot 10^{-3}$	Calculé: $0,724 \cdot 10^{-3}$ Analyse: $0,729 \cdot 10^{-3}$	Calculé: 0,666 Analyse: 0,671
$1,029 \cdot 10^{-3}$	Calculé: $0,343 \cdot 10^{-3}$ Analyse: $0,291 \cdot 10^{-3}$	Calculé: $0,686 \cdot 10^{-3}$ Analyse: $0,690 \cdot 10^{-3}$	Calculé: 0,666 Analyse: 0,670

Les analyses se font en deux étapes:

Un vieillissement de 48 heures du précipité diminue les risques d'adsorption. Il est ensuite filtré et lavé avec une solution de sulfate ou de perchlorate de sodium.

Le dosage de l'osmium en solution s'effectue sur le filtrat. Le tétr oxyde est réduit par le thiosulfate en milieu alcalin et l'osmiate obtenu déterminé par spectrophotométrie. Lors de la séparation du précipité, une volatilisation partielle inévitable de tétr oxyde se produit; en conséquence, son dosage est toujours par défaut.

Le solide non séché est attaqué sur le verre fritté par le persulfate en milieu basique à 40°C. Une quantité limitée de persulfate et un chauffage modéré évitent toute perte par volatilisation du tétr oxyde ainsi

1.  $2,13 \cdot 10^{-3}$  mole Os,  $(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,64 \text{ M.l}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,186N.

2.  $1,00 \cdot 10^{-3}$  mole Os,  $(\text{NaClO}_4) = 0,87 \text{ M.l}^{-1}$ ,  $\text{HClO}_4$  0,106N.

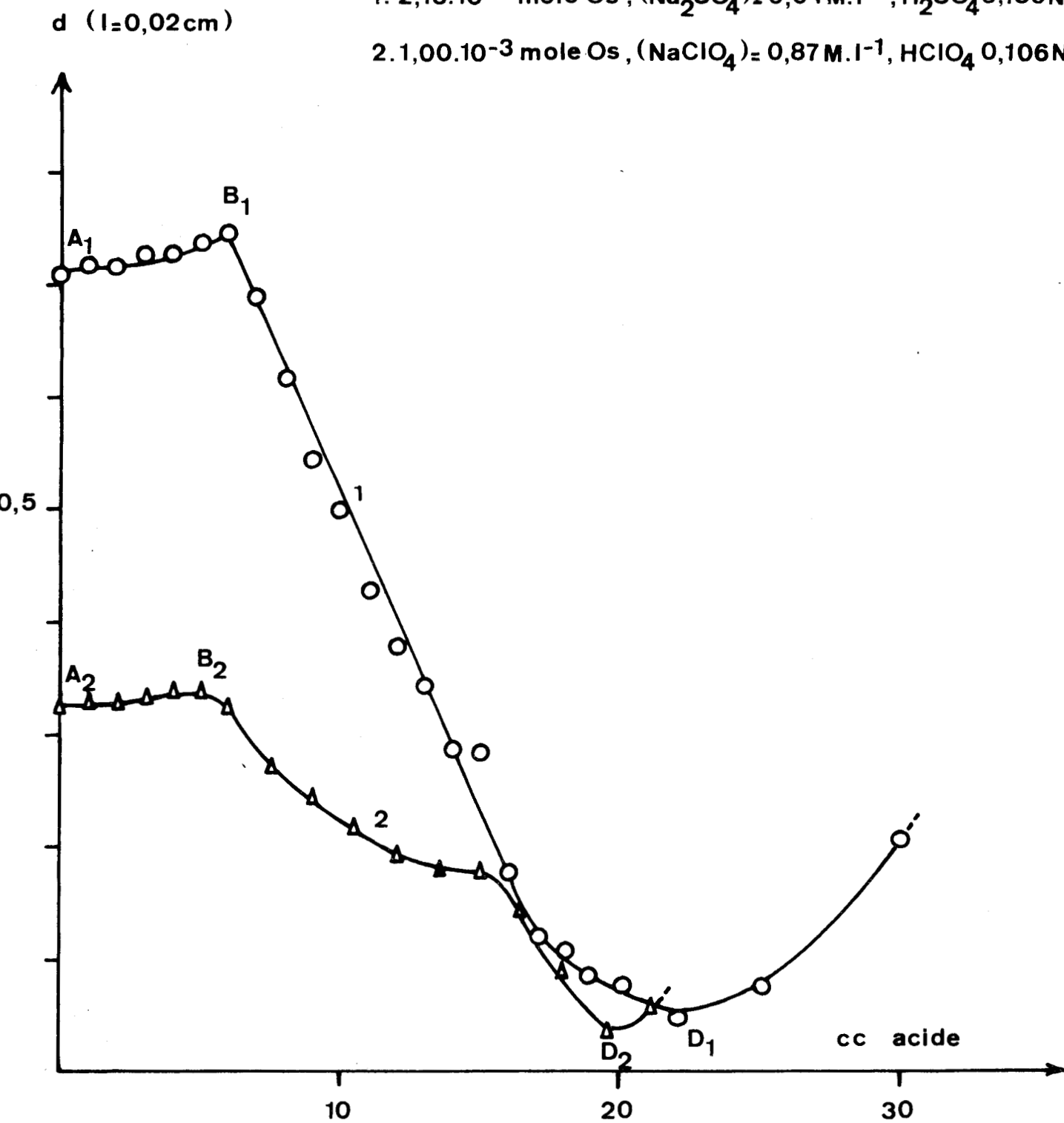


FIGURE 28

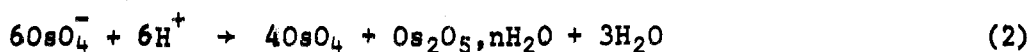
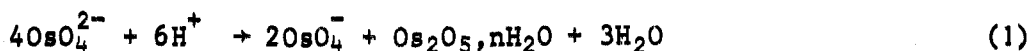
Variation de la densité optique à 300 nm au cours de l'acidification





formé. L'osmium est ensuite dosé sous forme d'osmiate.

En choisissant de représenter l'osmium VI et VII par les ions simples  $\text{OsO}_4^{2-}$  et  $\text{OsO}_4^-$ , en considérant en outre que l'osmium V est fort probablement un oxyde (ou un hydroxyde) hydraté  $\text{Os}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$  et que le tétr oxyde existe en milieu acide sous la forme  $\text{OsO}_4$ , les équilibres ioniques s'écrivent:



La réaction globale devient alors:



Toute autre hypothèse sur les charges réelles de l'osmium V, VI et VII se répercuterait sur les équations qui s'en déduisent; celles-ci sont indépendantes de la solvation des espèces chimiques.

Le bilan acide est établi dans le cas d'une adsorption minimisée (Fig.27):

Os.VI mole	$(\text{H}^+)_{\text{BC}}$ mole	$(\text{H}^+)_{\text{CD}}$ mole	$(\text{H}^+)_{\text{BD}}$ mole	$\frac{\Delta\text{H}^+}{\text{H}^+ \text{ total calculé}}$
$1,035 \cdot 10^{-3}$	Calc. $1,552 \cdot 10^{-3}$ Tr. $1,272 \cdot 10^{-3}$	Calc. $0,517 \cdot 10^{-3}$ Tr. $0,424 \cdot 10^{-3}$	Calc. $2,070 \cdot 10^{-3}$ Tr. $1,696 \cdot 10^{-3}$	18%

Un défaut en acide relativement prononcé se manifeste par rapport aux quantités théoriques calculées selon les équations (1), (2) et (3). Il est attribuable au fait que les formes adsorbées ne participent plus aux réactions. Tout se passe comme si elles étaient retranchées du milieu réactionnel. Dans cette optique, les valeurs trouvées permettent néanmoins de proposer raisonnablement ce mécanisme d'acidification bien que les conclusions émises ne puissent être définitives.

Les quantités d'acide ajoutées entre B et C et entre C et D sont reliées par le rapport:

$$\alpha = \frac{(H^+)_{BC}}{(H^+)_{CD}} = 3$$

Cette expérience correspond à un cas particulièrement favorable; en général,  $\alpha$  est supérieur à 3 (3,57 par exemple) mais sans que l'écart augmente (16%).

#### B - ETUDES PHMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE

Les réactions précédentes peuvent aussi être suivies par des méthodes électriques. Une difficulté se présente pour la mise en oeuvre de la conductimétrie. Cette technique nécessite l'emploi de forces ioniques très faibles. Il a fallu préparer une solution contenant un excès de soude limité et un minimum de sels étrangers dissous. Ceci est réalisé au détriment de la floculation du précipité d'osmium pentavalent.

La figure 29 représente les variations du pH (a) et de la conductivité (b) en fonction de l'addition d'acide. Ces courbes révèlent les mêmes points singuliers que les courbes spectrophotométriques. La neutralisation des ions hydroxydes libres n'est pas déterminable sur la courbe de pH: elle correspond à une variation très faible. Le point B n'apparaît pas non plus sur la courbe de conductimétrie, contrairement à la spectrophotométrie.

La transformation osmiate - perosmiate se fait avec une chute importante de pH: la fin de la réaction est nettement marquée vers pH 8; corrélativement, la conductance augmente à nouveau à partir de C.

La deuxième réaction se termine par un autre saut de pH (vers pH 4,75) et une augmentation brutale de la conductivité due à la présence d'acide libre (D).

Les courbes confirment l'existence de deux réactions successives de

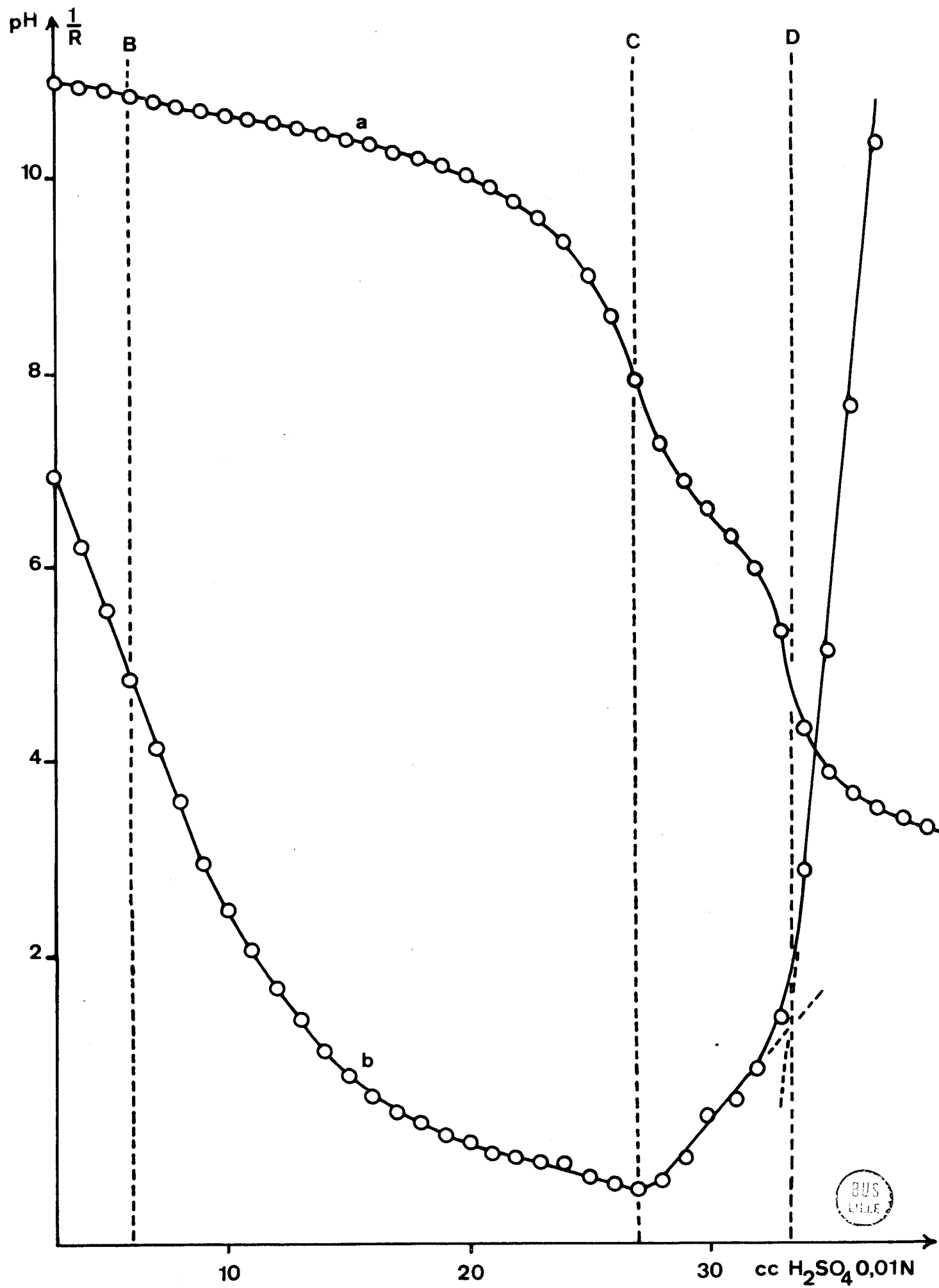


FIGURE 29 - Variation du pH (a) et de la conductivité (b) de la solution au cours de l'acidification

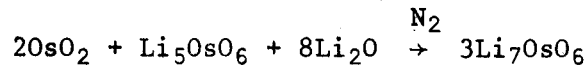
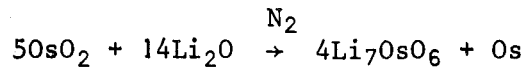
dismutation. La fin de ces réactions est mise en évidence de façon très nette.

C - L'HEMIPENTOXYDE D'OSMIUM

Les réactions d'acidification indiquent sans ambiguïté que le précipité contient l'osmium à la valence V.

Les combinaisons de l'osmium pentavalent connues à ce jour sont très rares. Des travaux récents signalent trois types de complexes:

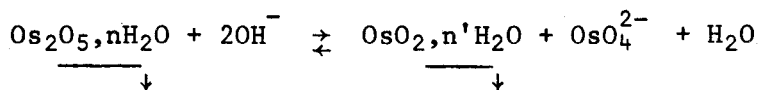
- $\text{MOsF}_6$  (M = K, Cs, Na, Ag) (29).
- des cations éthylène diamminés de l'osmium V (30), (31).
- $\text{Li}_7\text{OsO}_6$ , préparé selon deux modes distincts (11):



Etant donné le nombre restreint de ces combinaisons, le composé mis en évidence suscite un intérêt particulier. Compte-tenu des équilibres ioniques envisagés et du bilan acide établi, il semble être un oxyde hydraté de l'osmium pentavalent dont l'existence n'a pas été mentionnée jusqu'ici.

Sa propriété la plus remarquable est la dismutation en milieu basique: la solution de soude devient violette par formation d'osmiate, caractérisé par son spectre d'absorption; un précipité noir subsiste.

Cette dismutation a lieu selon la réaction probable:

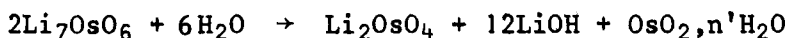


Ce mécanisme s'avère difficile à confirmer pour les raisons suivantes:

- le précipité d'osmium V n'est pas isolable; séché sous vide, il présente une forte odeur de téтроxyde.

- le précipité noir résiduel - supposé être le dioxyde d'osmium - se dissout lentement dans la soude. Le sel d'osmium IV ainsi formé est oxydable.

La dismutation en osmium hexavalent et tétravalent demeure cependant la plus vraisemblable. En effet,  $\text{Li}_7\text{OsO}_6$  s'hydrolyse selon une réaction de ce type:



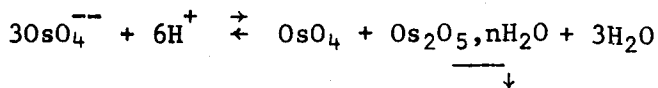
De plus, l'analogie avec les phénomènes présentés par le ruthénium reste ainsi préservée.

#### CONCLUSION

Les études spectrophotométrique, pHmétrique et conductimétrique de l'acidification des solutions d'osmiates permettent d'écrire deux réactions successives de dismutation faisant intervenir l'osmium heptavalent en solution et l'osmium pentavalent à l'état solide.

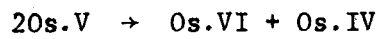


La réaction globale:



où l'osmium pentavalent figure sous forme d'oxyde hydraté, est la plus vraisemblable. Cependant l'existence de cet équilibre ionique n'a pas été démontrée d'une manière irréfutable en raison des propriétés colloïdales et adsorbantes du précipité.

La particularité essentielle du précipité d'osmium V est sa dismutation en milieu basique selon le schéma probable:



Les mécanismes d'acidification des solutions d'osmiates semblent donc analogues à ceux observés pour le ruthénium.



## CHAPITRE VI

ACTION DES CATIONS METALLIQUES SUR LES SOLUTIONS BASIQUES D'OSMIATES:

METHODES DE PREPARATION, FILIATION ET CONDITIONS D'EXISTENCE DES SELS.



En milieu basique, l'osmium VI existe sous forme d'osmiate, sel dérivant d'un acide osmique hypothétique considéré généralement comme un diacide  $H_2OsO_4$ . La densité optique d'une solution d'osmiate alcalin restant constante au-delà de pH 12, nous pouvons concevoir la présence en milieu suffisamment basique de la forme la plus dissociée  $OsO_4^{--}$ ,  $mH_2O$  et l'existence de sels neutres  $MOsO_4, nH_2O$  pour les cations divalents.

La précipitation directe de sels "acides" s'avère impossible car l'ion  $HOsO_4^-$ ,  $pH_2O$  est inconnu en solution aqueuse: l'acidification d'une solution d'osmiate provoque en effet une dismutation immédiate de l'osmium VI (chapitre V de ce travail). Ces composés seront préparés par hydrolyse ménagée des osmiates  $MOsO_4, nH_2O$ .

L'analyse chimique attribue aux sels isolés la formule globale  $xOsO_3, yMO, qH_2O$ . L'analyse thermogravimétrique associée à une étude infrarouge permettra de proposer une formule "développée", c'est à dire d'envisager la nature et les proportions des différentes formes de l'eau présente dans les sels.

Ce chapitre comprend trois parties:

I - Sels de rapport Osmium/métal égal à 1

II - Sels de rapport Osmium/métal supérieur à 1

III - Essai d'interprétation structurale des résultats obtenus.

I - SELS DE RAPPORT OSMIUM / METAL EGAL A 1

Les seules données bibliographiques récentes concernant les osmiates du type  $\text{MOsO}_4, n\text{H}_2\text{O}$  sont les travaux de SCHATZ sur les sels de baryum et de strontium (10). Après de vains efforts de préparation en milieu aqueux selon la méthode de FREMY (32), SCHATZ a isolé les osmiates tétrahydratés  $\text{BaOsO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SrOsO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  par voie indirecte: chauffage à  $300^\circ\text{C}$  sous azote de l'osmiate de potassium anhydre  $\text{K}_2\text{OsO}_4$  avec les oxydes de baryum et de strontium  $\text{BaO}$  et  $\text{SrO}$ , puis hydratation des produits réactionnels.

L'absence de toute étude systématique de l'action des cations métalliques sur les solutions alcalines d'osmiates nous a incité à mettre en évidence l'existence de certains sels, à vérifier leur degré d'hydratation, et par suite à expliquer la non existence des autres (ou l'impossibilité de les isoler suffisamment purs).

Un grand nombre de facteurs influence les réactions observées et en particulier:

- le pH de précipitation des hydroxydes.
- la solubilité des osmiates susceptibles de se former.
- la possibilité de formation de sels basiques.

Suivant le mode de réaction, les cations étudiés se répartissent en trois catégories distinctes:

- les alcalino-terreux  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ : les osmiates de baryum, de strontium et de calcium sont nettement plus insolubles que les hydroxydes et peuvent donc précipiter sélectivement. Il est nécessaire de différencier l'action des trois cations.

- les ions  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ : l'osmiate et l'hydroxyde précipitent simultanément.

- l'ion  $\text{Pb}^{++}$  se distingue des cations précédents par la formation de sels basiques.

Les solutions d'osmiates sont préparées par dissolution d'osmiate de potassium dihydraté dans la soude normale ( $1.10^{-3}$  mole) pour éviter l'hydrolyse et dilution au volume désiré.

Les ions métalliques sont introduits sous forme de solution décimolaire de nitrate ou de sulfate et la réaction est suivie par spectrophotométrie, après décantation, avec des cellules de faible trajet optique.

#### A - ACTION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX $Ba^{++}$ , $Sr^{++}$ , $Ca^{++}$

De nombreux complexes de l'osmium VI dérivent de l'ion  $[OsO_4]^{2-}$  et se représentent par les formules générales:

-  $[OsO_3X_2]^{2-}$  : un atome d'oxygène est remplacé par deux radicaux négatifs monovalents ( $2Cl^-$ ,  $2Br^-$ ,  $2NO_2^-$ ) ou par un radical divalent ( $C_2O_4^{2-}$ ).

-  $[OsO_2X_4]^{2-}$  : un deuxième atome d'oxygène subit la même substitution par  $2Cl^-$ ,  $2Br^-$ ,  $2OH^-$ ,  $2NO_2^-$ ,  $2CN^-$  ou  $C_2O_4^{2-}$ .

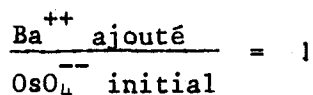
Tous les osmiates alcalino-terreux isolés seront identifiés comme des hydroxo - sels possédant l'un ou l'autre de ces anions complexes ( $X = OH$ ).

Afin d'éviter au maximum la carbonatation des précipités, les solutions et les lavages ultérieurs des osmiates sont réalisés avec de l'eau bouillie exempte de gaz dissous. Pour la même raison, le séchage s'effectue sous vide à la température ordinaire.

##### 1 - Osmiates de baryum

##### - Caractérisation des différents hydrates

Lors de l'addition de nitrate de baryum à une solution d'osmiate alcalin, les densités optiques décroissent régulièrement (Fig. 30); le spectre d'absorption reste celui de l'osmiate. Simultanément apparaît un précipité marron. La réaction est totale pour le rapport:



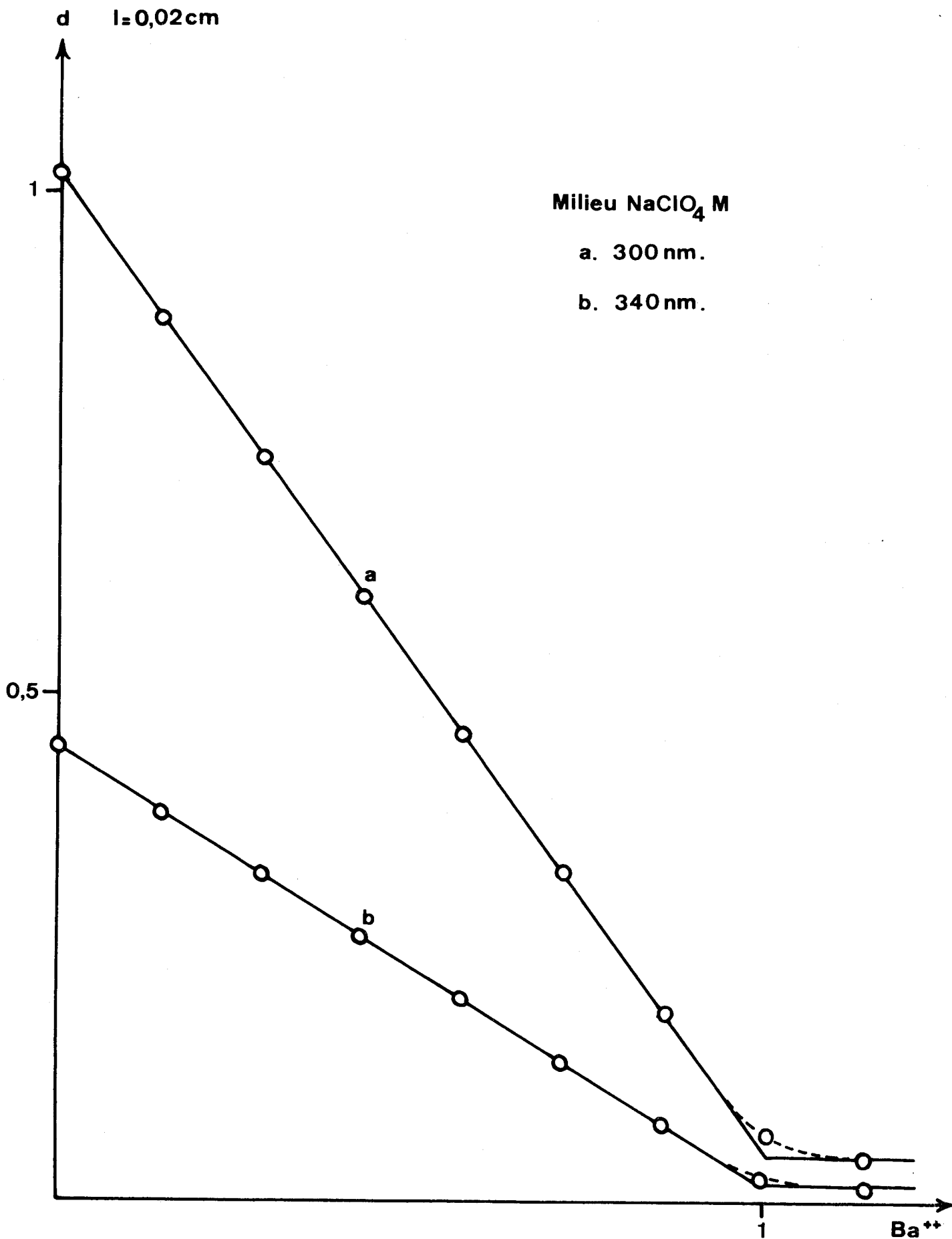
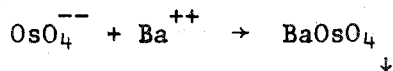


FIGURE 30



Addition de nitrate de baryum à la solution d'osmiate

Il s'agit de la réaction simple:



La preuve de l'existence de l'osmiate de baryum insoluble est ainsi faite.

La composition du précipité marron, amorphe aux rayons X, est celle d'un dihydrate non encore identifié à ce jour.

Analyse BaOsO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O

	Os	Ba
Calculé %	44,48	32,12
Trouvé %	44,36	32,28

Ce composé évolue spontanément in situ, le plus souvent très rapidement ce qui rend sa séparation délicate, en un produit cristallisé vert dont les raies de diffraction aux rayons X sont portées dans le tableau VIII. L'analyse chimique lui attribue la composition d'un osmiate de baryum tétrahydraté qui semble identique à celui signalé par SCHATZ.

Analyse BaOsO<sub>4</sub>,4H<sub>2</sub>O

	Os	Ba
Calculé %	41,03	29,62
Trouvé %	40,86	29,53

Stable en suspension dans l'eau à 0°C, le tétrahydrate se transforme peu à peu à température ambiante en un précipité jaune caractérisé par son spectre de rayons X (Tableau IX). La lenteur de cette réaction (24 à 48h.) explique que ce composé n'ait pu être mis en évidence dans les conditions opératoires employées par SCHATZ (agitation durant deux heures du mélange BaOsO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>O).

L'analyse montre qu'il s'agit d'un osmiate de baryum à une molécule d'eau:

Analyse BaOsO<sub>4</sub>,1H<sub>2</sub>O

	Os	Ba
Calculé %	46,44	33,53
Trouvé %	45,88	33,68

4θ	I	4θ	I	4θ	I
23,55	f	50,10	mf	67,95	mF
29,10	mf	51,40	f	69,00	tf
31,00	mf	51,95	F	69,45	f
35,10	mf	56,95	f	69,95	mF
36,05	TF	58,55	F	70,50	tf
36,70	TF	58,95	mF	71,00	mf
40,70	f	61,85	F	71,70	tf
45,55	f	62,50	mf	72,15	tf
46,55	mF	63,60	tf	73,05	mF
47,35	f	63,85	mf	74,25	mF
47,85	F	64,65	f	75,35	f
48,85	tf				

TABLEAU VIII

Diagramme de diffraction X de l'osmiate de baryum tétrahydraté

Sa formation constitue une étape irréversible: il n'est pas réhydratable en tétrahydrate même par maintien prolongé de plusieurs mois en suspension à 0°C.

La solubilité de l'osmiate de baryum monohydraté est évaluée par déplacement à l'aide d'une solution de sulfate.

Posons:

$$|\text{OsO}_4^{--}| |\text{Ba}^{++}| = s$$

$$|\text{SO}_4^{--}| |\text{Ba}^{++}| = s_0$$

$$|\text{Ba}^{++}| = \frac{s}{|\text{OsO}_4^{--}|} = \frac{s_0}{|\text{SO}_4^{--}|}$$

Désignons par:

$n_s(x)$  le nombre de moles en solution de la forme x

4θ	I	4θ	I	4θ	I
17,50	f	62,50	tf	77,60	F
26,50	mf	62,85	mf	78,35	f
34,95	mf	64,25	tf	78,85	f
36,25	F	65,80	tf	80,10	f
39,50	tf	66,60	tf	80,95	mf
39,95	TF	67,75	F	81,95	F
49,20	TF	68,70	tf	83,60	f
51,90	TF	70,10	tf	86,15	f
52,65	mf	70,80	mf	86,75	f
53,35	mf	72,00	mf	87,85	f
53,95	mf	73,40	F	88,50	f
56,55	f	74,80	tf	88,95	mf
60,50	tf	75,80	F	89,40	F
61,00	F				

TABLEAU IX

Diagramme de diffraction X de l'osmate de baryum monohydraté

$n_p(x)$  le nombre de moles de x précipité

$n_t(x)$  le nombre total de moles de x

$$n_t(x) = n_s(x) + n_p(x)$$

Par suite:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{|\text{OsO}_4^{--}|}{|\text{SO}_4^{--}|} = \frac{n_s(\text{OsO}_4^{--})}{n_s(\text{SO}_4^{--})}$$

D'autre part:

$$n_t(\text{Ba}^{++}) = n_p(\text{BaSO}_4) + n_p(\text{BaOsO}_4) + n_s(\text{Ba}^{++})$$

$n_s(\text{Ba}^{++})$  est négligeable si les produits de solubilité sont très faibles.

$$n_p(\text{BaOsO}_4) = n_t(\text{OsO}_4^{--}) - n_s(\text{OsO}_4^{--})$$

$$n_p(\text{BaSO}_4) = n_t(\text{Ba}^{++}) - n_p(\text{BaOsO}_4)$$

$$n_p(\text{BaSO}_4) = n_t(\text{Ba}^{++}) - |n_t(\text{OsO}_4^{--}) - n_s(\text{OsO}_4^{--})|$$

$$n_s(\text{SO}_4^{--}) = n_t(\text{SO}_4^{--}) - n_p(\text{BaSO}_4)$$

$$= n_t(\text{SO}_4^{--}) - n_t(\text{Ba}^{++}) + n_t(\text{OsO}_4^{--}) - n_s(\text{OsO}_4^{--})$$

$$= n_s(\text{OsO}_4^{--}) \frac{s_0}{s}$$

d'où

$$n_s(\text{OsO}_4^{--}) \left(1 + \frac{s_0}{s}\right) = n_t(\text{SO}_4^{--}) - n_t(\text{Ba}^{++}) + n_t(\text{OsO}_4^{--})$$

L'expérience est menée comme suit:

Une quantité quelconque d'osmiate de baryum monohydraté est mise en suspension dans la soude N. Une solution de sulfate de potassium de concentration connue est ajoutée progressivement. Un dosage spectrophotométrique permet de suivre la quantité d'osmiate libérée en solution à l'équilibre. La densité optique de la solution n'évolue plus après une agitation de 24 h.

Les termes  $n_t(\text{Ba}^{++})$  et  $n_t(\text{OsO}_4^{--})$  sont constants et égaux; en conséquence, l'équation précédente s'exprime:

$$n_s(\text{OsO}_4^{--}) = n_t(\text{SO}_4^{--}) \frac{s}{s_0 + s}$$

En portant sur un graphique la quantité d'osmiate en solution en fonction de la quantité de sulfate ajoutée, nous devons obtenir une droite de pente  $\frac{s}{s_0 + s}$  passant par l'origine. C'est effectivement ce qui a été trouvé (Fig. 31).

$$s = 5,3 s_0$$

$$s = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ à } 22^\circ\text{C}$$



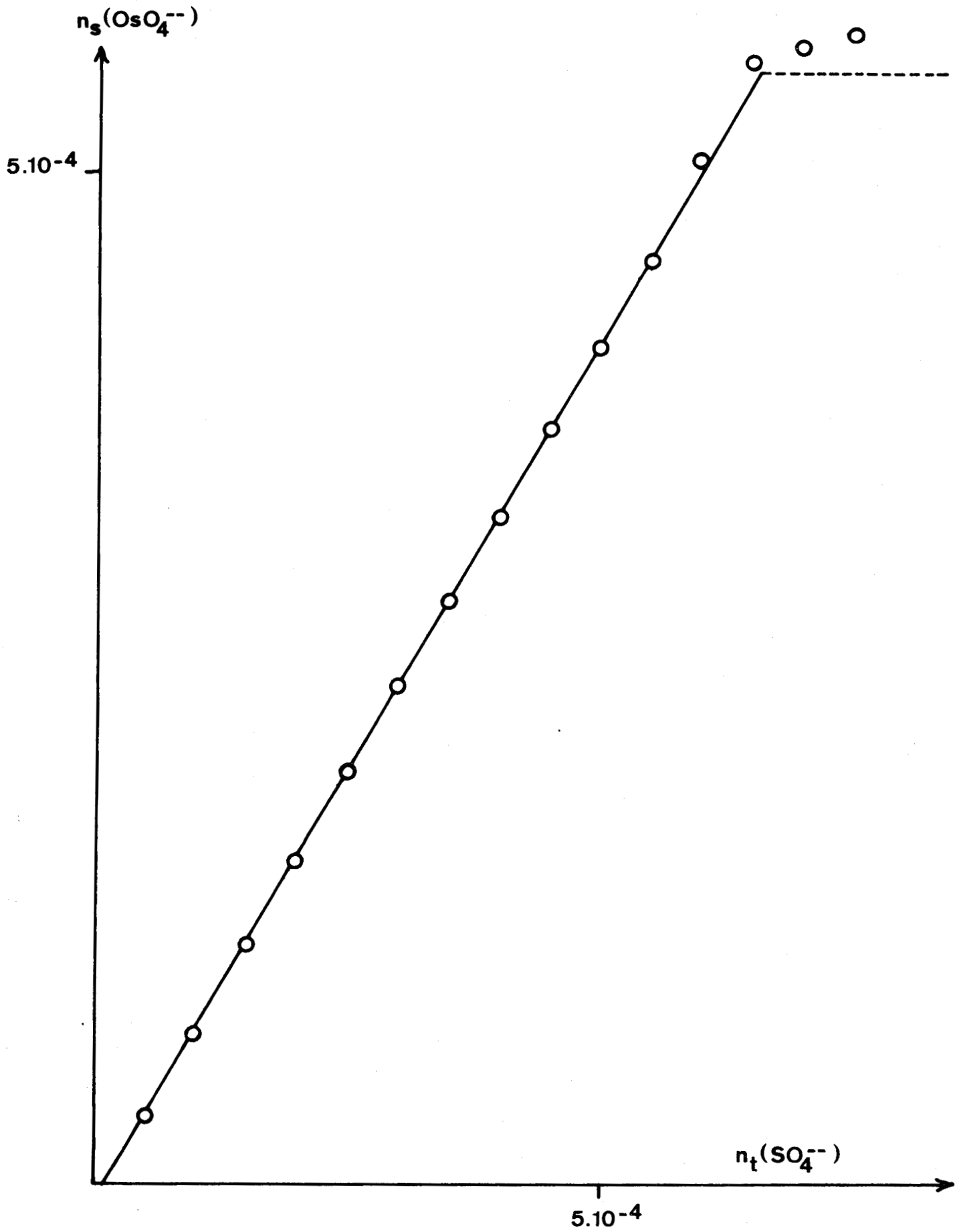


FIGURE 31



Déplacement de l'osmiate de baryum par le sulfate de potassium

En fin de réaction, une légère oxydation de l'osmiate est observable; elle est due à la difficulté de maintenir la solution parfaitement désaérée jusqu'à la fin de la manipulation qui dure environ 15 jours.

Cette méthode a été utilisée par NOWOGROCKI pour la détermination des produits de solubilité des ruthénates de baryum et de strontium (3).

- Evolution thermique

- Sous azote désoxygéné

La déshydratation du monohydrate en sel anhydre noir débute à 160°C et s'achève à 220°C. Le diagramme de rayons X, très flou, témoigne d'une mauvaise cristallisation de cette phase (Tableau X)

4θ	I	4θ	I	4θ	I
26,10	mf	54,95	mF	81,80	f
30,50	mf	57,50	mF	106,25	f
39,00	TF	61,15	F	108,00	f
39,90	TF	62,80	tf	110,55	f
48,00	tf	65,90	tf	113,60	f
51,25	mF	68,65	mf	120,00	f
52,65	mF	78,85	F		

TABLEAU X

Diagramme de diffraction X de l'osmiate de baryum anhydre BaOsO<sub>4</sub>

Analyse BaOsO<sub>4</sub>

	Os	Ba
Calculé %	48,57	35,07
Trouvé %	48,30	35,14

BaOsO<sub>4</sub> est réhydratable en BaOsO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O à 0°C.

Le dihydrate manifeste dès 50°C une perte d'eau qui conduit à un monohydrate noir amorphe (Fig. 32, a).

Le même composé est obtenu à partir du tétrahydrate par perte de trois molécules d'eau (Fig. 33, a): la température de début de déshydratation est supérieure à celle du dihydrate; l'évolution thermique s'effectue apparemment en une seule étape, sans formation d'une phase intermédiaire amorphe, comme l'atteste la courbe d'analyse thermique différentielle caractérisée par un seul pic endothermique (Fig. 33, b). Des prélèvements examinés par analyse radiocristallographique à différents degrés de déshydratation confirment la présence du tétrahydrate jusqu'en fin de réaction.

Analyse BaOsO<sub>4</sub>, 1H<sub>2</sub>O amorphe

		Os	Ba
	Calculé %	46,44	33,53
- obtenu par déshydratation du dihydrate	Trouvé %	46,65	33,71
- obtenu par déshydratation du tétrahydrate	Trouvé %	46,70	33,88

Perte de masse

	Calculée %	Trouvée %
BaOsO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	4,21	4,20
BaOsO <sub>4</sub> , 4H <sub>2</sub> O	11,65	11,51

Mis en suspension dans l'eau légèrement basique à 0°C, le monohydrate amorphe se transforme à nouveau en tétrahydrate.

L'analyse thermogravimétrique donne une première indication sur les différentes formes de l'eau présente dans les osmiates de baryum à 2 et 4 H<sub>2</sub>O.

Les pertes enregistrées au-dessous de 120°C correspondent en général à de l'eau de cristallisation. La molécule d'eau du monohydrate apparaît plus fortement liée que les autres.

- Sous oxygène

Les osmiates de baryum sont oxydés en osménate anhydre BaOsO<sub>5</sub> vers 280°C. Dès 100°C, se manifeste un dégagement de tétroxyde, dont l'importance croît avec la température: les sels d'osmium VIII obtenus à température plus

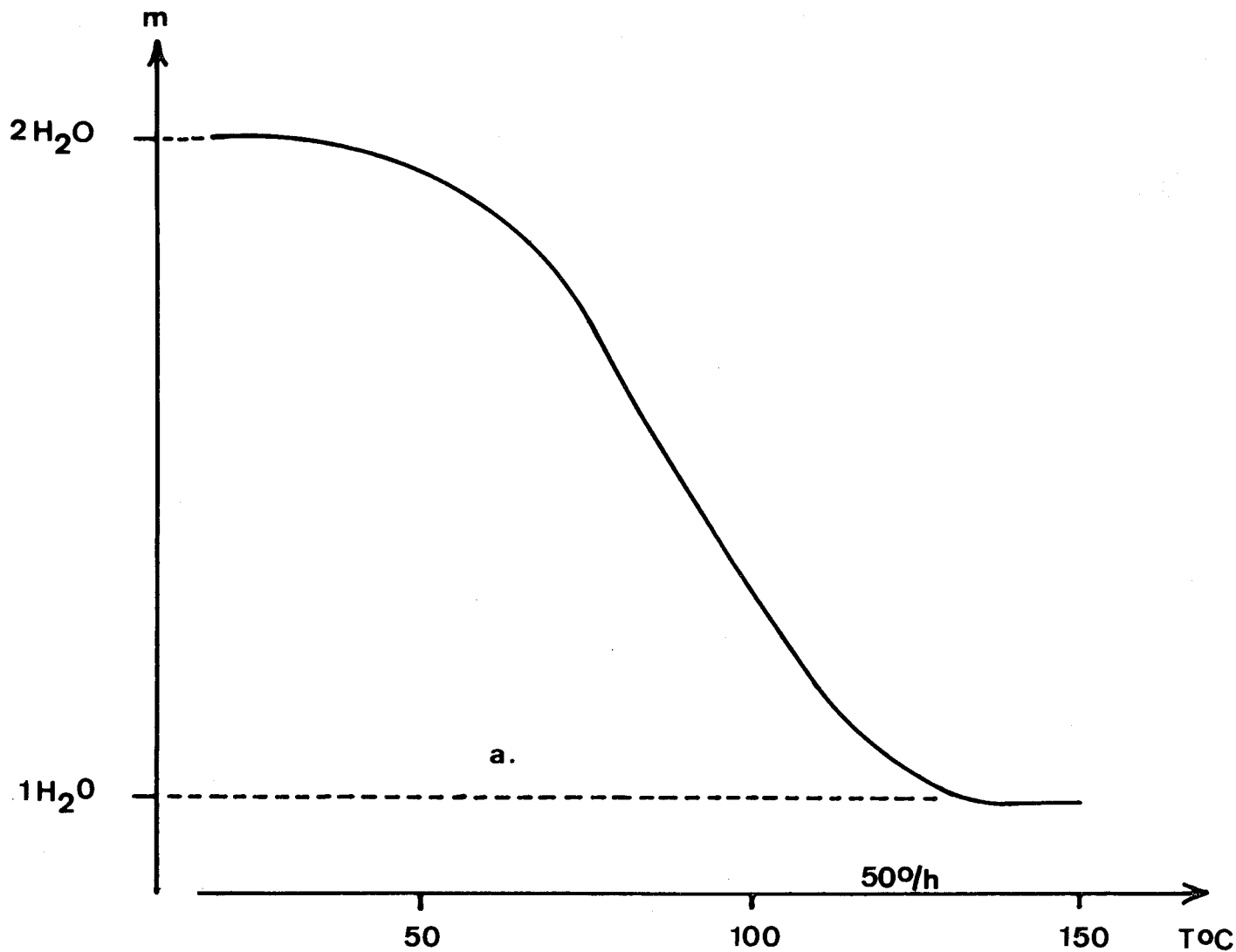


FIGURE 32 a - Déshydratation sous  $N_2$  de l'osmiate de baryum dihydraté amorphe

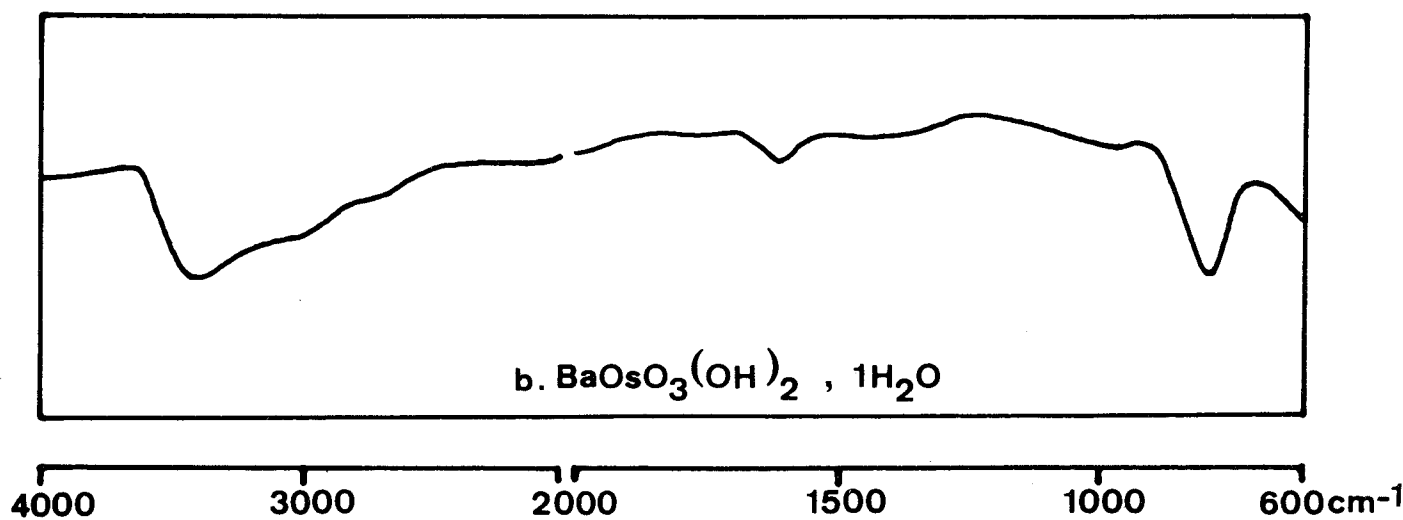


FIGURE 32 b



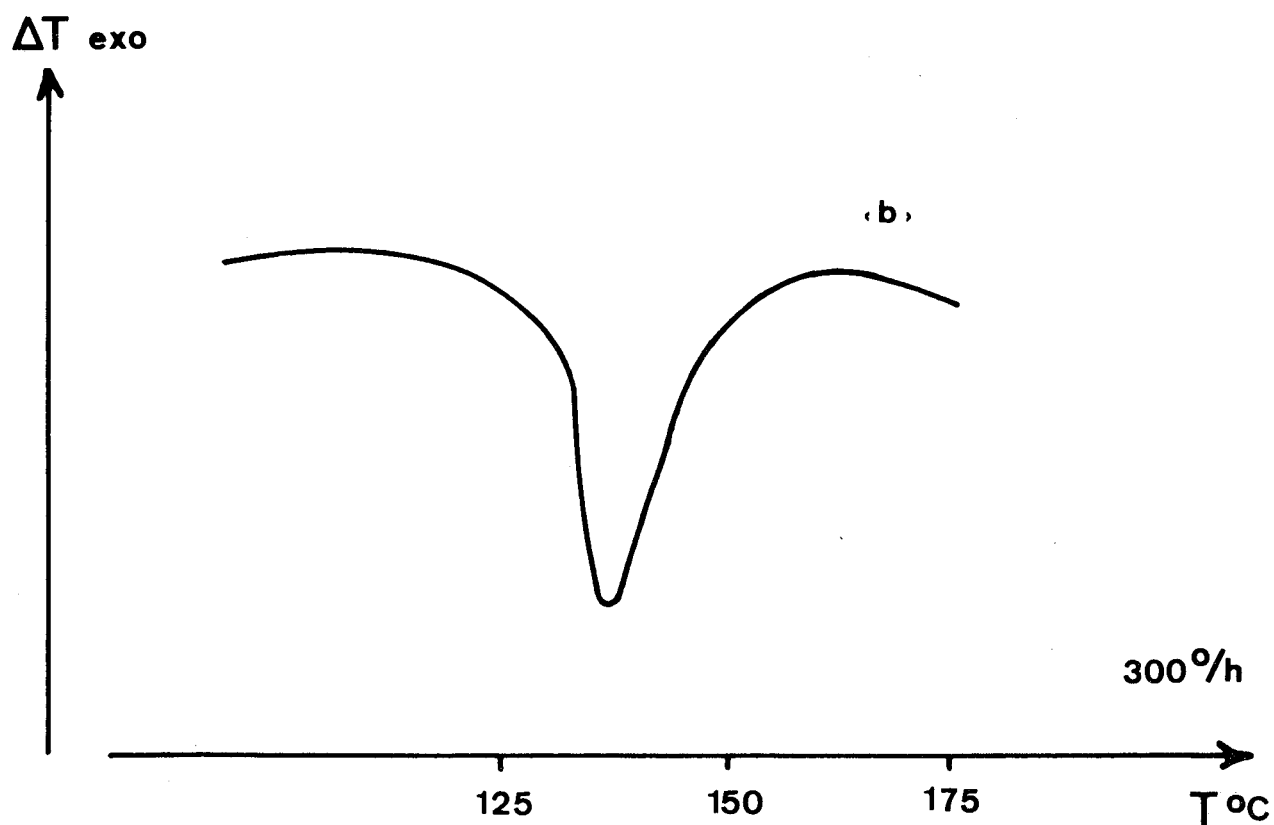
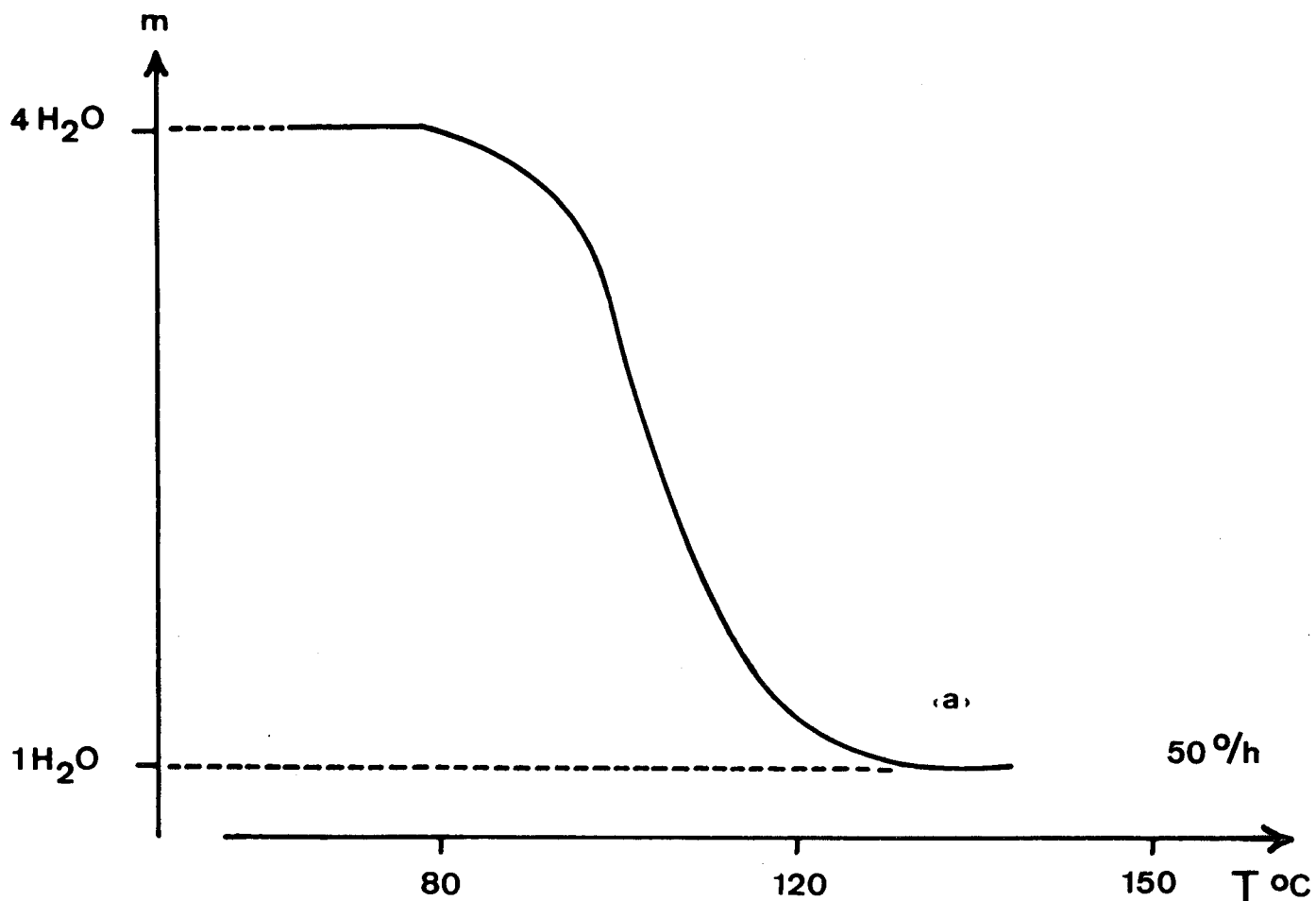


FIGURE 33



Evolution thermique de l'osmate de baryum tétrahydraté sous azote

élevée sont souillés d'oxyde de baryum qui se carbonate à l'air. Un tel mode de préparation est donc à exclure.

Une faible teneur en oxygène de l'azote produit des effets identiques lors de la déshydratation des osmiates. Bien que l'oxydation sous forme de tétr oxyde volatil soit très lente, elle perturbe les courbes thermogravimétriques et en fausse les résultats en raison de la masse moléculaire élevée de l'osmium comparée à celle d'une molécule d'eau. Une purification soignée de l'azote utilisé minimise cette oxydation: la détermination du degré d'hydratation du sel et l'analyse du produit issu de la déshydratation ne se trouvent pas compromis.

D'une manière générale, l'oxydation avec libération de tétr oxyde affecte tous les sels d'osmium VI à partir de leur température de déshydratation.

#### - Etude Infrarouge

Les spectres infrarouges de sels à différents états d'hydratation permettent de préciser la nature de l'eau.

Les molécules d'eau dans les sels hydratés cristallisés présentent trois principaux domaines d'absorption dûs:

- 1°) aux vibrations de valence  $\nu_1$  et  $\nu_3$  dans la région 3700 - 3000  $\text{cm}^{-1}$
- 2°) à la vibration de déformation  $\nu_2$  dans la région 1700 - 1600  $\text{cm}^{-1}$
- 3°) aux vibrations de rotation gênée au-dessous de 800  $\text{cm}^{-1}$

L'utilisation de composés deutériés présente plusieurs avantages pour l'étude de ces différents domaines. D'une part, le déplacement important des bandes de vibration permet de reconnaître sans ambiguïté les bandes dûes aux molécules d'eau. D'autre part, les bandes de valence OD sont situées dans une région du spectre où les phénomènes de diffusion dûs aux particules solides sont beaucoup plus faibles que dans le domaine des bandes de valence OH. Enfin, lorsque le taux de deutériation est suffisamment élevé, les espèces moléculaires en présence sont principalement  $\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{HDO}$ ; les molécules d'eau existant en faible quantité, leurs vibrations ne peuvent donner lieu à des couplages, ce qui entraîne une simplification considérable du spectre.

La synthèse des sels deutériés est réalisée à partir de  $D_2O$ ,  $NaOD$ ,  $K_2OsO_4$  et  $Ba(NO_3)_2$ .

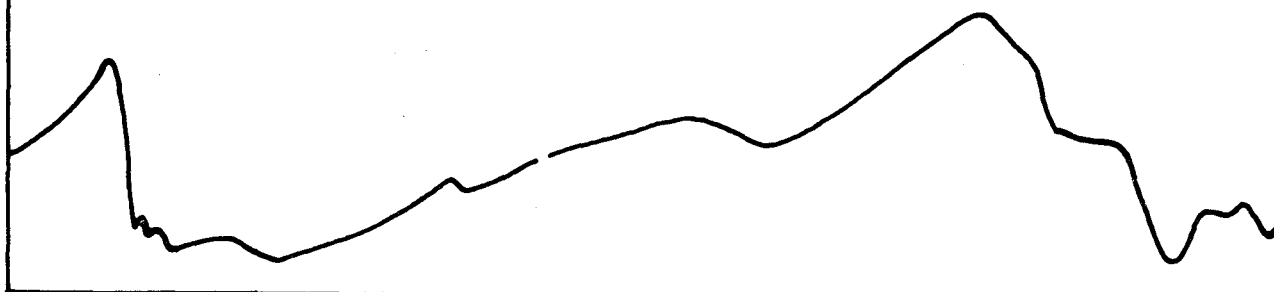
Aucune absorption dans la région des fréquences de déformation des molécules d'eau n'est observable pour le monohydrate cristallisé (Fig. 34, c): la totalité de l'eau de ce solide entre dans la constitution de l'anion sous forme de groupements hydroxyles OH. Le spectre I.R. se compose de deux bandes d'absorption intenses et fines à  $3460$  et  $3380\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux vibrations de valence des groupements OH, sans que l'on puisse préciser s'il s'agit des vibrations de deux groupements OH équivalents (en ce cas  $\nu_1$  et  $\nu_3$ ) ou non.

TARTE (33), SCARGILL (34), NAKAMOTO (35) ont montré que les hydroxosels présentent la bande due à la vibration de déformation  $\delta$  ( $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ M \quad H \end{array}$ ) dans le domaine  $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$ , mais aucune bande vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Or le spectre de l'osmiate de baryum monohydraté révèle trois bandes dans ce domaine, respectivement à  $1025$  (F),  $1120$  (mf) et  $1170$ (mf)  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes disparaissent dans le spectre du sel deutérié (Fig. 34, d) et viennent se superposer à la bande très intense située à  $800\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du sel léger; ceci permet de les attribuer à la vibration de déformation  $\delta$  ( $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ Os \quad H \end{array}$ ) et confirme l'existence de groupements OH constitutifs de l'anion. Les doublets apparus à  $2320$ ,  $2420$  ( $\nu_1$ ) et  $2520$ ,  $2560\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) laissent supposer que les deux groupements OH ne sont pas équivalents. Le doublet bien défini à  $2320$  et  $2420\text{ cm}^{-1}$  semble provenir du déplacement des deux épaulements observés à  $3100$  et  $3240\text{ cm}^{-1}$ . En conséquence, les bandes et les épaulements de la région  $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$  se sont déplacés par deutériation dans le rapport 1,35.

Le spectre du dihydrate amorphe possède les bandes d'absorption caractéristiques de l'eau de cristallisation: l'une large et forte avec maximum aux environs de  $3400\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations de valence OH symétrique ( $\nu_1$ ) et antisymétrique ( $\nu_3$ ), l'autre plus faible à  $1625\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la vibration de déformation  $\nu_2$  de l'angle  $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$  (Fig. 32, b). Ces bandes disparaissent dans le spectre du monohydrate amorphe: l'absorption est diffuse, seul subsiste le maximum d'absorption à  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge du tétrahydrate fait également apparaître les bandes d'absorption résultant des vibrations de l'eau de cristallisation (Fig. 34, a): les bandes de vibration de valence sont étalées entre  $3660$  et  $2200\text{ cm}^{-1}$ , avec des épaulements plus ou moins larges et intenses à  $3530$ ,  $3460$ ,

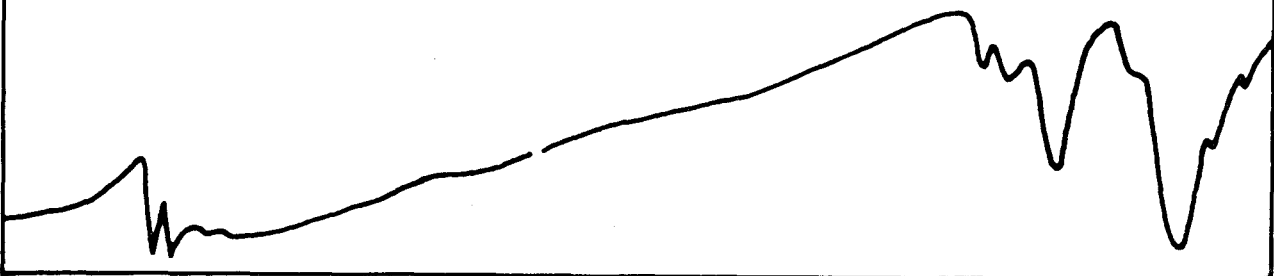
a.  $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



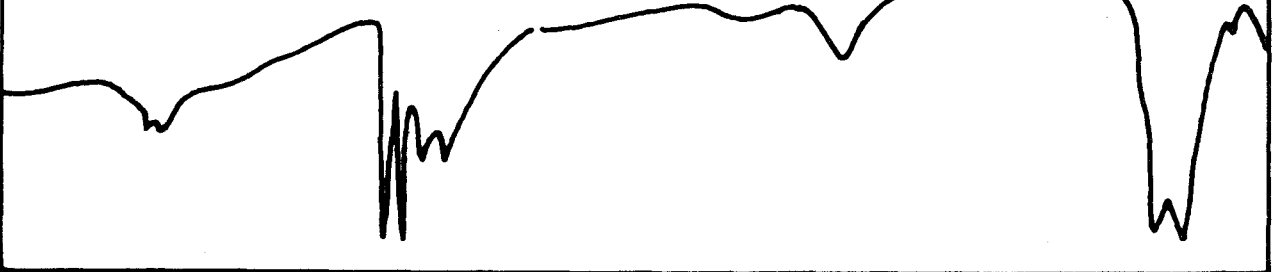
b.  $\text{BaOsO}_3(\text{OD})_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$



c.  $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2$



d.  $\text{BaOsO}_3(\text{OD})_2$



4000 3000 2000 1500 1000 600  $\text{cm}^{-1}$

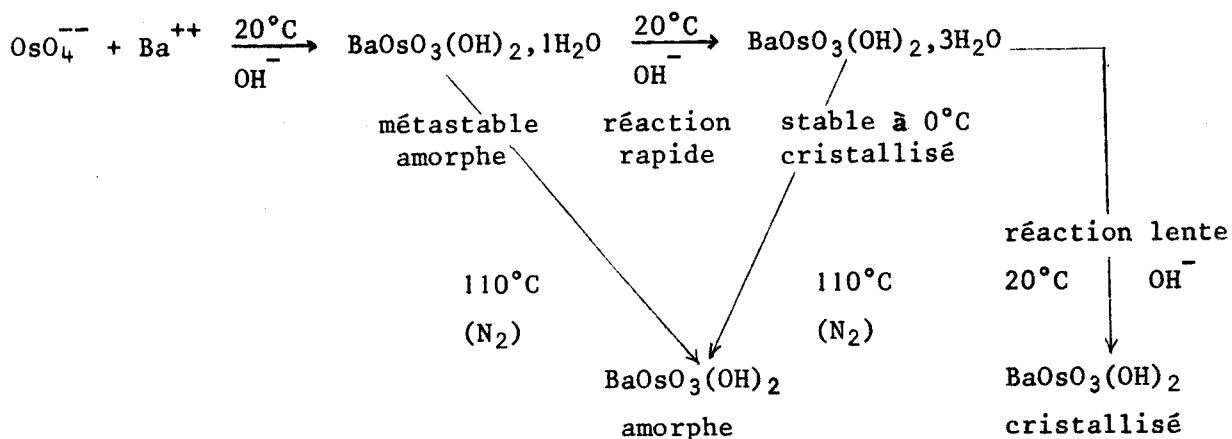


FIGURE 34



3380, 3000 et 2250  $\text{cm}^{-1}$ ; la bande caractéristique de la vibration de déformation angulaire est étendue mais faible, avec un maximum à 1580  $\text{cm}^{-1}$ . La deutériation (Fig.34, b) déplace ces bandes dans le rapport 1,35 (2600, 2560, 2500 et 1180  $\text{cm}^{-1}$ ). En outre, la large et importante bande d'absorption existant vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ , dans la région de déformation plane  $\delta$  ( $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \quad \text{H} \end{matrix}$ ) est très atténuée (deutériation non totale) et mieux définie à 1020  $\text{cm}^{-1}$  (absence de couplages) dans le spectre du sel deutérié où l'on note une nouvelle bande d'absorption à 750  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration de déformation  $\delta$  ( $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Os} \quad \text{D} \end{matrix}$ ). De ce fait, la présence simultanée d'eau de cristallisation et de groupements hydroxyles doit être envisagée dans l'osmiate de baryum tétrahydraté. Compte tenu des résultats de l'étude thermogravimétrique et de l'absence des bandes de vibration de l'eau dans le monohydrate amorphe, le tétrahydrate et par extension le dihydrate peuvent être considérés comme des dihydroxo-osmiates de baryum à 3 et 1 molécules d'eau.

En résumé, la filiation des osmiates de baryum se schématise de la manière suivante:



Il apparaît intéressant de souligner les possibilités analytiques de la spectrométrie infrarouge qui se révèle être une méthode de choix pour contrôler la pureté des osmiates alcalino-terreux isolés. La présence de carbonate est immédiatement décelable à partir d'une concentration de 1 à 2% (forte bande d'absorption entre 1400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration  $\nu_3$  de l'ion  $\text{CO}_3^{--}$  (35). Synthétisés en présence de NaOD, tous les sels deutériés manifestent une légère carbonatation.

2 - Osmiates de strontium

- Caractérisation des hydrates

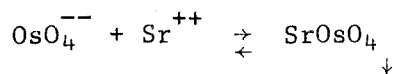
L'addition de nitrate de strontium à une solution d'osmiate provoque la précipitation d'un composé marron, amorphe aux rayons X et partiellement soluble. L'analyse lui attribue la composition d'un osmiate de strontium dihydraté:

Analyse SrOsO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O

	Os	Sr
Calculé %	50,34	23,19
Trouvé %	49,94	22,57

Si à la solution d'osmiate de concentration  $C_0$  est ajouté  $Sr^{++}$  à la concentration totale  $x C_0$ , la concentration fictive de la phase précipitée  $\epsilon C_0$  peut être considérée comme l'écart entre la concentration théorique pour une réaction nulle et la concentration réelle.

Nous sommes en présence de la réaction:



et des équations:

$$|OsO_4^{--}| |Sr^{++}| = s$$

$$|OsO_4^{--}| + \epsilon C_0 = C_0$$

$$|Sr^{++}| + \epsilon C_0 = x C_0$$

La résolution de ce système permet le calcul du produit de solubilité  $s$ .

$$\begin{aligned} C_0^2 (1 - \epsilon)(x - \epsilon) &= |OsO_4^{--}| \{ (x - 1)C_0 + |OsO_4^{--}| \} \\ &= |Sr^{++}| \{ (1 - x)C_0 + |Sr^{++}| \} = s \end{aligned}$$

Les variations de la concentration en osmiate au cours de la précipitation sont suivies par spectrophotométrie (Fig 35). Les densités optiques ont été légèrement corrigées en raison de la très faible absorption de l'ion  $\text{NO}_3^-$ .

La valeur moyenne du produit de solubilité est évaluée à  $0,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$  (18°C, en milieu NaOH 0,1N).

En suspension dans l'eau, le dihydrate évolue plus ou moins rapidement quelle que soit la température, en une poudre microcristalline rose caractérisée par son spectre de diffraction X (Tableau XI). C'est l'osmiate préparé par SCHATZ et sa composition est celle d'un tétrahydrate:

Analyse  $\text{SrOsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	Os	Sr
Calculé %	45,96	21,17
Trouvé %	45,62	21,10

4θ	I	4θ	I	4θ	I
19,25	F	48,40	mf	67,00	tf
29,00	f	51,65	TF	67,75	tf
31,15	F	52,55	TF	69,65	mF
31,70	TF	55,30	mF	70,30	mF
32,95	f	55,85	mF	71,00	f
34,70	TF	58,15	mF	71,75	mf
36,85	f	58,60	mf	72,45	f
38,00	TF	58,95	F	73,20	tf
38,35	F	61,50	f	73,90	tf
40,65	tf	62,70	mf	74,45	F
42,85	mf	63,75	mf	75,10	mf
43,70	mf	65,35	f	75,80	mf
47,40	mf	66,40	f		

TABLEAU XI

Diagramme de diffraction X de l'osmiate de strontium tétrahydraté

Le déplacement d'une suspension d'osmiate de strontium tétrahydraté par une solution de carbonate conduit au produit de solubilité  $s$  (Fig 36):

$$s(\text{SrOsO}_4, 4\text{H}_2\text{O}) = 9s_0(\text{SrCO}_3)$$

$$s = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ (18}^\circ\text{C - milieu NaOH 0,2N)}$$

La solubilité des osmiates à 2 et 4  $\text{H}_2\text{O}$  apparaît donc nettement différente.

#### - Evolution thermique sous azote désoxygéné

Elle présente de grandes analogies avec celle des osmiates de baryum de même degré d'hydratation.

Pour le dihydrate, la perte d'eau commence vers  $50^\circ\text{C}$  et se stabilise à  $120^\circ\text{C}$ .

Les courbes thermopondérale et d'analyse thermique différentielle du tétrahydrate (Fig 37, a) mettent en évidence une étape unique de déshydratation entre  $120^\circ\text{C}$  et  $160^\circ\text{C}$ . A cette température, le composé formé se révèle particulièrement oxydable.

Dans les deux cas, le terme de l'évolution thermique est un monohydrate noir amorphe.

#### Analyse $\text{SrOsO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$ amorphe

	Os	Sr
Calculé %	52,85	24,35
Trouvé %	52,72	24,15

Les osmiates de strontium à 4 et 2  $\text{H}_2\text{O}$  ne peuvent pas être considérés comme appartenant à la même série d'hydrates supérieurs du monohydrate amorphe. Aucune filiation n'est possible entre eux par voie thermique, la température de déshydratation du tétrahydrate étant nettement supérieure à celle du dihydrate. Ce sont deux formes hydratées complètement différentes, ce qui explique l'écart existant entre leurs produits de solubilité.

La même remarque s'applique aux sels de baryum homologues.

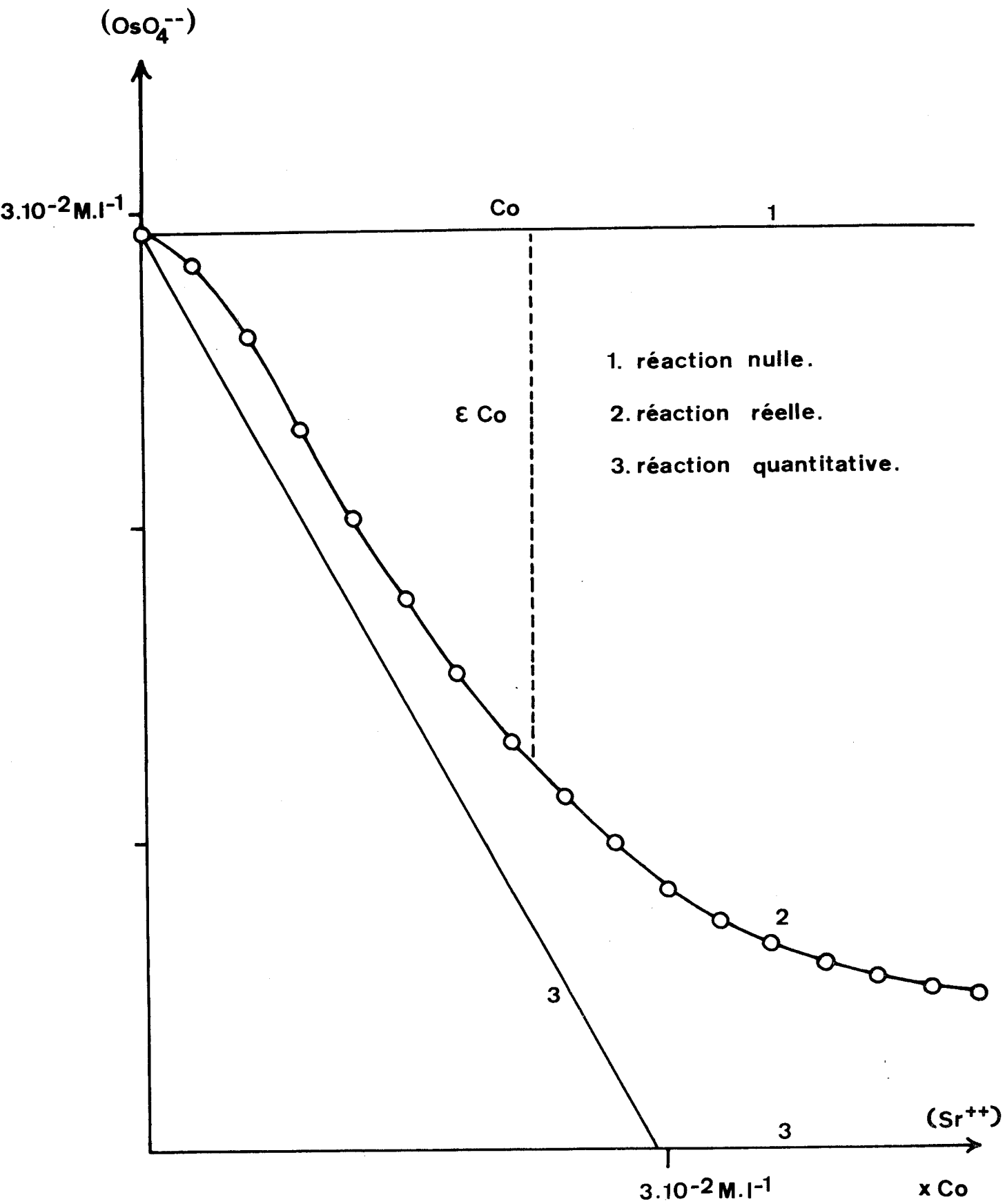


FIGURE 35



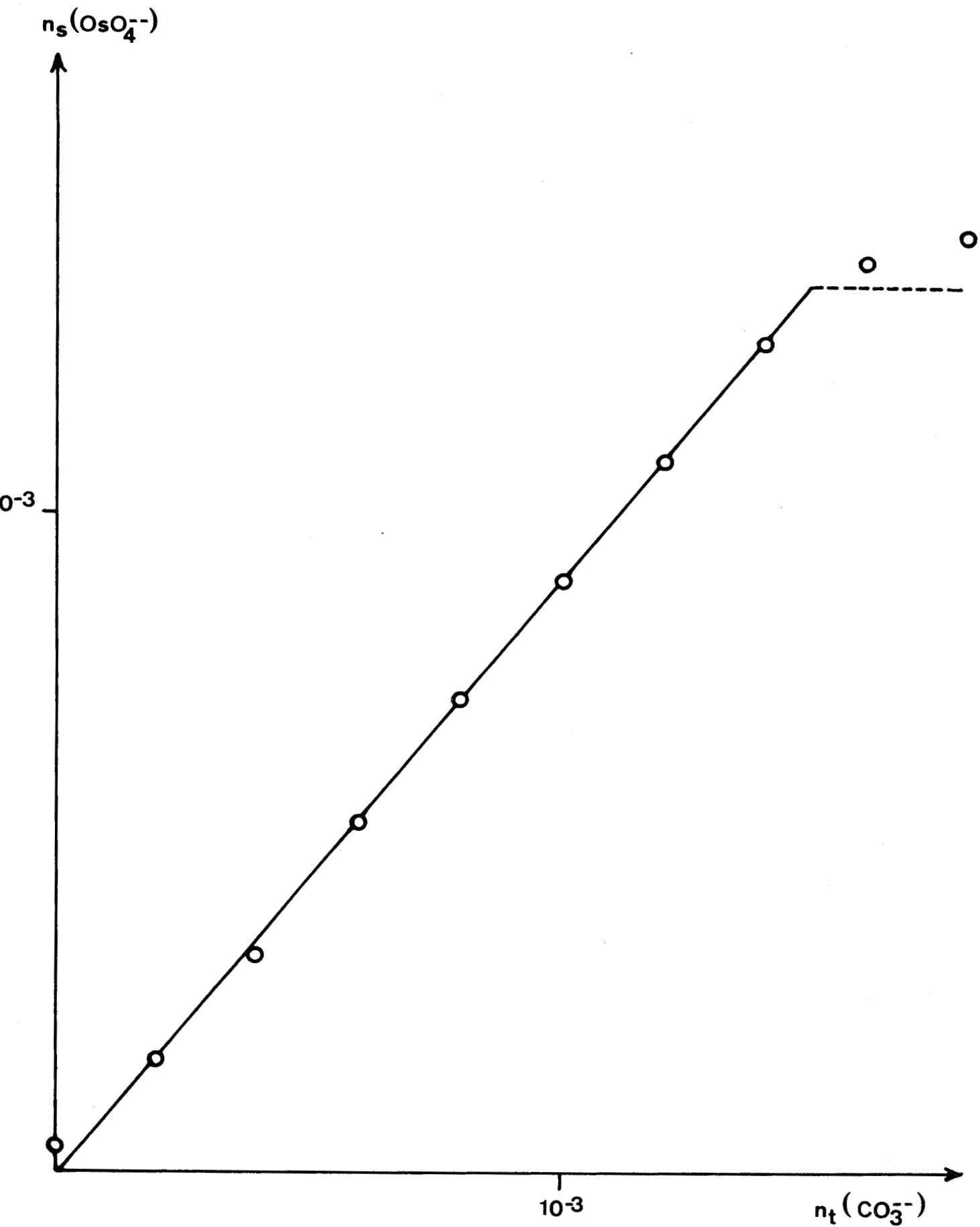
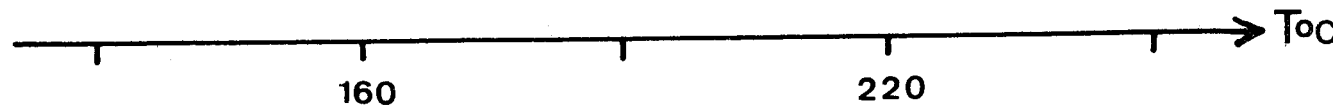
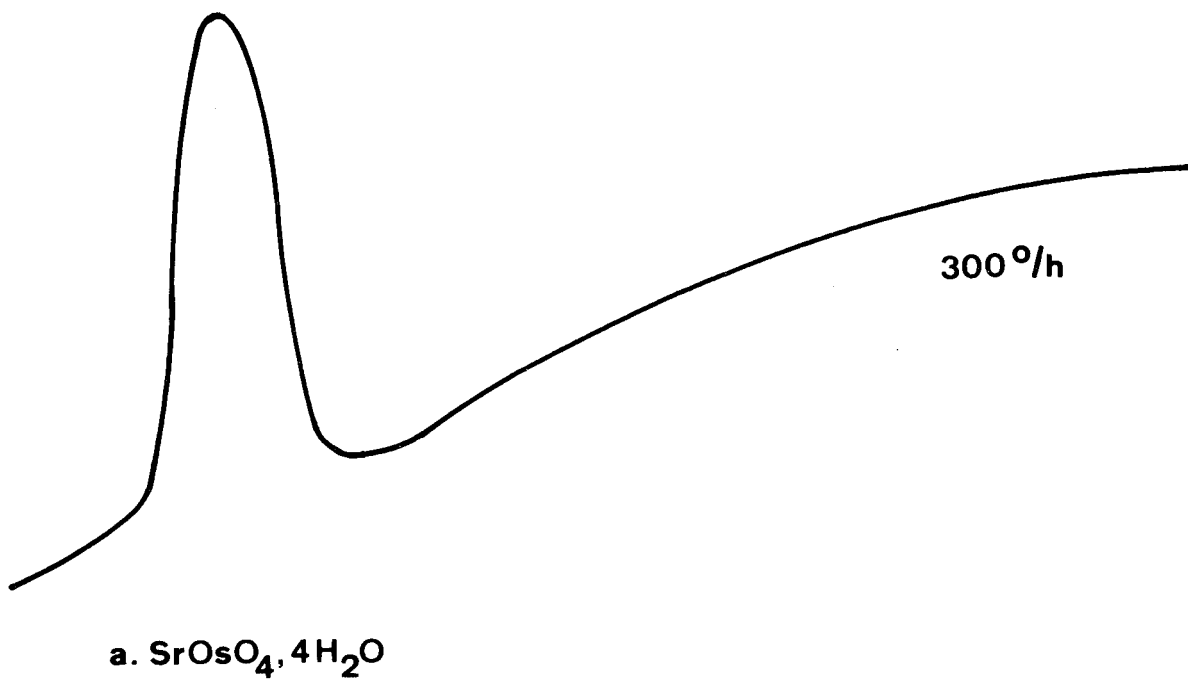


FIGURE 36



Déplacement de l'osmiate de strontium tétrahydraté par le carbonate de sodium

$\Delta T$  endo



$\Delta T$  endo

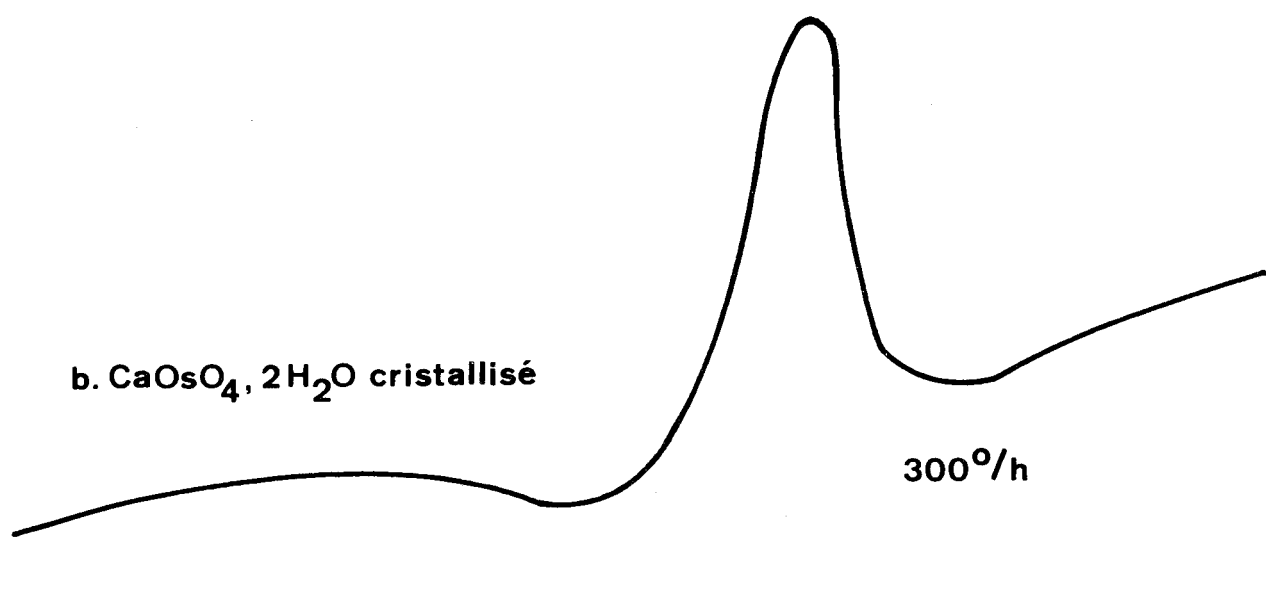


FIGURE 37



Courbes d'analyse thermique différentielle sous azote

- Etude infrarouge

Le spectre du dihydrate amorphe se compose essentiellement des bandes dûes aux vibrations de valence ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ , F) et de déformation des molécules d'eau ( $1625 \text{ cm}^{-1}$ , f) dans le domaine  $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  (Fig 38, a). Cette dernière bande disparaît dans le spectre du monohydrate amorphe; la première y est très atténuée. La similitude des spectres infrarouges des dihydrates de strontium et de baryum est l'indice d'analogies structurales.

Le spectre du dihydrate possède aussi les bandes caractéristiques de l'eau libre (Fig 38, b): les bandes des vibrations de valence  $\nu(\text{OH})$  sont multiples dans l'intervalle  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  ( $3570, 3490, 3450, 3000$  et  $2300 \text{ cm}^{-1}$ ); la bande de déformation est bien définie à  $1590 \text{ cm}^{-1}$ .

Le tétrahydrate deutérié est synthétisé à partir d'osmiate de potassium anhydre, d'eau lourde, de soude deutériée et de nitrate de strontium anhydre. Son spectre se distingue par l'absence des bandes d'absorption relevées dans l'intervalle  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du sel normal ( $1200, 1125, 1030, 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes sont déplacées par effet isotopique; une nouvelle bande est très visible à  $760 \text{ cm}^{-1}$  (Fig 38, c). L'existence de groupements hydroxyles constitutifs de l'anion est ainsi démontrée dans le tétrahydrate où l'hydrogène se trouve à la fois sous forme de molécules d'eau et de groupements OH. La dernière molécule d'eau qui est plus fortement liée correspond aux groupements OH. Par deutériation, la bande de déformation  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  est déplacée à  $1175 \text{ cm}^{-1}$  (rapport des fréquences 1,35).

La présence de plusieurs bandes de déformation  $\delta(\text{O}_s \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array})$  peut résulter de liaisons par pont hydrogène entre les hydroxyles et un autre oxygène ( $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ ). Selon les résultats de HARTERT ET GLEMSER (36), (37), la fréquence des vibrations de déformation  $\delta(\text{M} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array})$  serait augmentée lorsqu'il y a liaison par pont hydrogène; la position des bandes de déformation varie alors selon la solidité de la liaison.

C'est l'inverse de ce qui est observé pour les vibrations de valence (OH): ainsi dans le spectre du sel léger, la bande située à  $2300 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration de valence  $\text{O} - \text{H}$  d'une eau liée par liaison hydrogène.

Il résulte de cette étude et des résultats de la décomposition thermique que nous pouvons affecter les osmiates de strontium à 2 et 4  $\text{H}_2\text{O}$  des



formules suivantes:  $\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2, 1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2, 3\text{H}_2\text{O}$ . Les conclusions sont analogues à celles émises pour les sels homologues de baryum.

### 3 - Osmiates de calcium

#### - Caractérisation des hydrates

L'addition d'un sel de calcium à une solution très légèrement basique d'osmiate (pour éviter la formation d'hydroxyde peu soluble) fait précipiter un osmiate de calcium dihydraté marron, amorphe aux rayons X:

#### Analyse $\text{CaOsO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

	Os	Ca
Calculé %	57,58	12,13
Trouvé %	56,87	12,03

Le produit de solubilité est évalué d'après la courbe de précipitation (Fig 39):

$$s(\text{CaOsO}_4, 2\text{H}_2\text{O}) = |\text{OsO}_4^{--}| |\text{Ca}^{++}| = 1,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$$

Cette valeur n'est qu'approchée par suite d'une légère hydrolyse de l'osmiate dûe à la faible basicité du milieu de précipitation.

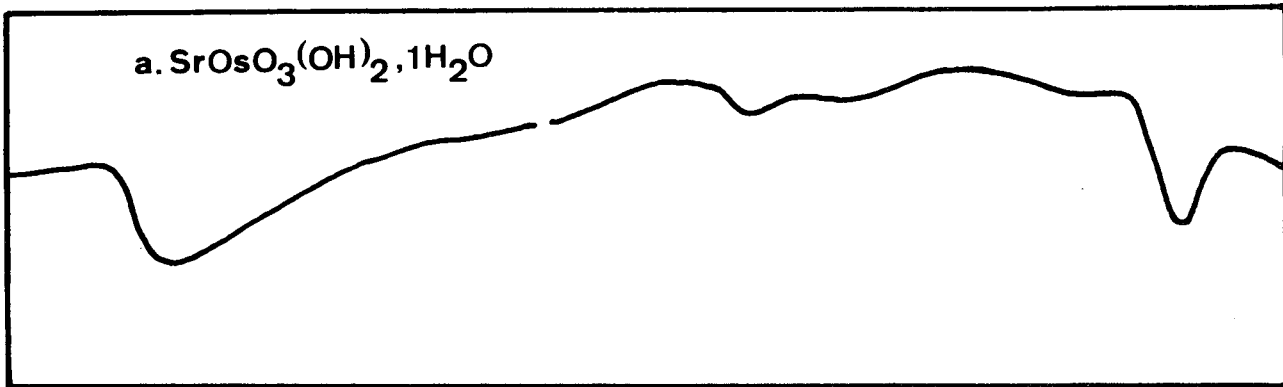
Contrairement aux dihydrates de baryum et de strontium, dont l'évolution en tétrahydrate est parfois instantanée, celui de calcium est relativement stable en suspension dans l'eau. Ce n'est qu'après une agitation de plusieurs jours à température ordinaire qu'il se transforme en un composé vert cristallisé (Tableau XII) dont le degré d'hydratation est égal à 2.

#### Analyse $\text{CaOsO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ cristallisé

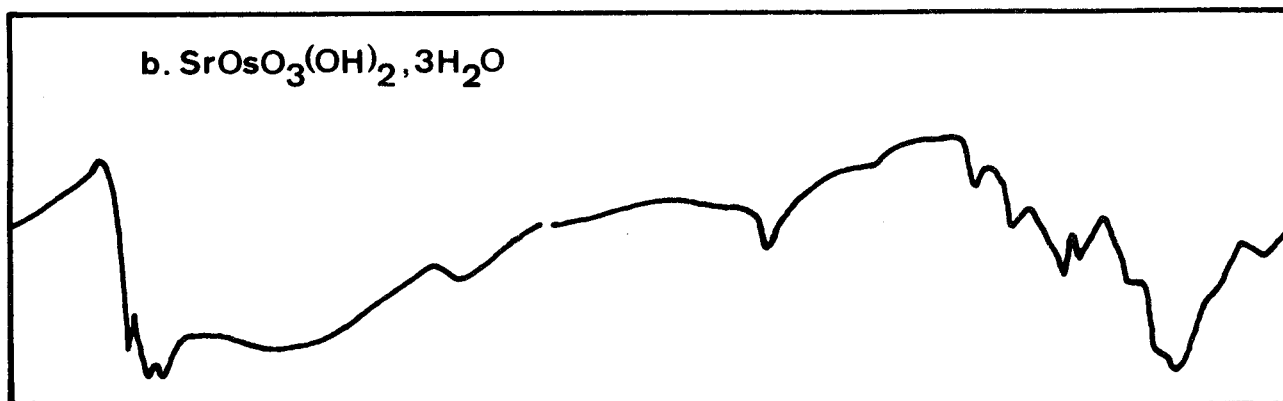
	Os	Ca
Calculé %	57,58	12,13
Trouvé %	57,31	12,04

La lenteur de cette modification qui est irréversible permet déjà d'envisager un changement possible de la structure de l'anion.

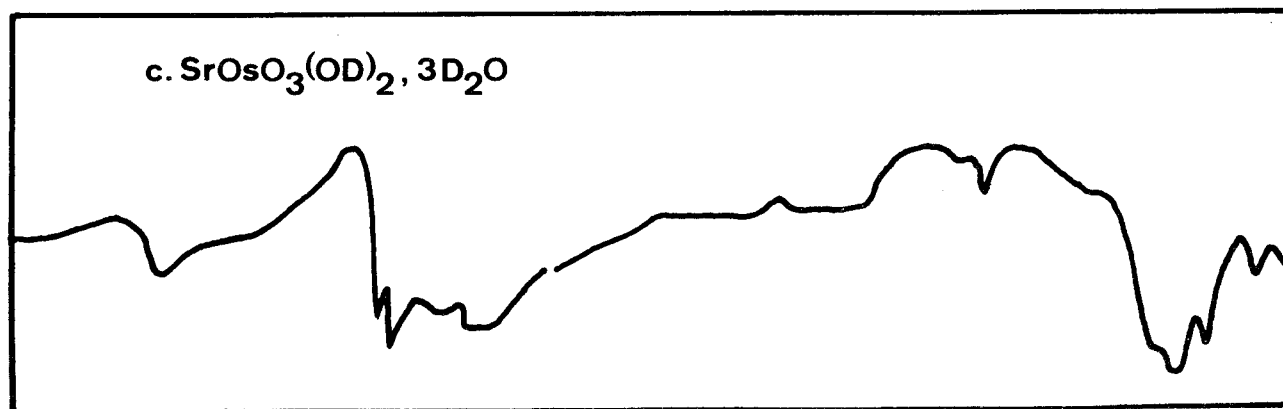
a.  $\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$



b.  $\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



c.  $\text{SrOsO}_3(\text{OD})_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$



4000 3000 2000 1500 1000 600  $\text{cm}^{-1}$

FIGURE 38



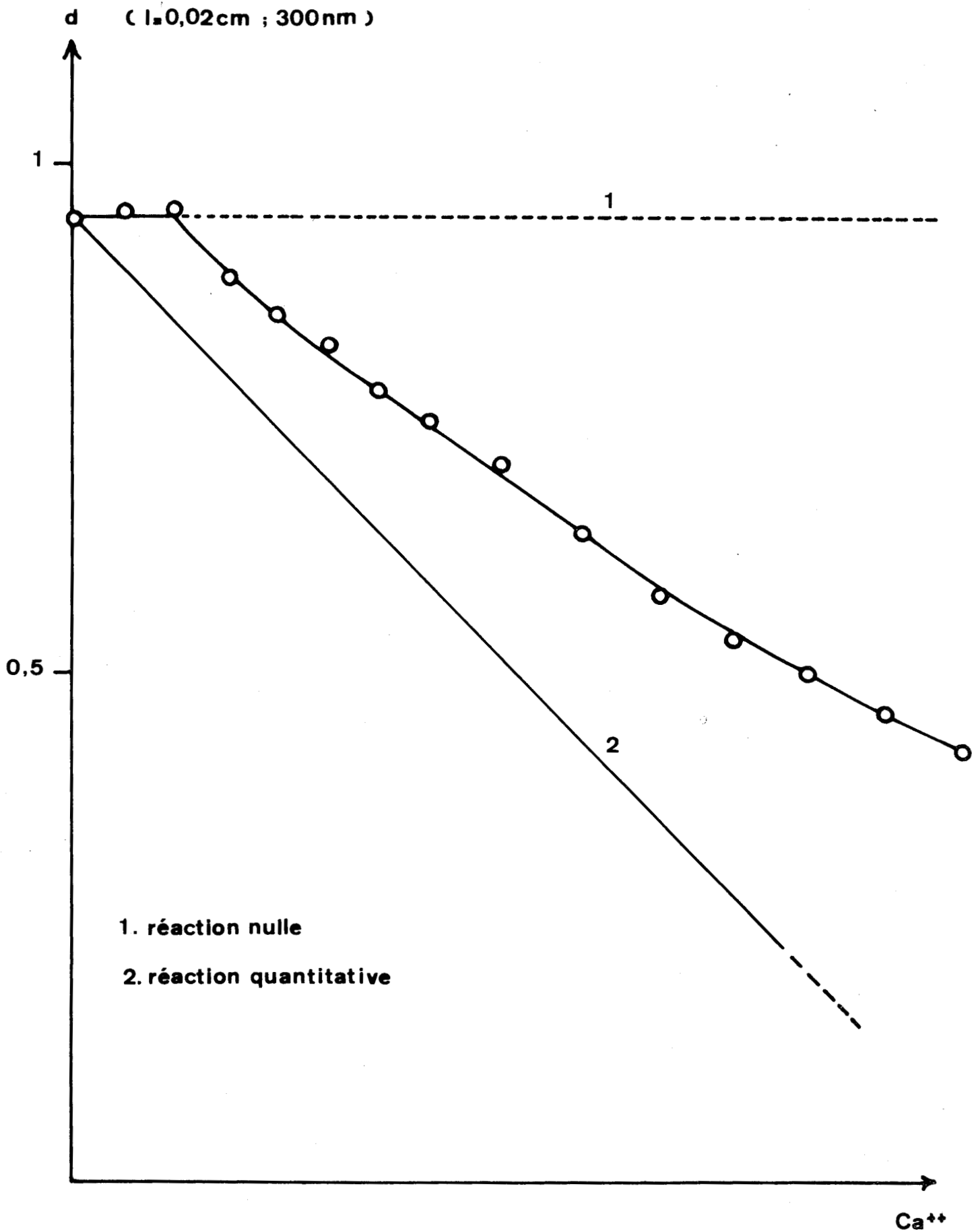


FIGURE 39

Addition de  $\text{Ca}^{++}$  à la solution d'osmiate  $|\text{OH}^-| = 0,02 \text{ M.l}^{-1}$



4θ	I	4θ	I	4θ	I
33,10	mF	63,95	mF	76,75	mf
38,55	TF	64,60	mF	78,15	mf
40,10	F	65,40	mF	79,85	mf
44,75	TF	71,65	f	81,50	mf
45,70	TF	72,00	mf	86,10	mf
46,50	mf	73,45	f	91,30	f
55,75	mf	74,40	tf	91,60	f
57,45	mf	75,25	mf	92,45	mf
62,80	f	76,20	f	93,40	mf
63,30	mF				

TABLEAU XII

Spectre de diffraction X de l'osmiate de calcium dihydraté

Le produit de solubilité du dihydrate cristallisé est déterminé par déplacement d'une suspension de ce sel par une solution de carbonate (Fig 40), mais nous nous trouvons alors à la limite d'application de la méthode.

$$s = 19 s_0(\text{CaCO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-7} \quad (\text{Milieu NaOH } 0,4\text{N})$$

La première étape (A - B) consiste en un déplacement de l'hydroxyde de calcium précipité. Le milieu doit être, en effet, suffisamment basique pour que l'hydrolyse de l'osmiate soit négligeable. La validité de ce mode opératoire est vérifiée avec le sel de strontium tétrahydraté: l'abscisse à l'origine de la droite est décalée mais la pente n'est en rien modifiée.

- Evolution thermique sous azote désoxygéné

La déshydratation du dihydrate amorphe est en tous points semblable à celle des sels de baryum et de strontium de degré d'hydratation identique.

Elle conduit à un monohydrate noir amorphe dans le même domaine de température.

A 220°C, le produit issu de la décomposition du dihydrate vert est un sel anhydre noir cristallisé (Tableau XIII). L'indexation du cliché de poudre est possible en prenant une maille quadratique de paramètres:

$$a = 5,15 \text{ \AA}$$

$$c = 11,90 \text{ \AA}$$

maille qui présente de grandes analogies avec celle de la scheelite  $\text{CaWO}_4$ . La perte d'eau s'effectue en une seule étape: un seul phénomène endothermique est visible sur la courbe A.T.D. (Fig 37, b). L'hydratation de  $\text{CaOsO}_4$  redonne l'osmiate de départ; cette réaction est mise à profit pour préparer le sel deutérié.

L'hypothèse d'une solvatisation différente des deux dihydrates se trouve confirmée par cette analyse thermique.

$2\theta$	$d(\text{\AA})$	I	h k l	$(1/d^2)_{\text{mes.}} \text{\AA}^{-2} \cdot 10^4$	$(1/d^2)_{\text{calc.}}$
29,70	5,9604	TF	0 0 2	281	282
57,45	3,1051	F	1 1 2	1037	1036
60,05	2,9736	TF	0 0 4	1130	1130
69,60	2,5757	F	2 0 0	1507	1507
76,10	2,3629	f	2 0 2	1791	1789
91,50	1,9815	mF	0 0 6	2546	2542
100,05	1,8217	TF	2 2 0	3013	3014
105,00	1,7415	mf	2 2 2	3297	3296
117,45	1,5709	f	3 1 2	4052	4049
118,90	1,5534	F	2 2 4	4144	4143
124,85	1,4864	f	0 0 8	4526	4518

TABLEAU XIII

Diagramme de diffraction X de l'osmiate de calcium anhydre

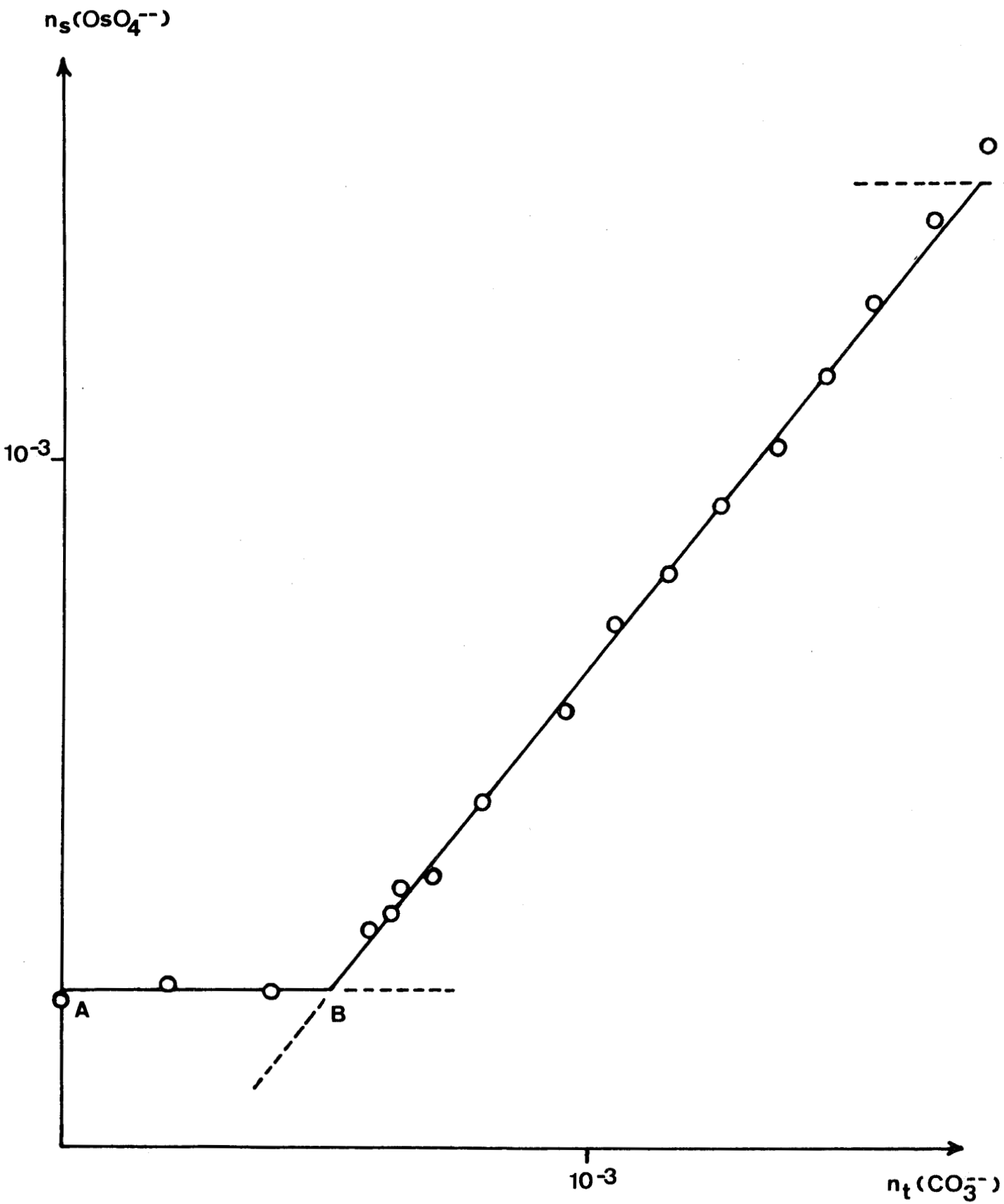


FIGURE 40

Déplacement de l'osmiate de calcium dihydraté par le carbonate de sodium



- Etude infrarouge

Le spectre infrarouge du dihydrate de calcium amorphe est semblable à ceux des sels correspondants de baryum et de strontium (Fig 41, a).

En raison de cette analogie et de son comportement thermique identique, le sel amorphe peut être considéré comme un dihydroxo-sel qui cristallise avec une molécule d'eau:  $\text{CaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'épaulement à  $970 \text{ cm}^{-1}$  doit être attribué à la vibration de déformation  $\delta(\text{Os} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array})$ .

Le spectre infrarouge du dihydrate cristallisé est d'une complexité plus grande:

- L'eau mise en évidence par A.T.D. ne se trouve pas sous forme de molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , mais semble-t-il, uniquement sous forme de groupements hydroxy-les OH. En effet, le spectre de ce composé ne présente pas de bande d'absorption vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (Fig 41, b).

- Les bandes observées à  $1235$ ,  $1170$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$  sont assignables à la vibration de déformation  $\delta(\text{OsOH})$  puisqu'elles sont déplacées par deutériation respectivement à  $895$ ,  $850$  et  $810 \text{ cm}^{-1}$  (rapport des fréquences  $1,36$  à  $1,38$ ).

- Les bandes relevées à  $2460$ ,  $2410$ ,  $2340$ ,  $2210 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du sel deutérié (Fig 41, c) proviennent du déplacement des bandes situées à  $3300$ ,  $3240$ ,  $3150$ ,  $3000 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du sel léger (rapport des fréquences  $1,34$  à  $1,36$ ). Cette multiplicité des bandes est due soit à des distances Os - OH différentes, soit à l'existence de liaisons hydrogène plus ou moins intenses en raison de la présence de deux bandes faibles situées à  $2420$  et  $2230 \text{ cm}^{-1}$ .

Le dihydrate cristallisé apparaît donc comme un tétrahydroxo-osmiate de calcium  $\text{CaOsO}_2(\text{OH})_4$ . Ce n'est pas le seul osmiate solide à présenter l'anion complexe  $|\text{OsO}_2(\text{OH})_4|^{2-}$ . Des études infrarouge (38) et cristallographique (39) ont montré que l'osmiate de potassium à  $2 \text{ H}_2\text{O}$  se formule  $\text{K}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4$ . Il est intéressant de constater que ces deux sels se déshydratent approximativement à la même température et qu'ils sont hygroscopiques à l'état anhydre.

B - ACTION DES CATIONS Mg<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup> et Al<sup>+++</sup>

Aucun de ces cations ne réduit l'ion osmiate. L'utilisation de solutions d'osmiates de force ionique élevée favorise la précipitation et évite la formation de colloïdes.

Les courbes de variation de densité optique montrent que la précipitation des osmiates procède selon des modes distincts (Fig. 42, 43, 44):

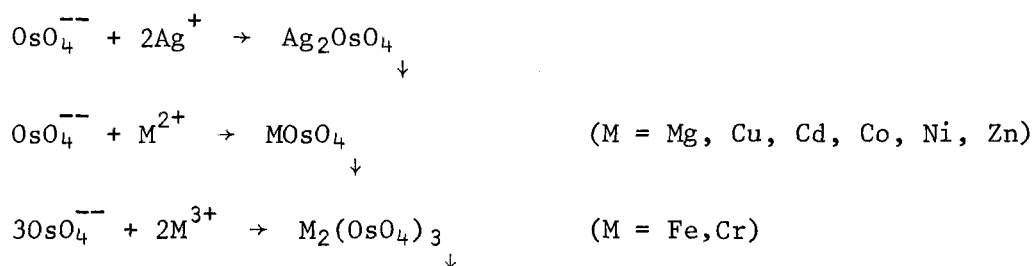
- Dès le début de l'addition du cation peuvent précipiter simultanément l'hydroxyde et l'osmiate, leurs produits de solubilité étant voisins: c'est le cas notamment du cobalt II, du magnésium II, du cuivre II, du cadmium II, du nickel II, du chrome III.

- Ou bien l'hydroxyde se forme en partie avant car les osmiates sont relativement moins insolubles (Zinc II, Fer III, Argent I): la densité optique de la solution ne décroît pas immédiatement.

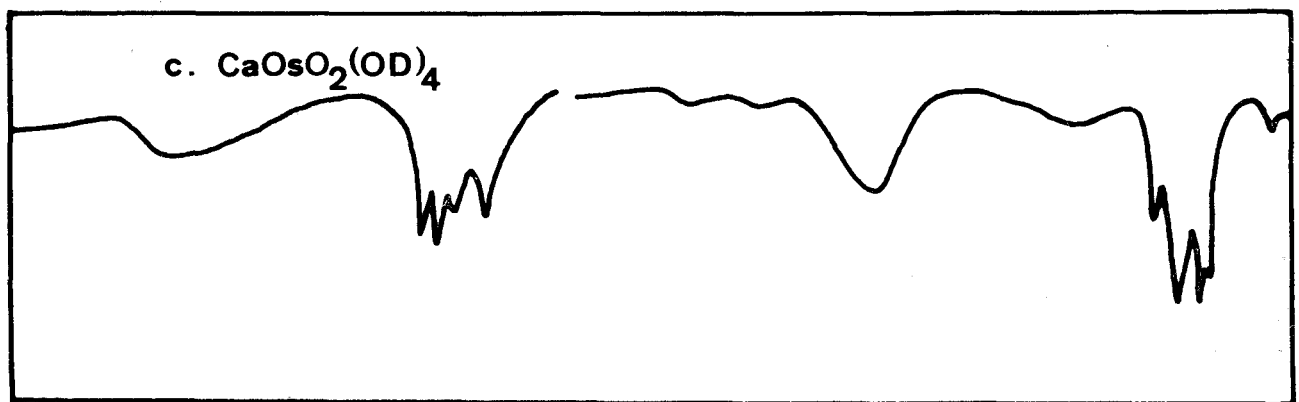
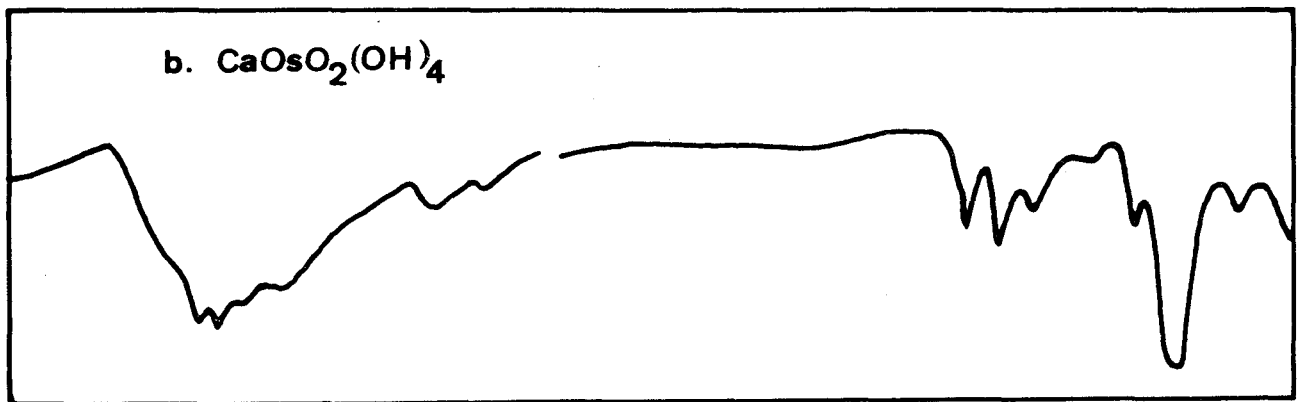
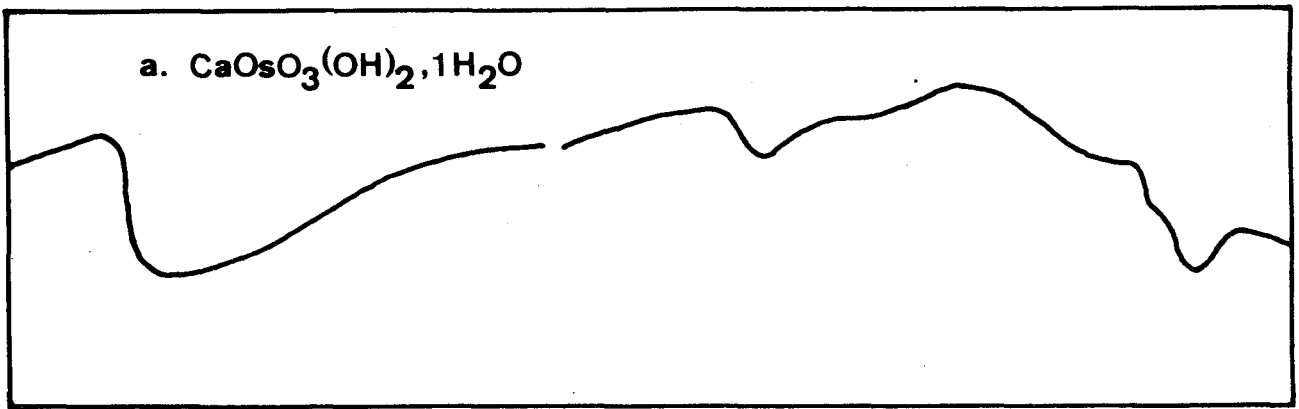
La fin théorique de précipitation de l'hydroxyde formé à partir de la soude en excès (point A) et celle de l'osmiate (point B) figurent sur toutes les courbes. Ceci permet de constater la solubilité relative des osmiates d'argent (ps < 7,7) et de magnésium (ps < 8,8). La différence de comportement du cobalt et du nickel est aussi à remarquer: le produit de solubilité de l'osmiate de cobalt est proche de celui de l'hydroxyde (égal ou même légèrement inférieur); le produit de solubilité de l'osmiate de nickel est par contre sensiblement supérieur à celui de l'hydroxyde.

Le fait que ces osmiates métalliques sont déplacés par la soude concentrée en donnant l'ion osmiate et l'hydroxyde constitue une preuve supplémentaire de leur existence.

Les réactions compatibles avec les résultats expérimentaux s'écrivent:







4000      3000      2000      1500      1000      600 cm<sup>-1</sup>

FIGURE 41



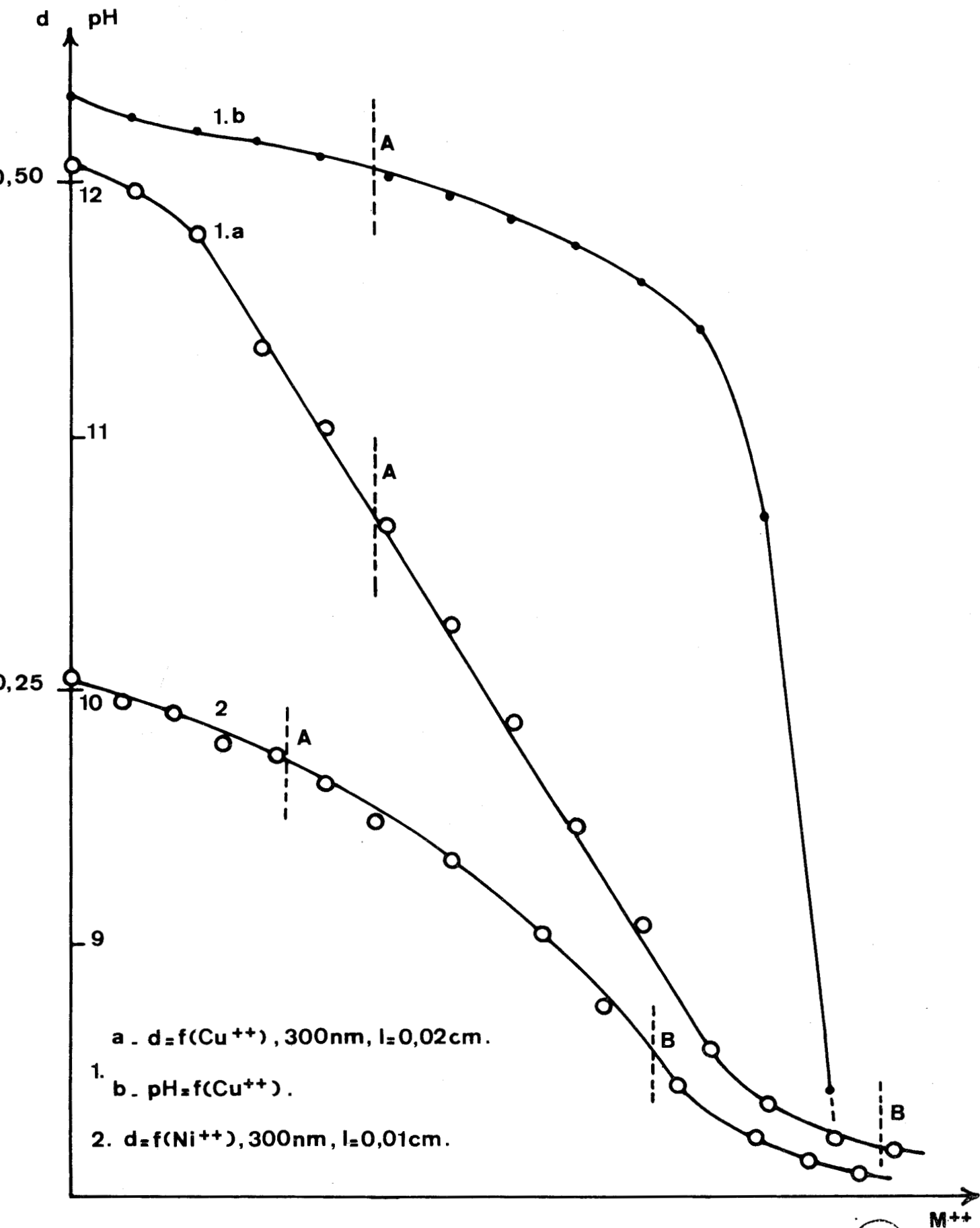


FIGURE 42

1. Addition de sulfate de cuivre à la solution d'osmate (milieu  $\text{NaNO}_3$ ,  $0,25 \text{ M.l}^{-1}$ )
2. Addition de nitrate de nickel à la solution d'osmate (milieu  $\text{NaNO}_3$ ,  $0,25 \text{ M.l}^{-1}$ )



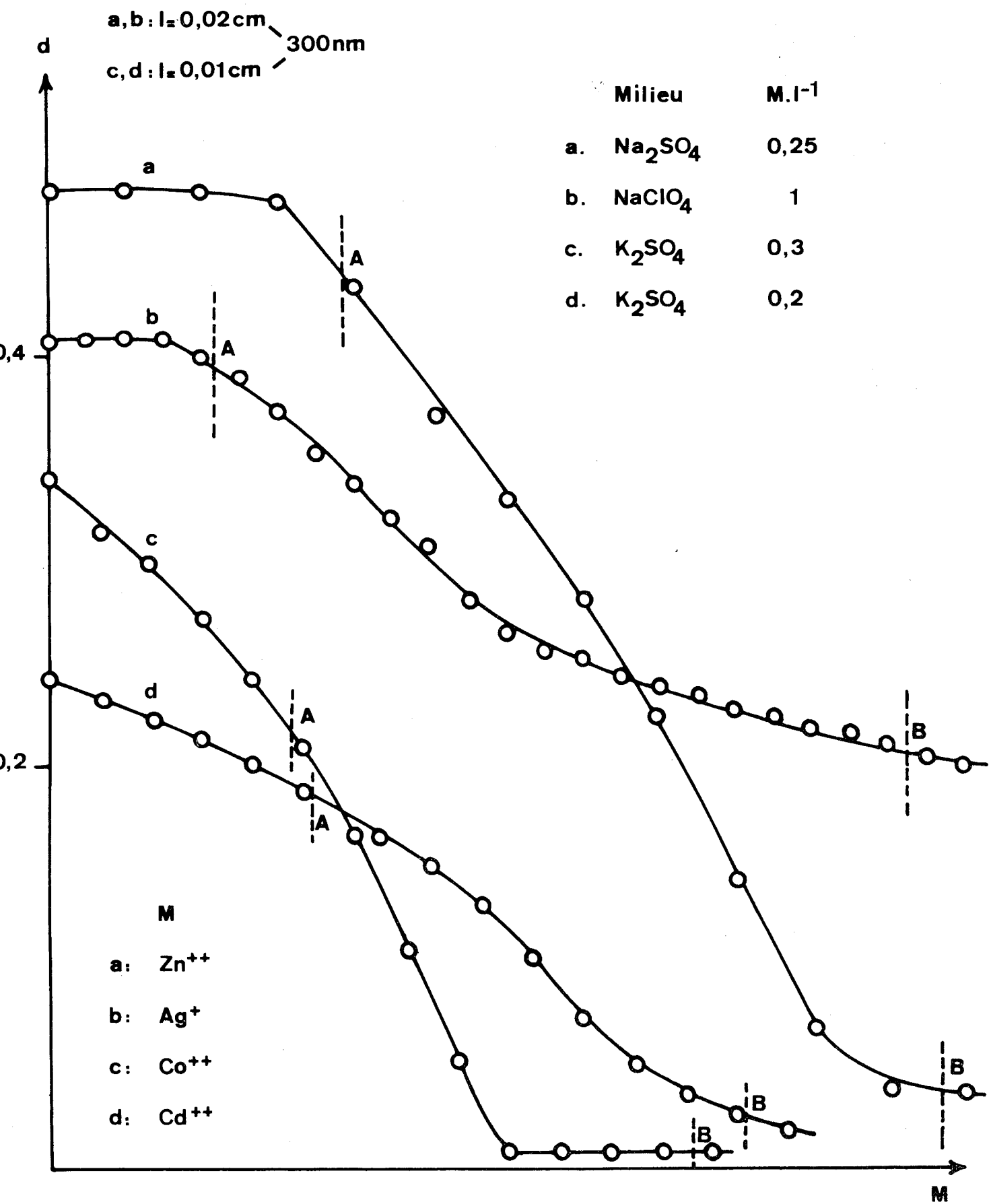


FIGURE 43



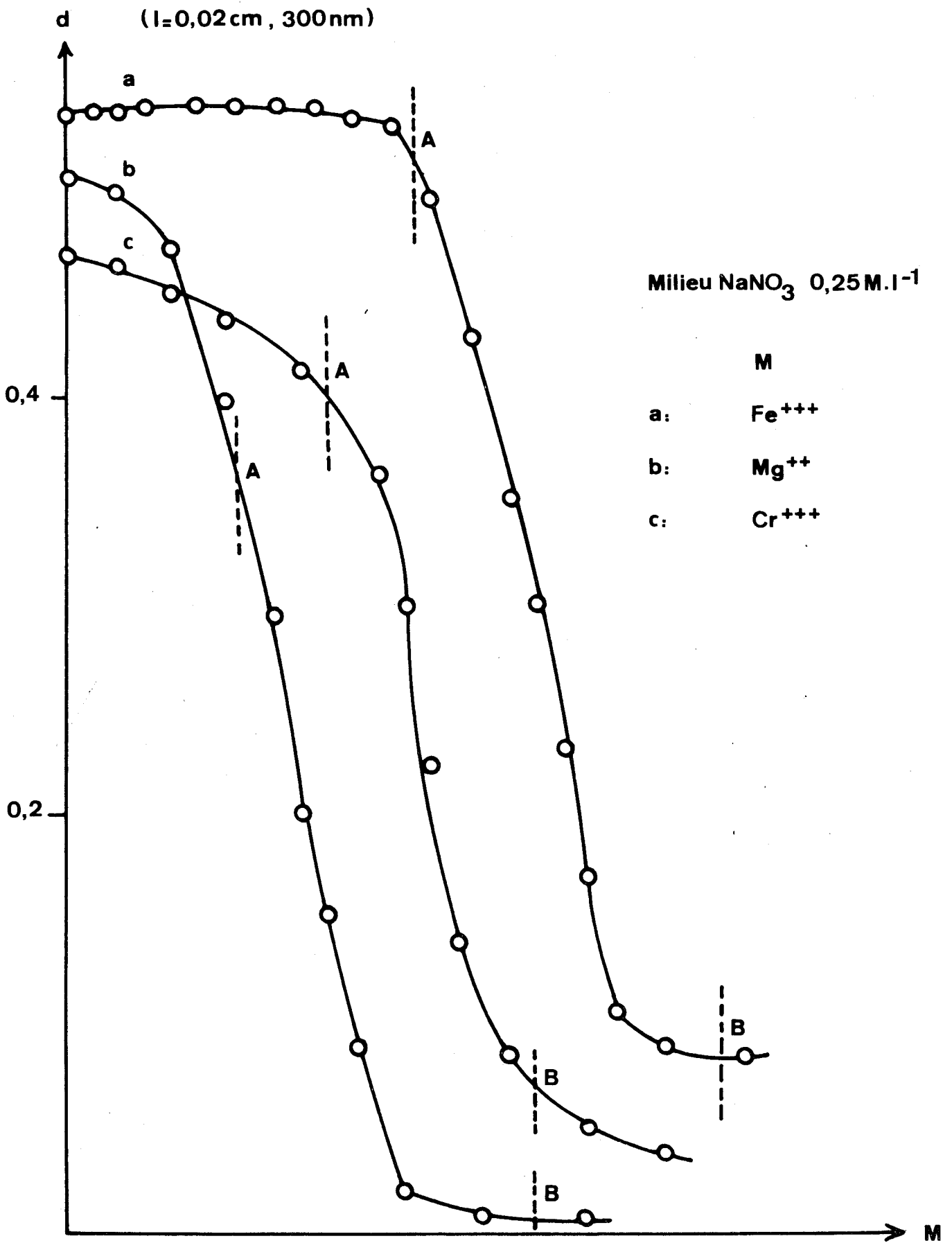


FIGURE 44



Les réactions compétitives de précipitation d'hydroxyde et d'osmiate excluent toute vérification exacte de ces équations. Les sels isolés ne sont jamais exempts d'hydroxyde, ce que confirment les dosages (Cu/Os = 1,40 par exemple). En outre, par suite de la consommation d'ions  $\text{OH}^-$ , les réactions s'accompagnent d'une certaine hydrolyse.

- Le cas extrême est présenté par l'aluminium III où l'osmiate ne peut plus exister: dans un premier temps, il y a formation d'aluminate  $\text{AlO}_2^-$ , la densité optique reste constante (Fig.45); quand toute la soude en excès est consommée (A), se produit une réaction équivalente à une acidification, l'hydroxyde d'aluminium précipitant jusqu'à un pH inférieur à 4. L'adsorption notable de l'osmium heptavalent par l'hémipentaoxyde d'osmium perturbe l'allure de la courbe.

Les précipités d'osmiates sont très mal cristallisés et ne donnent que des clichés de poudre diffus, exception faite pour l'osmiate de cuivre dont le cliché (Tableau XIV) révèle de nettes ressemblances avec celui du ruthénate de cuivre (3).

4θ	I	4θ	I	4θ	I
41,75	F	98,20	mF	130,00	tf
47,25	TF	105,05	f	132,30	f
58,70	mf	106,10	tf	134,00	tf
72,70	F	115,40	mf	136,00	tf
76,10	mF	117,50	tf	140,65	f
85,00	tf	121,40	tf	149,00	tf
86,25	mf	124,50	tf	151,60	tf
96,80	f				

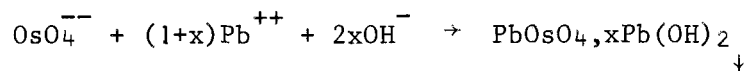
TABLEAU XIV

Diagramme de diffraction X de l'osmiate de cuivre

C - ACTION DE L'ION Pb<sup>++</sup>

Le plomb divalent se distingue des cations précédents par la formation de sels basiques: un composé noir amorphe  $PbOsO_4, xPb(OH)_2, nH_2O$  précipite.

Le rapport Pb/Os varie avec la basicité initiale du milieu (Fig.46). La réaction se schématise:



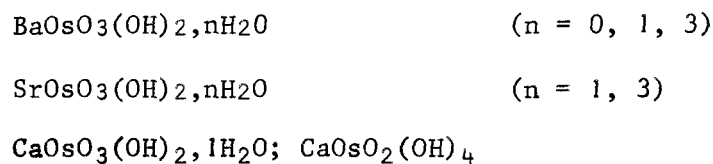
Le spectre d'absorption reste celui de l'osmiate tout au long de l'addition des ions  $Pb^{++}$ . La variation de densité optique est linéaire (Fig 47).

A la limite de stabilité des solutions d'osmiate ( $|OH^-| = 5.10^{-3} Ml^{-1}$ ), ce n'est déjà plus l'osmiate de plomb simple qui apparaît (Pb/Os = 1,05). Une légère hydrolyse de la solution est constatée.

En milieu NaOH N, le rapport atteint la valeur 2,5 qui semble constituer un maximum; l'osmiate basique de plomb devient alors partiellement soluble.

D - CONCLUSION

L'addition des cations  $Ba^{++}$ ,  $Sr^{++}$  ou  $Ca^{++}$  à des solutions basiques d'osmium VI entraîne la formation de sels hydratés de rapport osmium / métal égal à 1:



d ( $l=0,02\text{cm}$ )

Milieu  $\text{NaNO}_3$   $0,25\text{M.l}^{-1}$

a: 260 nm

b: 300 -

c: 340 -

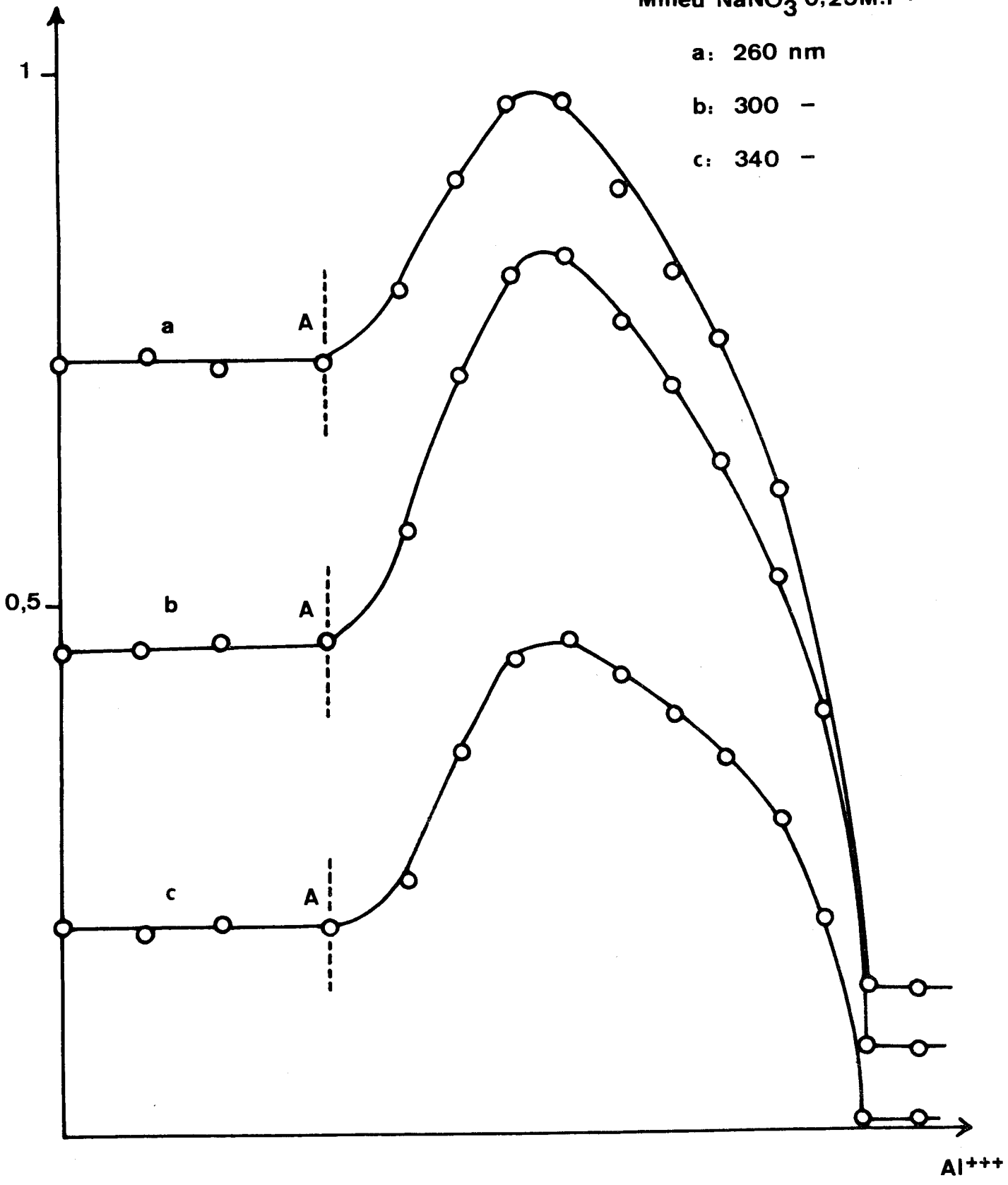


FIGURE 45



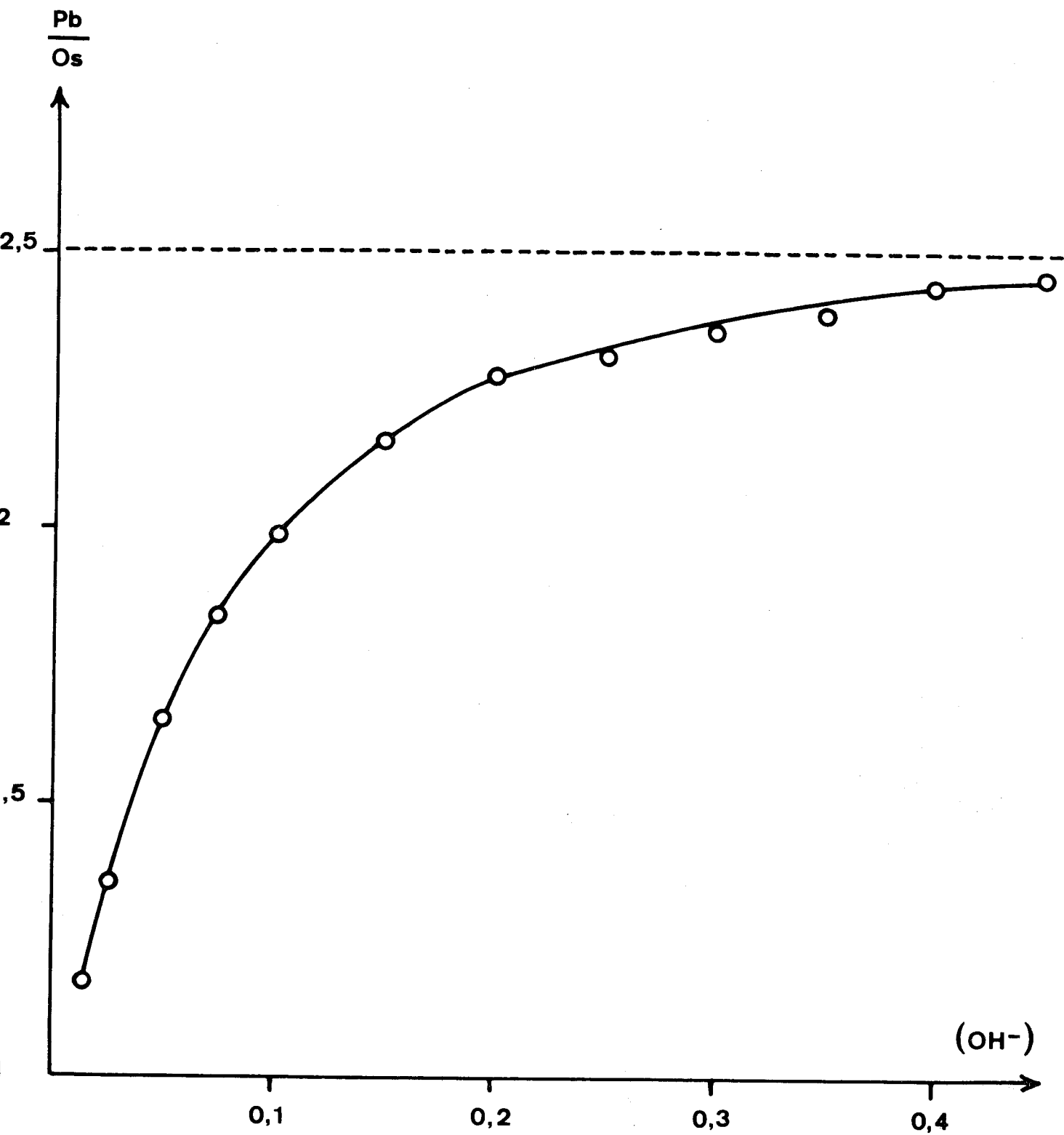


FIGURE 46

Composition de l'osmiate de plomb basique insoluble en fonction de la concentration initiale en soude de la solution d'osmiate (milieu  $\text{NaClO}_4$   $0,25 \text{ M.l}^{-1}$ )





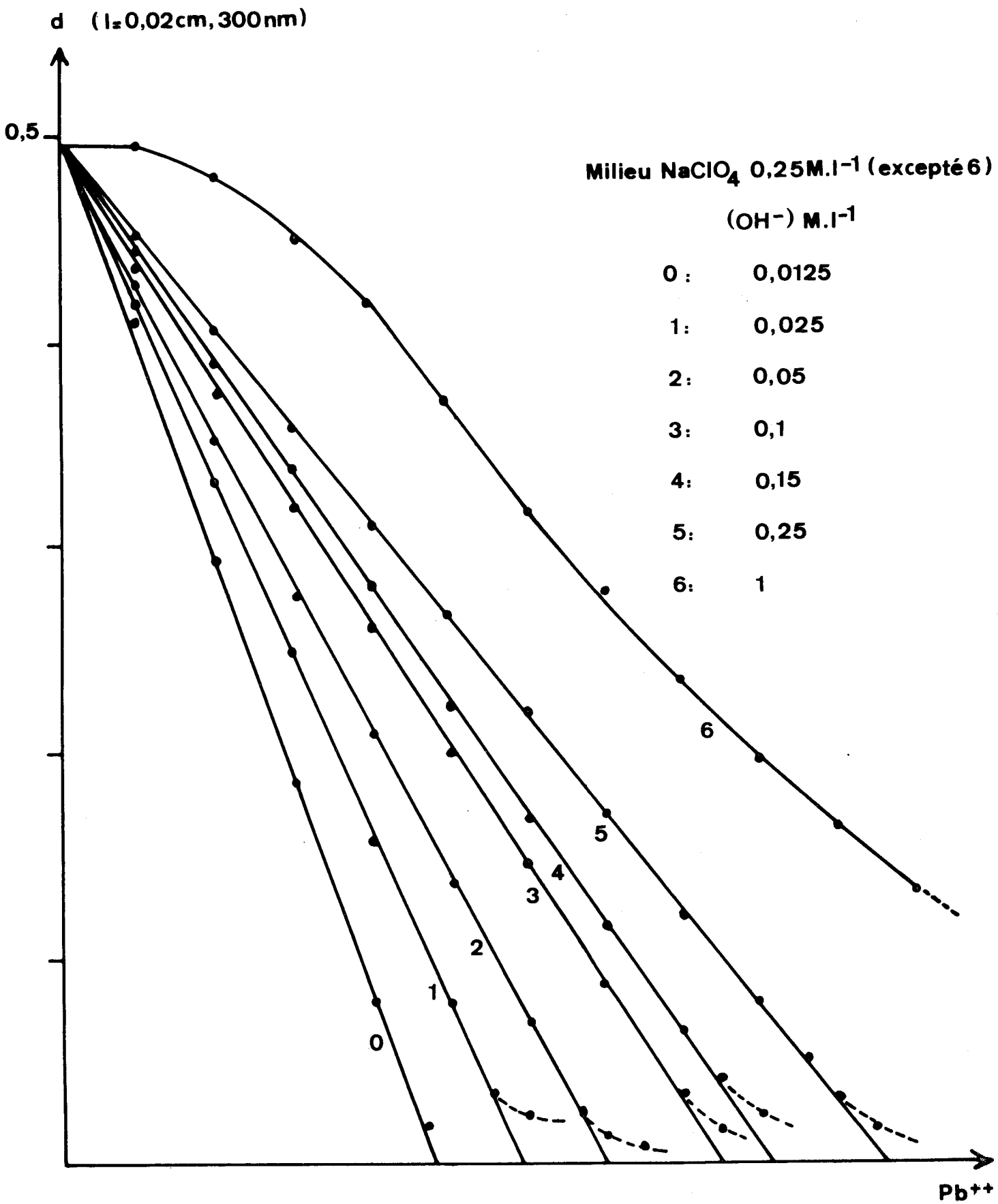


FIGURE 47



L'analyse thermogravimétrique associée à l'étude infrarouge des hydrates et des composés deutériés permet de distinguer les deux types d'anions complexes:  $|\text{OsO}_3(\text{OH})_2|^{2-}$  et  $|\text{OsO}_2(\text{OH})_4|^{2-}$ .

La précipitation a toujours lieu sous la forme du dihydroxo-sel monohydraté  $\text{MOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ), amorphe aux rayons X et de solubilité croissante du baryum au calcium. L'analyse infrarouge met en évidence l'analogie structurale des ces trois osmiates alcalino-terreux.

Les sels de baryum et de strontium sont métastables: ils évoluent rapidement in situ en trihydrates  $\text{MOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ). Par contre, le monohydrate de calcium, plus stable, ne présente pas une semblable transformation.

La décomposition thermique sous azote désoxygéné des hydrates ci-dessus conduit à un dihydroxo-sel amorphe  $\text{MOsO}_3(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ).

Les composés  $\text{MOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) doivent être considérés comme des formes hydratées nettement différentes: en particulier, la filiation trihydrate - monohydrate s'avère impossible par voie thermique.

En suspension dans l'eau,  $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  subissent une évolution lente irréversible:  $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2$  et  $\text{CaOsO}_2(\text{OH})_4$  cristallisés sont ainsi obtenus.

Les produits finals  $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaOsO}_2(\text{OH})_4$  présentent aussi une solubilité croissante du baryum au calcium.

Les osmiates de magnésium, de cuivre, d'argent, de zinc, de nickel, de cobalt, de cadmium ... existent, mais ne peuvent être isolés par suite de la précipitation simultanée des hydroxydes correspondants.

Avec le plomb précipitent des sels basiques du type:  
 $\text{PbOsO}_4 \cdot x\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



E - COMPARAISON AVEC LES RUTHENATES DE BARYUM ET DE STRONTIUM

$\text{BaRuO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SrRuO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$  ont été isolés par NOWOGROCKI (3). Comme les osmiates insolubles, ces sels s'obtiennent par addition d'un sel de baryum ou de strontium à une solution de ruthénate alcalin ( $\text{RuO}_4^-$ ) que nous avons préparée par réduction du tétr oxyde  $\text{RuO}_4$  par les ions  $\text{OH}^-$  (ou  $\text{OD}^-$ ).

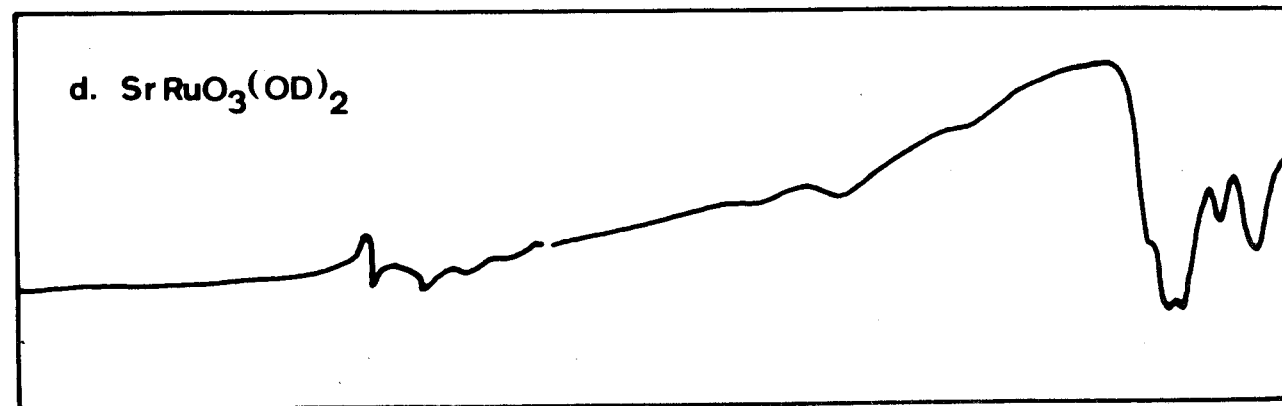
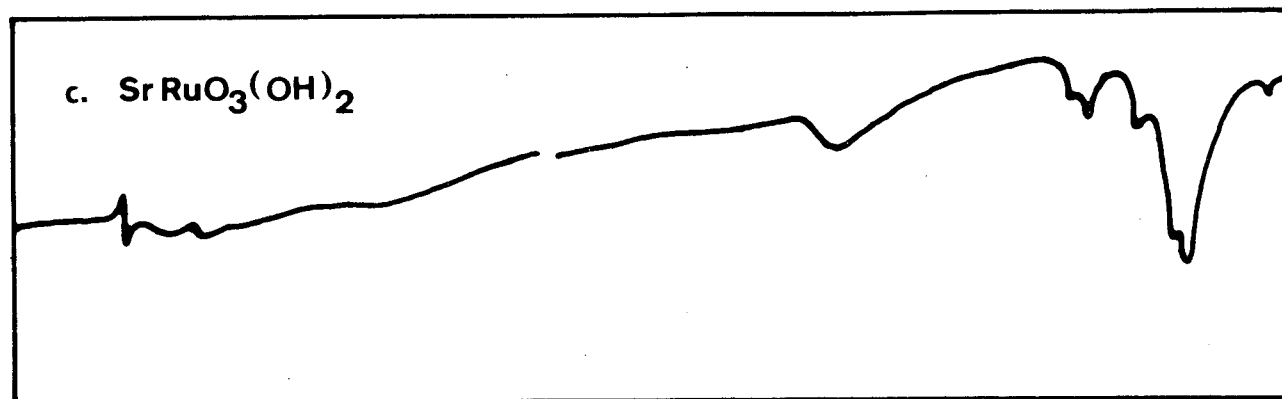
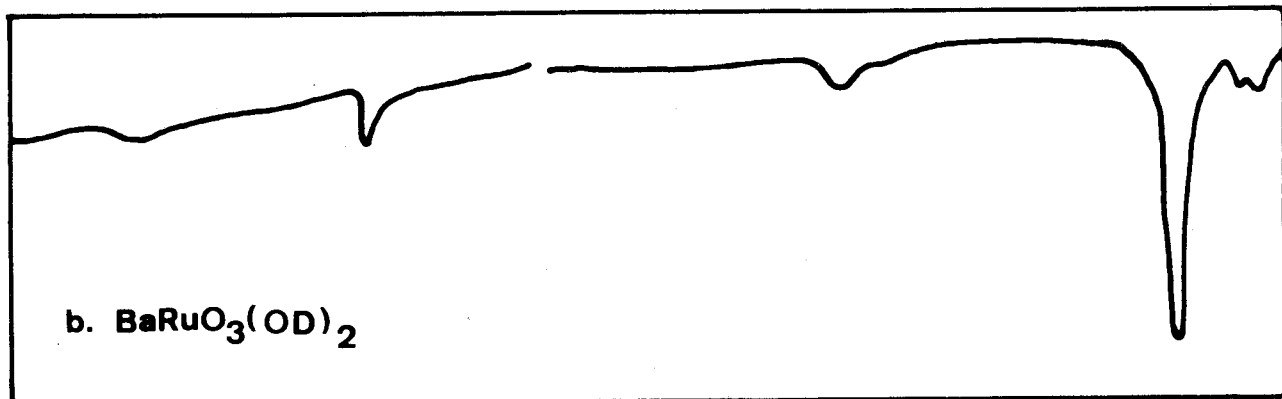
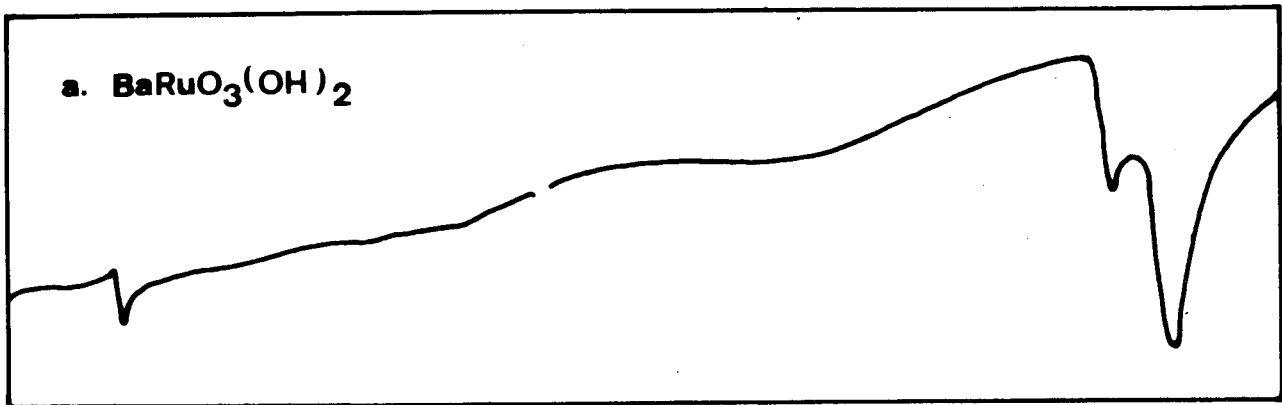
Pour les hydrates légers, il faut remarquer, en premier lieu, l'absence de bandes d'absorption de la molécule d'eau. Dans le spectre du ruthénate de baryum (Fig.48), les bandes uniques à  $3560$  et  $910 \text{ cm}^{-1}$  sont dûes respectivement aux vibrations de valence et de déformation des groupements OH.

Dans le spectre du ruthénate de strontium, les bandes, qu'elles soient de valence ( $3570, 3400, 3270 \text{ cm}^{-1}$ ) ou de déformation ( $1020, 990, 890 \text{ cm}^{-1}$ ) sont multiples, ce qui laisse supposer que les groupements hydroxyles de la molécule ne sont pas équivalents.

L'échange isotopique confirme toutes les attributions, la deutériation ayant pour effet de faire disparaître ces bandes. L'étude comparée des hydrates légers et deutériés permet, là encore, d'identifier sans ambiguïté la présence d'une molécule d'eau sous forme de groupements hydroxyles constitutifs de l'anion  $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ .

$\text{BaRuO}_3(\text{OH})_2$  et  $\text{SrRuO}_3(\text{OH})_2$  sont les deux seuls sels alcalino-terreux insolubles connus. Les ruthénates de calcium et de magnésium sont solubles. Si le ruthénium ne possède donc pas la variété de combinaisons de l'osmium, il présente des sels dérivés du même type d'ion complexe. Leur comportement thermique apparaît cependant différent. Sous courant d'oxygène, les osmiates de baryum et de strontium sont portés au degré d'oxydation VIII. Par contre, les ruthénates anhydres subissent une réduction à  $400^\circ\text{C}$ . La perte théorique d'un atome d'oxygène traduirait la formation des ruthénites  $\text{BaRuO}_3$  et  $\text{SrRuO}_3$  (valence IV du ruthénium). Les résultats thermogravimétriques, qui confirment le degré d'hydratation des ruthénates, indiquent que les phases obtenues sont excédentaires en oxygène (Fig.49).

A haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ), la perte d'oxygène s'accroît et les ruthénites se rapprochent de la composition stoechiométrique. Les clichés de diffraction X deviennent alors conformes à ceux indexés par RANDALL et WARD



4000

3000

2000

1500

1000

600  $\text{cm}^{-1}$

FIGURE 48



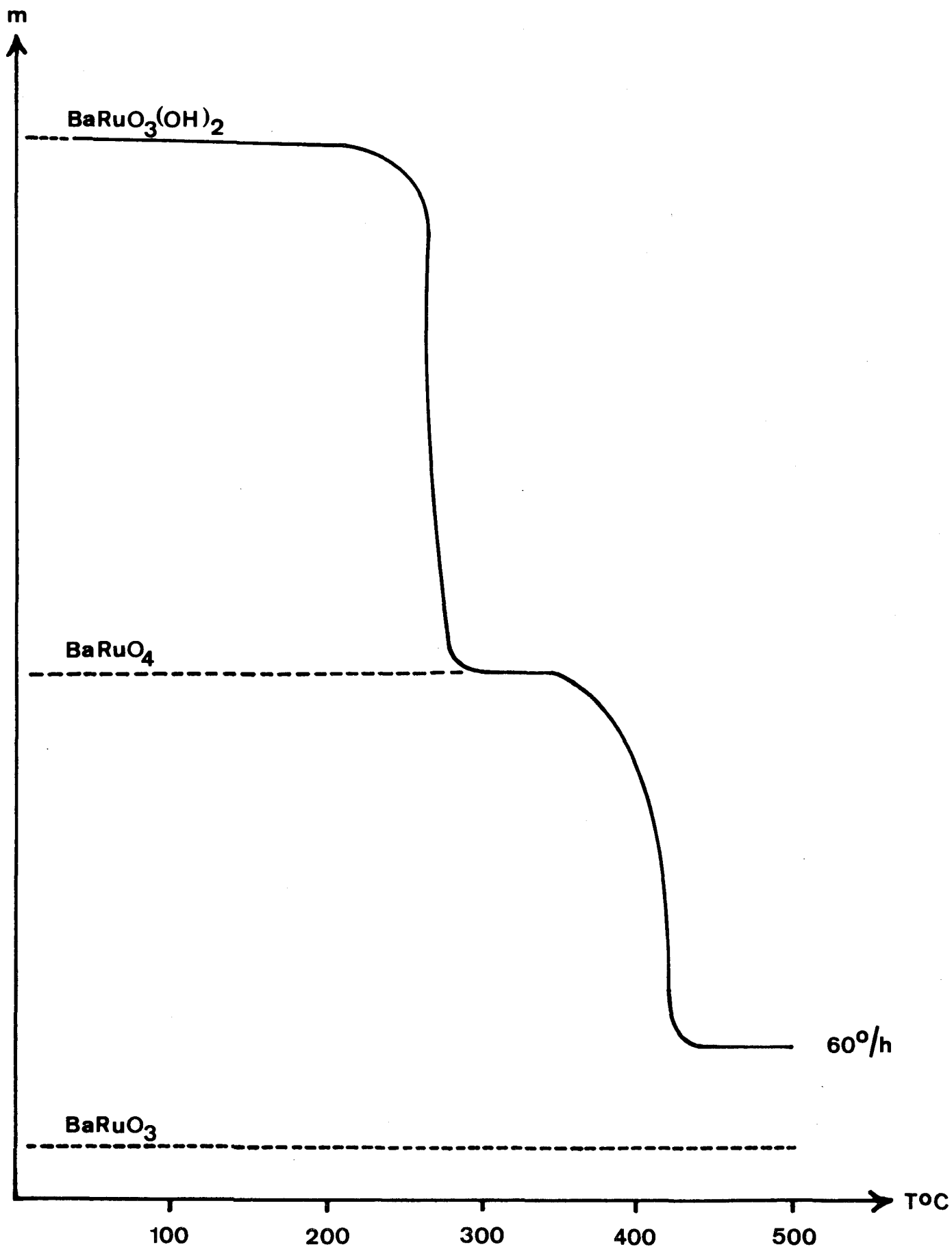


FIGURE 49



Décomposition thermique du ruthénate de baryum  $\text{BaRuO}_3(\text{OH})_2$  sous oxygène

(40) qui préparent  $\text{BaRuO}_3$  et  $\text{SrRuO}_3$  par chauffage à l'air du ruthénium métal et des carbonates à  $1200^\circ\text{C}$ . Un examen détaillé fait apparaître avant et après cette évolution des différences sensibles qui sont l'indice de modifications structurales importantes. Le ruthénate de strontium deutérié cède plus facilement l'oxygène (le cliché à  $400^\circ\text{C}$  est identique à celui de la forme haute température issue de l'hydrate normal).

Le mauvais état de cristallisation des sels  $\text{MRuO}_4$  et  $\text{MRuO}_{3+x}$  (M = Ba, Sr) s'oppose à une mesure précise de leurs raies de diffraction. Les ruthénates anhydres ne se réhydratent que partiellement en milieu alcalin.

II - EXISTENCE DE SELS DE RAPPORT OSMIUM / METAL SUPERIEUR A 1

Il n'est fait aucune mention bibliographique d'osmiates acides. La non existence de l'ion  $\text{HOsO}_4^-$ ,  $\text{pH}_2\text{O}$  en solution aqueuse exclut leur précipitation directe.

Par hydrolyse ménagée des osmiates alcalino-terreux, une nouvelle série de sels insolubles de rapport osmium / métal supérieur à 1 a été isolée.

L'addition d'un acide même dilué provoquant une dégradation des osmiates, l'hydrolyse s'effectue par des reprises successives à l'eau bouillie jusqu'à transformation complète.

Nous avons obtenu ainsi les composés:  $3\text{OsO}_3, 2\text{BaO}, 5\text{H}_2\text{O}$

$2\text{OsO}_3, \text{SrO}, 3\text{H}_2\text{O}$

$2\text{OsO}_3, \text{CaO}, 5\text{H}_2\text{O}$

En raison des masses moléculaires élevées de ces sels, l'analyse chimique détermine seulement le rapport osmium / métal mais n'évalue pas avec certitude le degré d'hydratation qui sera précisé par thermogravimétrie.

Analyse  $3\text{OsO}_3, 2\text{BaO}, 5\text{H}_2\text{O}$

	Os	Ba	Os/Ba
Calculé %	51,34	24,72	1,50
Trouvé %	50,62	25,67	1,44

Analyse  $2\text{OsO}_3, \text{SrO}, 3\text{H}_2\text{O}$

	Os	Sr	Os/Sr
Calculé %	59,98	13,82	2
Trouvé %	58,23	13,61	1,97

Analyse  $2\text{OsO}_3, \text{CaO}, 5\text{H}_2\text{O}$

	Os	Ca	Os/Ca
Calculé %	61,10	6,44	2
Trouvé %	59,00	7,17	1,73

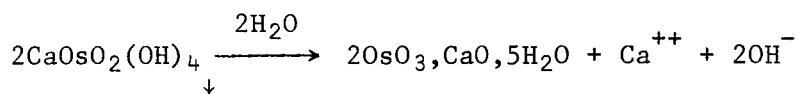
Le dosage du sel de calcium se heurte à deux inconvénients majeurs:

- l'écart existant entre les teneurs pondérales en osmium des sels correspondant aux deux formules possibles (2 Os pour 1 Ca et 3 Os pour 2 Ca) n'est pas éloigné de la limite de précision de la méthode analytique de l'osmium.

- le dosage du calcium est contrarié par la carbonatation du sel dont l'influence sur les résultats est sans commune mesure avec l'importance réelle du phénomène, étant donné la masse atomique de l'osmium environ cinq fois supérieure à celle du calcium et par suite le très faible pourcentage pondéral en calcium du sel.

Malgré la carbonatation, le rapport Os/Ca trouvé est supérieur à 1,50 ce qui laisse supposer que la formule probable fait intervenir deux atomes d'osmium pour un atome de calcium.

La réaction suivante:



rend compte du processus d'hydrolyse qui fait apparaître les ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{OH}^-$  en solution. Cette équation est vérifiée en dosant par pHmétrie les ions  $\text{OH}^-$  libérés (Fig.50). Le rapport Os/Ca se trouve ainsi définitivement confirmé.

Le sel de strontium, dont l'analyse établit sans ambiguïté la composition, a servi à démontrer la validité de ce mode opératoire. Il suffit d'hydrolyser une quantité limitée de sel neutre pour que sa transformation soit totale.

#### ETUDE DU SEL DE BARYUM $3\text{OsO}_3, 2\text{BaO}, 5\text{H}_2\text{O}$

Il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline rouge.

Les courbes thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle sous azote désoxygéné mettent en évidence une déshydratation en deux étapes (Fig.51). Les pertes successives de 2 et 3 molécules d'eau conduisent à un trihydrate jaune puis au sel anhydre noir. Le trihydrate est isolé en



maintenant la température constante jusqu'à obtention d'un palier sur le thermogramme (120°C).

Perte de masse

	Calculée %	Trouvée %
2H <sub>2</sub> O (120°C)	3,24	3,43
5H <sub>2</sub> O (220°C)	8,10	7,92

Analyse 3OsO<sub>3</sub>,2BaO,3H<sub>2</sub>O

	Os	Ba	Os/Ba
Calculé %	53,06	25,44	1,50
Trouvé %	52,93	26,41	1,44

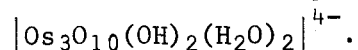
Analyse Ba<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (3OsO<sub>3</sub>,2BaO)

	Os	Ba	Os/Ba
Calculé %	55,87	26,89	1,50
Trouvé %	55,23	27,64	1,45

L'identification des hydrates à 5 et 3 H<sub>2</sub>O et du sel anhydre est faite par diffraction des rayons X (Tableaux XV, XVI, XVII).

Le spectre infrarouge du pentahydrate fait apparaître des bandes d'absorption à 1600, 1130 et 970 cm<sup>-1</sup> (Fig.52, a). La première est due à la vibration de déformation angulaire de l'eau, les deux autres sont caractéristiques des vibrations de déformation  $\delta(\text{Os} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array})$ . Ces attributions sont confirmées par l'examen du spectre du deutérié, les bandes étant respectivement déplacées à 1170, 810 et 730 cm<sup>-1</sup> (Fig.52, b).

Les bandes d'absorption citées subsistent dans les deux spectres après déshydratation partielle à 120°C (Fig. 52, c et d). En conséquence, le passage direct du trihydrate au sel anhydre a lieu par départ simultané d'eau d'hydratation et de groupements hydroxyles, ce qui est concevable si ces deux formes représentatives de l'hydrogène entrent dans la constitution de l'anion dont on peut proposer, par exemple, la formule:



L'atténuation de la bande d'absorption située vers 1600 cm<sup>-1</sup> montre que la formation du trihydrate se fait par perte d'eau d'hydratation.

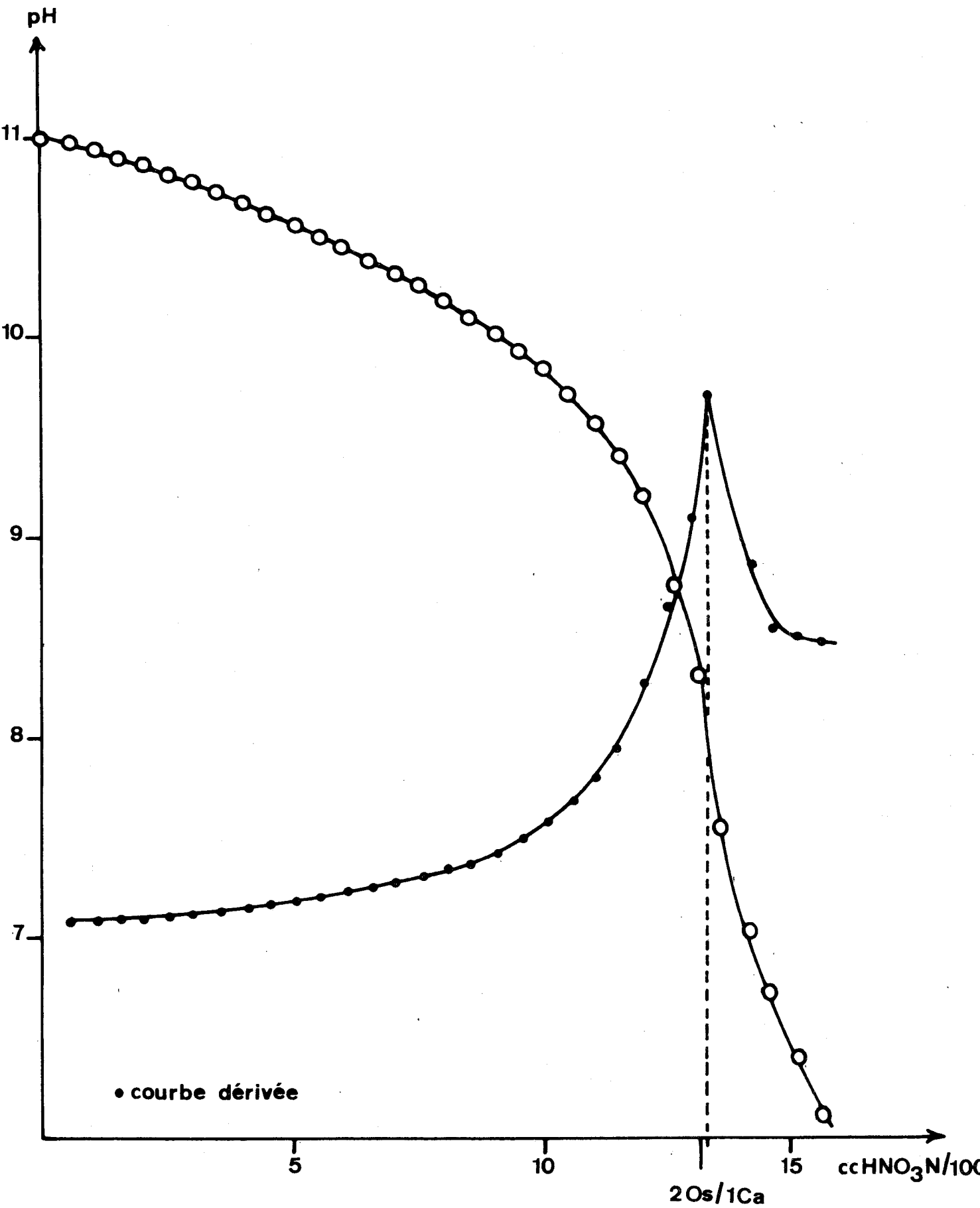


FIGURE 50



Neutralisation des ions  $\text{OH}^-$  libérés lors de l'hydrolyse de  $\text{CaOsO}_2(\text{OH})_4$  ( $0,133 \cdot 10^{-3}$  mole

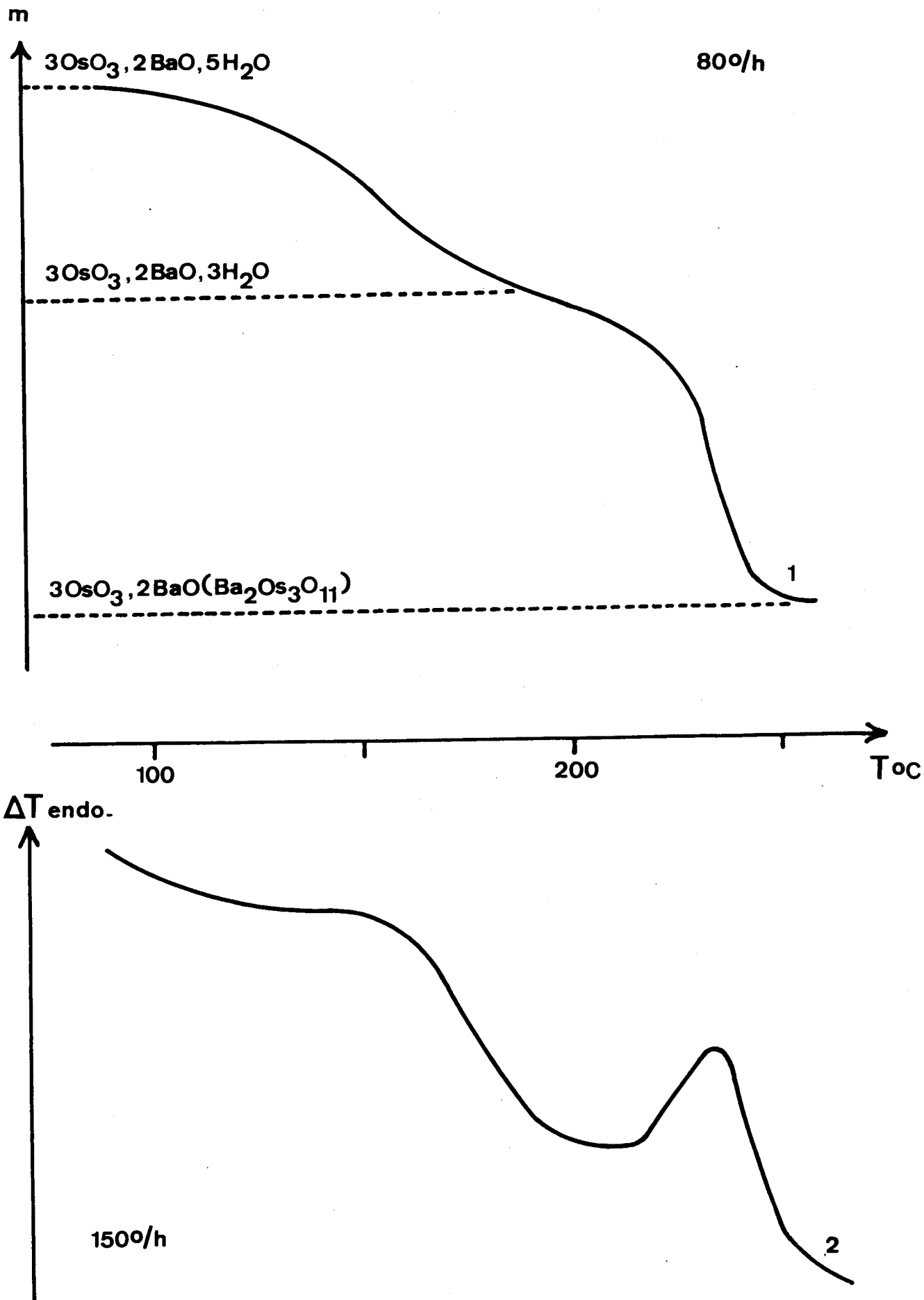
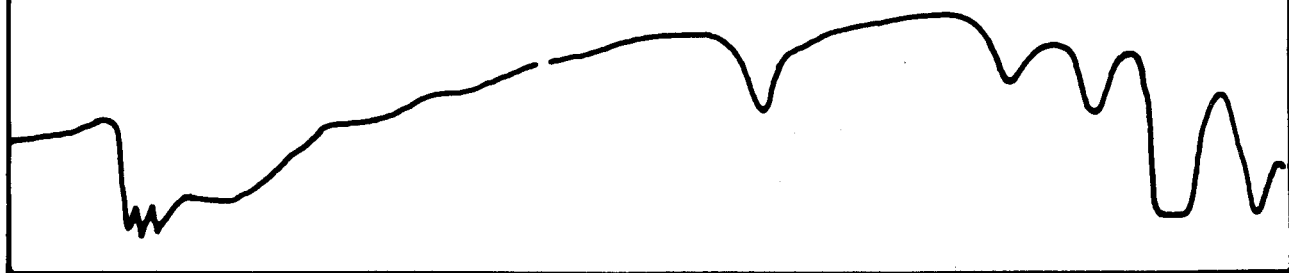


FIGURE 51

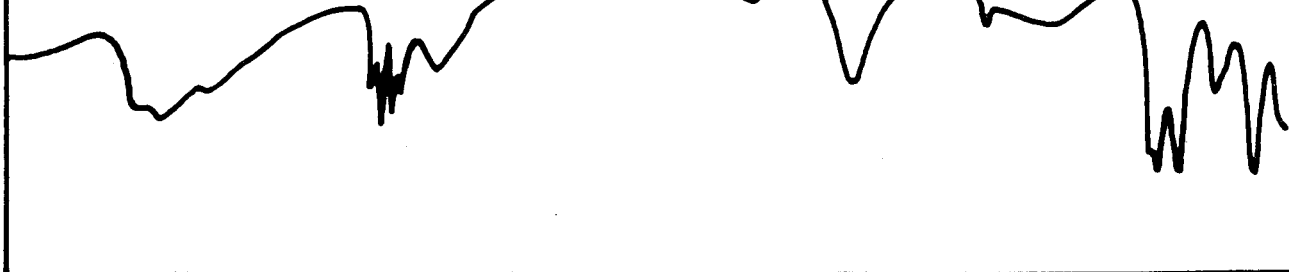


Décomposition thermique du sel  $3OsO_3 \cdot 2BaO \cdot 5H_2O$  sous azote

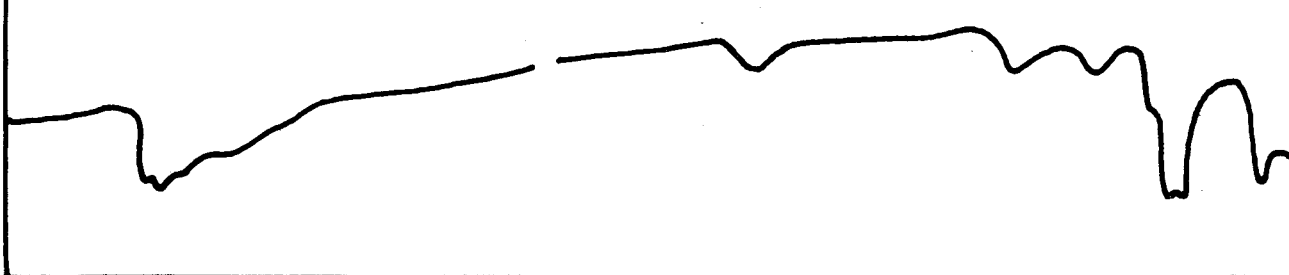
a.  $3\text{OsO}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



b.  $3\text{OsO}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{D}_2\text{O}$



c.  $3\text{OsO}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



d.  $3\text{OsO}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{D}_2\text{O}$



4000 3000 2000 1500 1000 600  $\text{cm}^{-1}$

FIGURE 52



Toutes les bandes d'absorption des molécules d'eau et des groupements OH ont disparu dans le spectre du sel anhydre  $Ba_2Os_3O_{11}$  qui ne se réhydrate pas en suspension dans l'eau. L'ultime déshydratation entraîne donc la destruction définitive de la structure anionique.

Le pentahydrate deutérié a été obtenu en hydrolysant par l'eau lourde  $BaOsO_3(OH)_2$ .

4θ	I	4θ	I	4θ	I
24,80	F	52,35	mF	67,35	f
25,30	mF	53,05	mF	68,00	f
28,40	TF	55,05	mF	68,60	mF
32,50	mF	57,30	TF	70,15	tf
35,50	mf	59,70	tf	72,00	tf
38,20	f	60,35	tf	74,30	tf
46,15	tf	61,80	mF	75,65	tf
49,25	tf	62,50	mF	76,70	mf
49,95	tf	63,45	mF	77,25	mF
50,85	mf	65,75	F	79,00	tf
51,20	mf	66,65	mF	79,40	mf
51,75	f				

TABLEAU XV

Diagramme de diffraction X du sel  $3OsO_3, 2BaO, 5H_2O$

4θ	I	4θ	I	4θ	I
25,45	TF	57,75	f	80,00	F
27,55	TF	58,50	TF	81,05	mF
34,10	F	60,00	mf	82,55	mf
34,75	F	62,35	TF	83,95	mF
38,00	mf	64,60	TF	84,90	mf
38,80	mf	65,15	TF	87,30	mF
40,50	mf	68,05	mF	92,65	mF
47,15	mF	69,40	mF	93,75	mF
51,40	mF	69,90	mF	95,25	f
54,65	mF	72,40	f	99,40	f
55,20	F	77,30	f	100,40	mF
55,75	F	78,10	f	102,05	mF
56,20	f	79,05	mF		

TABLEAU XVI

Diagramme de diffraction X du sel  $30\text{SO}_3, 2\text{BaO}, 3\text{H}_2\text{O}$

4θ	I	4θ	I	4θ	I
33,80	TF	71,60	mf	102,00	f
52,75	f	74,00	f	105,00	F
57,15	TF	80,30	mF	109,50	mF
58,25	TF	82,85	mF	113,50	mF
67,55	F	90,00	mF		

TABLEAU XVII

Diagramme de diffraction X du sel  $30\text{SO}_3, 2\text{BaO}$

ETUDE DU SEL DE STRONTIUM  $2OsO_3, SrO, 3H_2O$

Sur la courbe thermopondérale (Fig.53), les paliers BC et DE révèlent l'existence du monohydrate  $2OsO_3, SrO, 1H_2O$  et du sel anhydre  $SrOs_2O_7$  ( $2OsO_3, SrO$ ).

Le monohydrate est isolé par déshydratation à  $115^\circ C$ .

Analyse  $2OsO_3, SrO, 1H_2O$

	Os	Sr	Os/Sr
Calculé %	63,60	14,65	2
Trouvé %	62,52	15,02	1,92

<u>Perte en masse</u>	Calculée %	Trouvée %
$2H_2O$ ( $115^\circ C$ )	5,68	5,92
$3H_2O$ ( $195^\circ C$ )	8,52	8,59

Les tableaux XVIII et XIX résument le dépouillement des clichés de diffraction X des deux hydrates dont l'état de cristallisation est assez médiocre.

4θ	I	4θ	I	4θ	I
22,30	mf	63,95	mf	82,70	f
24,60	F	67,00	mf	84,70	f
38,40	mF	68,75	mf	86,50	f
41,60	F	70,80	F	91,55	mF
49,50	TF	75,10	f	95,15	tf
56,70	mF	77,35	f	99,00	tf
60,00	mf	78,00	f	101,70	mf
62,00	f	79,55	f	103,65	mf

TABLEAU XVIII

Diagramme de diffraction X du sel  $2OsO_3, SrO, 3H_2O$

4θ	I	4θ	I	4θ	I
23,50	mf	60,60	mf	88,50	mf
30,25	mF	61,70	mf	92,75	mf
36,60	mf	63,65	TF	96,20	F
38,25	F	68,05	TF	98,55	mF
48,20	mF	72,60	mf	102,75	mf
49,40	F	75,20	F	107,70	mf
51,40	mf	79,55	mf	112,65	mf
55,65	TF	82,70	mf	115,25	F

TABLEAU XIX

Diagramme de diffraction X du sel  $2\text{OsO}_3, \text{SrO}, \text{H}_2\text{O}$

Le passage au monohydrate est marqué par un assombrissement de la teinte marron clair du produit initial. Le sel anhydre est noir et amorphe aux rayons X.

Les spectres infrarouges des hydrates à 3 et 1  $\text{H}_2\text{O}$  possèdent les bandes caractéristiques de l'eau libre (Fig.54). L'éclatement des bandes de vibration de valence est imputable à l'existence de liaisons hydrogène de force variable. La bande attribuable à la vibration de déformation  $\nu_2$  de l'angle  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  est nette à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  dans les deux spectres. La dernière molécule d'eau est mieux liée à l'édifice cristallin d'où une température de déshydratation plus élevée.

Les bandes existant dans le domaine  $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  ne résultent donc pas de vibrations de déformation  $\delta(\text{OsOH})$  de groupements hydroxyles. Celle relevée à  $950 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du monohydrate subsiste d'ailleurs dans le spectre du sel anhydre.



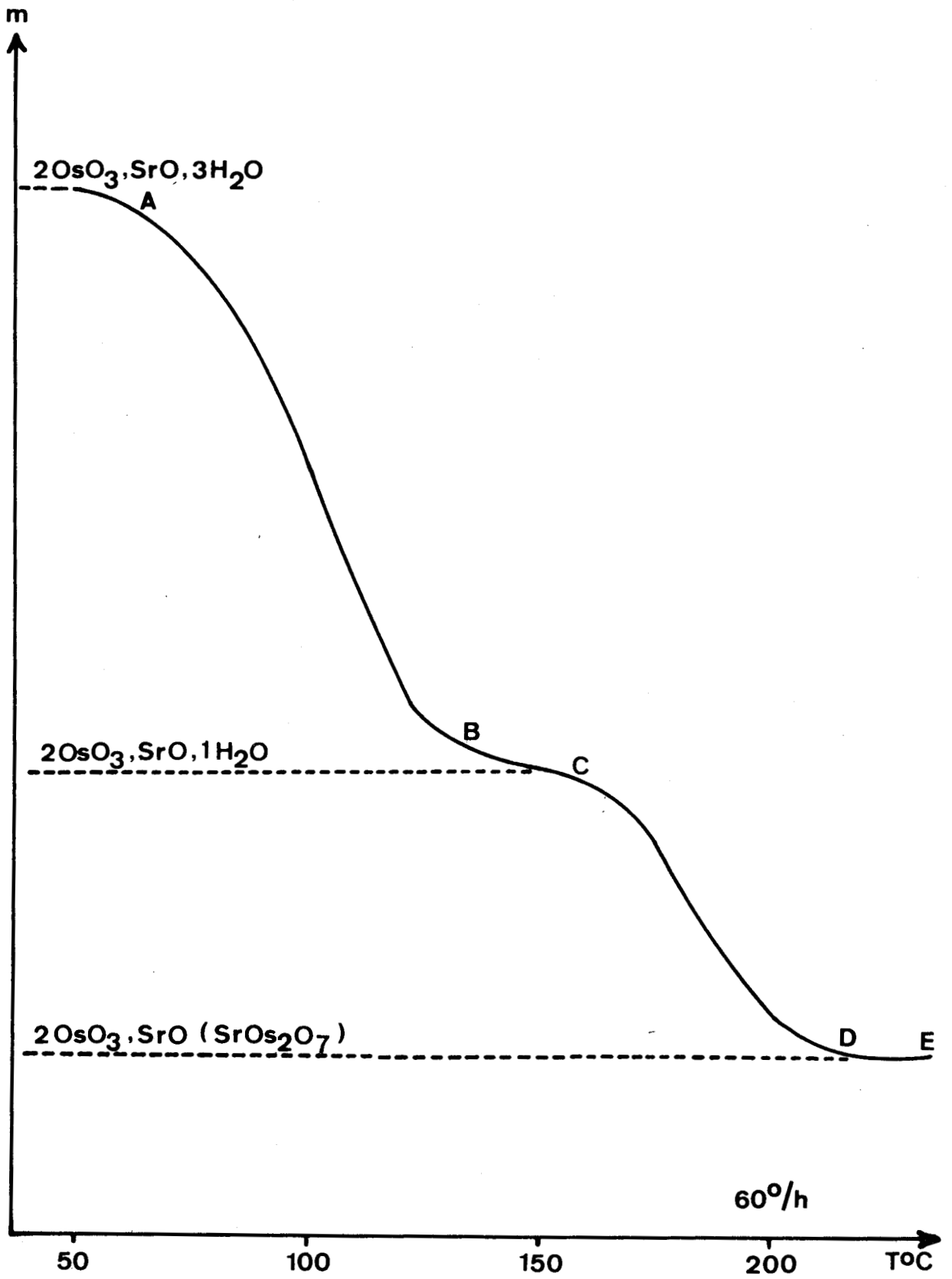
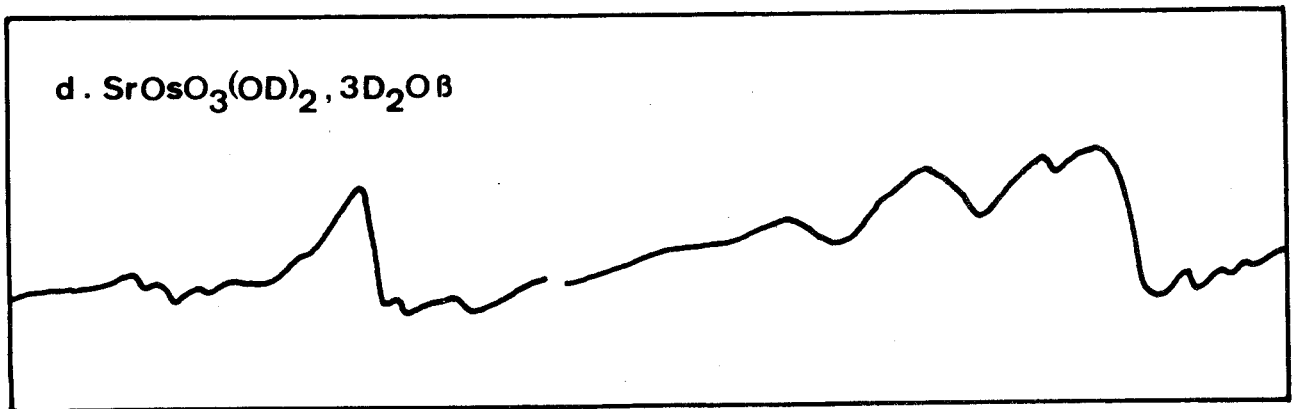
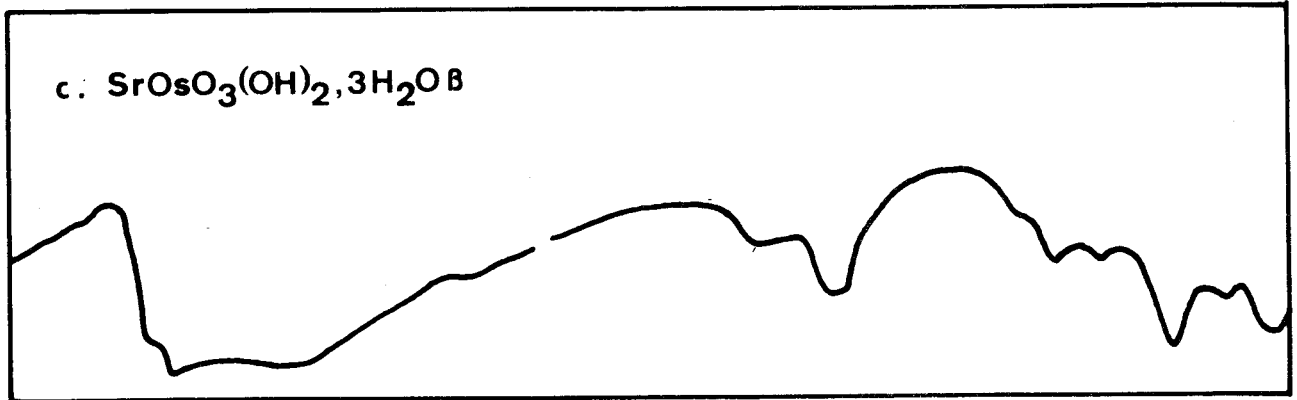
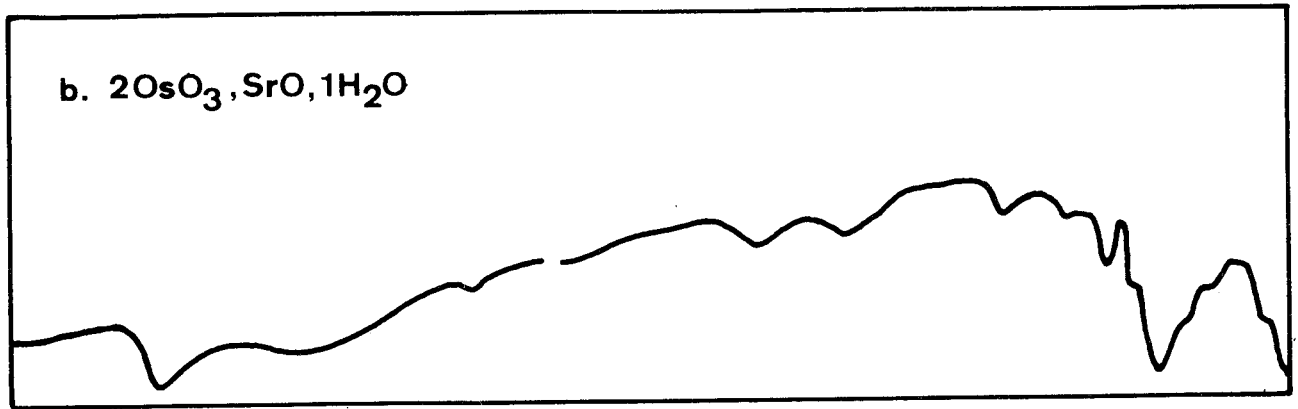
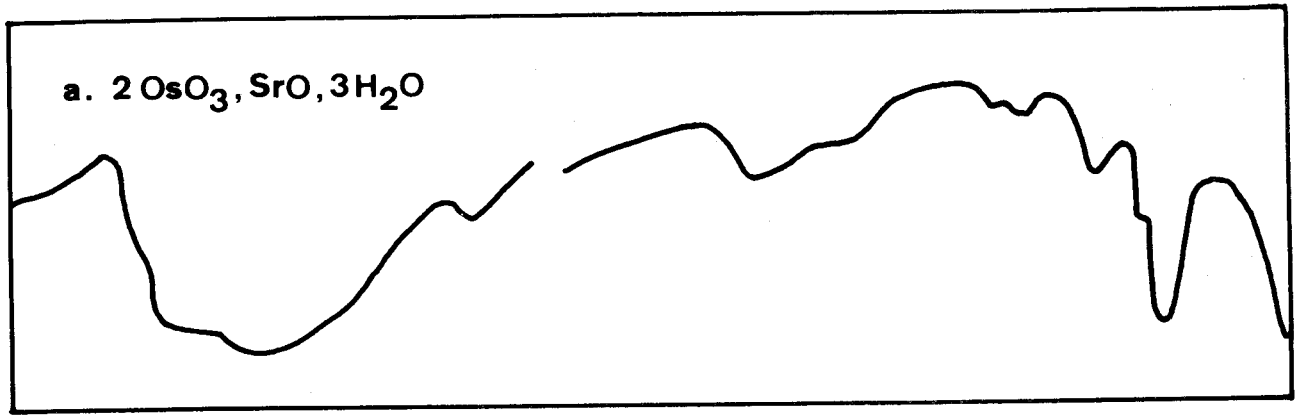


FIGURE 53

Déshydratation du sel  $2OsO_3 \cdot SrO \cdot 3H_2O$  sous azote





4000 3000 2000 1500 1000 600  $\text{cm}^{-1}$



FIGURE 54

ETUDE DU SEL DE CALCIUM  $2\text{OsO}_3, \text{CaO}, 5\text{H}_2\text{O}$

Le dépouillement du diagramme de diffraction X est limité aux huit premières raies qui sont suffisantes pour la caractérisation de l'hydrate (Tableau XX). Le cliché présente pour les angles de diffraction plus élevés un aspect confus qui nuit à son interprétation.

$4\theta$	I
23,75	TF
34,00	f
37,05	mf
37,95	mF
46,85	mf
47,70	F
49,55	mF
51,50	mf

TABLEAU XX

Diagramme de diffraction X de  $2\text{OsO}_3, \text{CaO}, 5\text{H}_2\text{O}$

La déshydratation a lieu en une seule étape et conduit à un sel anhydre noir, amorphe aux rayons X (Fig.55, a).

Perte en masse

	Calculée %	Trouvée %
5 $\text{H}_2\text{O}$	12,85	13,20

Le spectre infrarouge du pentahydrate présente les bandes correspondant aux vibrations des molécules d'eau de cristallisation liées par des liaisons hydrogène plus ou moins intenses (Fig.55, b). Dans le sel anhydre,

l'absorption est diffuse et il est difficile d'y distinguer des maxima.

Contrairement au sel de baryum, les sels anhydres de strontium et de calcium sont facilement réhydratables, ce qui confirme l'existence exclusive d'eau de cristallisation dans ces hydrates.

Tous nos essais de synthèse de sels de calcium et de strontium deutériés ont échoué. Le taux de deutériation, déjà modéré pour le sel de baryum, est devenu insuffisant.

Le degré d'hydratation proposé pour les sels de baryum, de strontium et de calcium est le plus probable compte tenu de la faible variation de masse entraînée par la déshydratation, de la pureté des produits et de leur facile oxydation en tétroxyde volatil.

#### REGENERATION DES OSMIATES 1 - 1

La réaction de formation des sels de rapport osmium / métal supérieur à 1 est réversible: les composés mis en suspension dans une solution basique contenant les ions alcalino-terreux correspondants régénèrent très lentement les osmiates stables d'origine  $BaOsO_3(OH)_2$  et  $CaOsO_2(OH)_4$ .

Dans le cas du strontium, se forme un tétrahydrate cristallisé jaune dont le cliché de diffraction X (Tableau XXI) est totalement différent du tétrahydrate rose de départ. Nous sommes donc en présence de deux variétés cristallines. Pour les différencier, nous désignerons par  $\alpha$  le produit obtenu par précipitation directe (forme rose) et par  $\beta$  celui issu du sel acide par réaction inverse.

#### Analyse $SrOsO_4, 4H_2O$ jaune ( $\beta$ )

	Os	Sr	Os/Sr
Calculé %	45,96	21,17	1
Trouvé %	45,57	22,11	0,95

Le dosage met en évidence une carbonatation sensible de cet osmiate. Elle est inhérente au mode complexe de préparation dont les diverses étapes se résument ainsi:

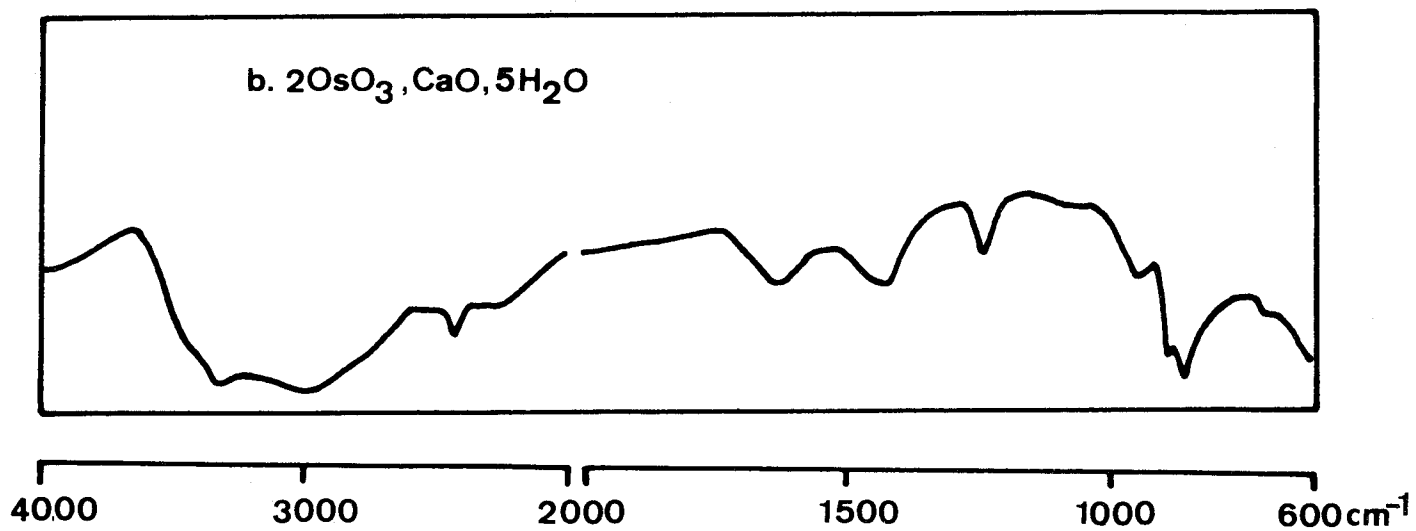
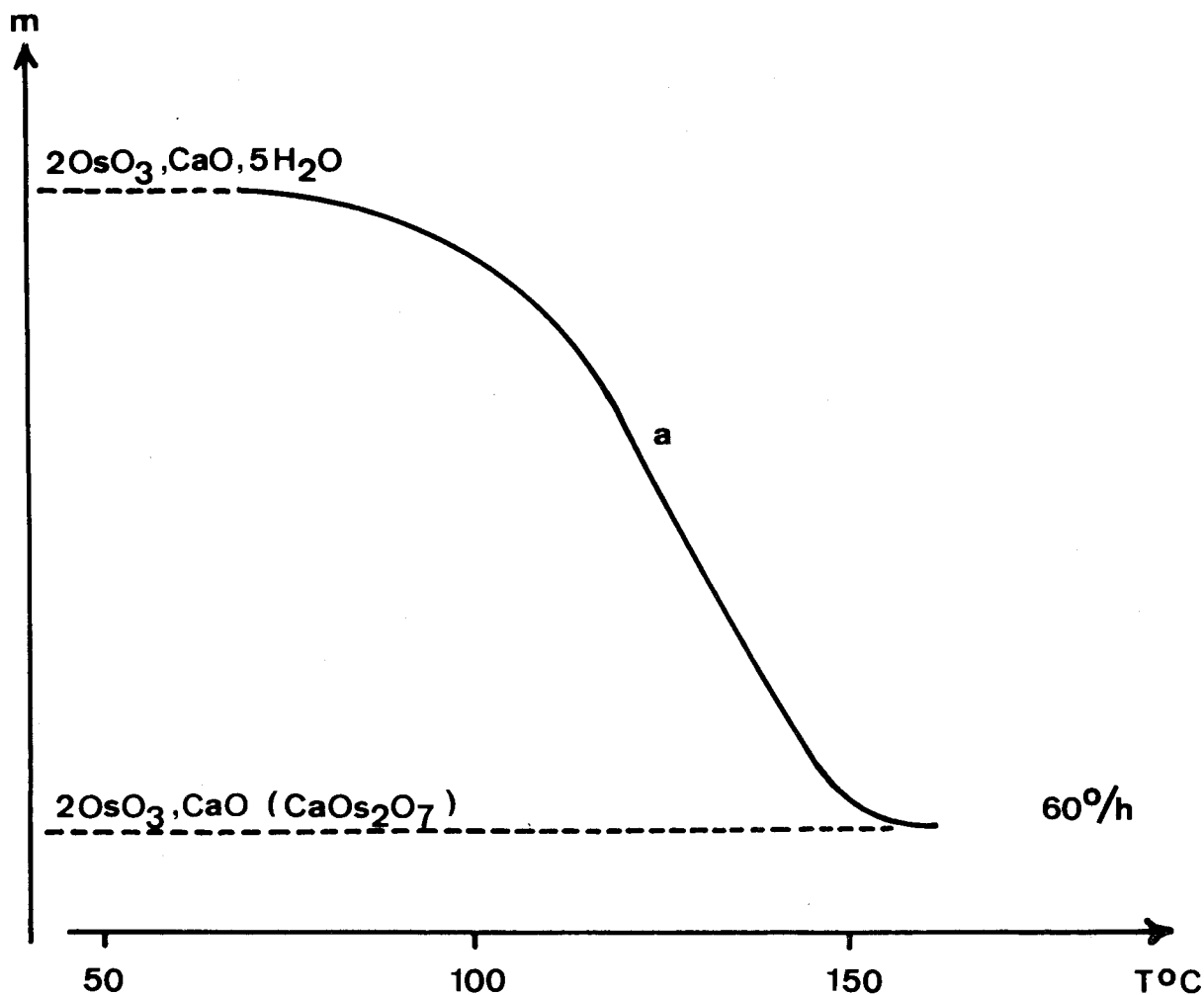


FIGURE 55

a - Evolution thermique du sel  $2OsO_3, CaO, 5H_2O$  sous azote

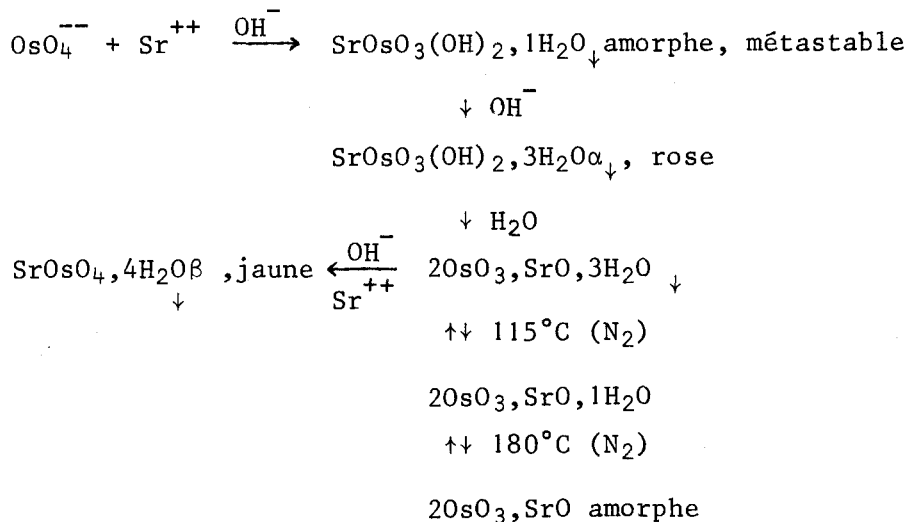
b - Spectre infrarouge de  $2OsO_3, CaO, 5H_2O$



4θ	I	4θ	I	4θ	I
23,25	mf	49,15	mf	64,60	F
29,55	F	51,60	tf	66,00	tf
31,90	mF	52,30	mF	66,85	tf
36,35	TF	53,85	F	70,00	mf
37,30	tf	56,75	mf	70,75	F
38,30	F	59,75	mf	71,80	f
46,80	mF	60,75	F	72,30	f
47,35	mF	61,25	mF	72,90	f
48,05	mF	62,95	f	73,75	mF
48,55	TF	63,70	tf	75,50	mF

TABLEAU XXI

Diagramme de diffraction X de l'osmate de strontium tétrahydraté β

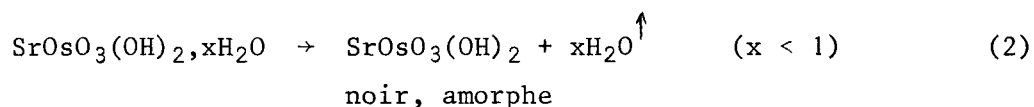
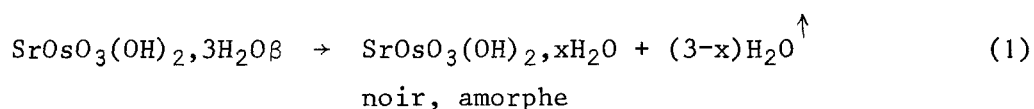


L'étude comparative des spectres infrarouges de SrOsO<sub>4</sub>,4H<sub>2</sub>Oβ et SrOsO<sub>4</sub>,4D<sub>2</sub>Oβ distingue, comme pour la variété α, la présence simultanée d'eau de cristallisation et de groupements hydroxyles.

Les bandes de vibration de valence  $\nu(\text{OH})$  sont étalées dans l'intervalle  $3600 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ , ce fait impliquant l'existence de liaisons par pont hydrogène (Fig.54). La vibration de déformation  $\nu_2$  des molécules d'eau est déplacée de  $1610$  à  $1200 \text{ cm}^{-1}$  par deutériation (rapport des fréquences 1,34). De même, les bandes multiples des vibrations de déformation plane  $\delta(\text{OsOH})$  de la région  $1150 - 900 \text{ cm}^{-1}$  ont pratiquement disparu par effet isotopique; simultanément l'absorption a augmenté dans le domaine  $800 - 700 \text{ cm}^{-1}$ .

La décomposition thermique sous azote de l'osmiate de strontium tétrahydraté  $\beta$  est identique à celle de la forme  $\alpha$ . Le premier stade de la déshydratation consiste en un départ de l'eau de cristallisation qui se traduit par l'existence d'un signal unique en analyse thermique différentielle.

Cependant, un ralentissement net de la vitesse de réaction est constaté sur la fin en régime de température linéairement croissante ( $60^\circ/\text{h.}$ ) sur la courbe thermopondérale. La perte de masse est alors inférieure à celle équivalant à 3 molécules d'eau. Un examen radiocristallographique, à température déterminée, en cours de déshydratation suggère le mécanisme cinétique suivant:



La première phase (1) de la déshydratation est rapide, la deuxième (2) lente et par conséquent non visible en A.T.D. Il est logique de considérer que la dernière molécule d'eau, plus fortement liée, entre dans la constitution de l'anion sous forme de groupements OH, ceux caractérisés par infrarouge.

La déshydratation (eau de cristallisation) de la variété  $\alpha$  et des osmiates de strontium et de calcium à  $2 \text{ H}_2\text{O}$  amorphes semble suivre un processus cinétique analogue.

Il n'a jamais été possible d'observer le passage direct de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  ou réciproquement. La forme  $\beta$  est parfois obtenue à partir de l'ion osmiate, mais une telle précipitation est exceptionnelle.

Les deux variétés cristallines de l'osmiate de strontium tétra-  
hydraté conduisent apparemment au même hydroxo-sel amorphe  $\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2$   
mais la réhydratation redonne préférentiellement la forme tétrahydratée  
d'origine.

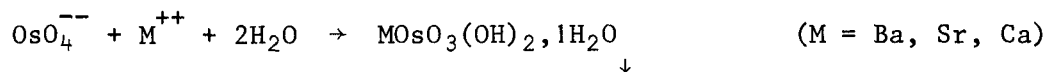


### III - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS

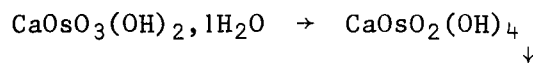
Aucune argumentation irréfutable ne justifie à ce jour la théorie qui considère l'acide osmique comme un diacide faible  $H_2OsO_4$ . A ce sujet, il faut remarquer qu'une constante apparente de deuxième ionisation a été évaluée (41) dans la zone de pH 8,5 - 11. Or notre travail (chapitre V) révèle la nature instable de l'ion  $OsO_4^{2-}$  vis-à-vis de la dismutation dans ce domaine ce qui rend aléatoire toute interprétation des phénomènes. En effet, l'espèce ionique  $HOsO_4^-$  ne peut être obtenue par acidification.

Nous allons montrer que le comportement en milieu aqueux et le rapport osmium / métal des hydrates alcalino-terreux isolés permettent de les assimiler à des sels acides et neutres relatifs au diacide  $H_2OsO_4$ . Cette constatation valorise a posteriori la représentation jusqu'alors purement hypothétique de l'osmium VI sous cette forme.

De rapport osmium / métal égal à 1, les sels qui prennent naissance en milieu basique ont une structure complexe:

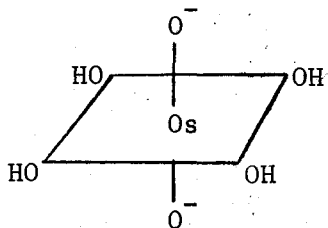


Seul le sel correspondant de calcium subit ensuite une transformation anionique in situ:



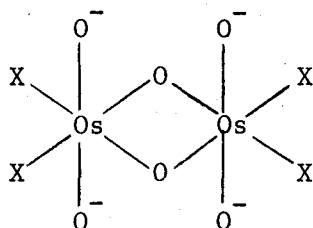
En accord avec les travaux récents de JEZOWSKA (42), nous pensons que l'anion  $|OsO_2X_4|^{2-}$  possède une structure sensiblement octaédrique dans laquelle les deux oxygènes sont en position trans par rapport au métal.

L'osmiate  $CaOsO_2(OH)_4$  présente à  $825\text{ cm}^{-1}$  une bande très forte due à la vibration antisymétrique du groupement  $O - Os - O$  appartenant à l'espèce  $A_{2u}$ . Aucune bande n'est attribuable à la vibration  $\nu_s(OsO_2) - A_{1g}$  vers  $890\text{ cm}^{-1}$ : ce fait implique l'existence effective d'une configuration linéaire trans pour le groupement  $OsO_2$ :



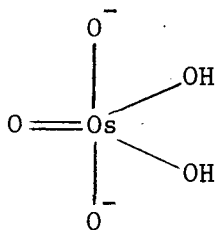
(Symétrie  $D_{4h}$ )

Ces mêmes travaux envisagent en outre la possibilité d'écrire l'anion  $[\text{OsO}_3\text{X}_2]^{2-}$  sous forme d'un complexe binucléaire:



(Symétrie  $D_{2h}$ )

Notre étude des spectres infrarouges des osmiates  $M[\text{OsO}_3(\text{OH})_2]$  semble confirmer cette hypothèse: il n'existe pas de bande forte résultant d'une double liaison  $\text{Os}=\text{O}$  dans le domaine  $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . En conséquence, la structure



nous apparaît peu probable.

Les sels de calcium et de strontium de rapport osmium / métal égal à 2 sont des diosmiates hydratés  $\text{MOs}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ca}$ ). La condensation de l'anion  $\text{HOsO}_4^-$  par élimination d'une molécule d'eau assure la stabilité de l'édifice cristallin en regard de la dismutation.

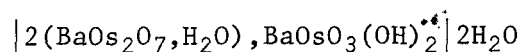
Les relations entre les sels 1 - 1 et 2 - 1 sont du type acido-basique: les sels acides (2 - 1) obtenus par hydrolyse ménagée ( $\text{pH} \simeq 7$ ) des sels neutres (1 - 1) régénèrent ces derniers en milieu alcalin dans certaines conditions.

Les composés caractérisés sont à la fois des sels neutres ou acides d'après leur mode d'obtention et des complexes sans qu'il y ait opposition entre ces deux qualités. Les couples  $\text{HOsO}_4^- - \text{Os}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{OsO}_4^{2-} - \text{OsO}_3(\text{OH})_2^{2-}$  et  $\text{OsO}_4^{2-} - \text{OsO}_2(\text{OH})_4^{2-}$  sont de même acidité puisque le passage de l'un à l'autre des partenaires du couple ne nécessite pas l'intervention de protons:



Les réactions (2) et (3) sont réversibles: la destruction des anions complexes par voie thermique sous azote entraîne le retour à l'ion simple  $\text{OsO}_4^{2-}$ .

Au vu de toutes ces considérations, le sel de baryum ( $\text{Os}/\text{Ba} = 3/2$ ) peut se comparer à un sel mixte



dans lequel l'eau de constitution et les groupements hydroxyles de l'anion complexe à 3  $\text{H}_2\text{O}$  sont respectivement attribués au diosmiate et à l'osmiate.

RESUME ET CONCLUSIONS



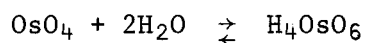
L'étude systématique de l'évolution des solutions d'osmium VI et VIII en fonction du pH a permis d'établir de façon définitive et avec certitude l'existence des degrés d'oxydation V et VII.

L'examen approfondi des mécanismes réactionnels aboutit à des conclusions originales sur la filiation en milieu aqueux des différentes espèces ionisées. De ce fait, le comportement des solutions d'osmium VI vis-à-vis des cations métalliques peut être justifié: la précipitation directe d'osmiates de rapport osmium / métal supérieur à 1 se révèle impossible en raison d'une dismutation de l'osmium VI.

Le tétr oxyde  $OsO_4$  s'hydrate en acide osménique qui subit quatre dissociations successives dont les constantes sont évaluées par des mesures spectrophotométriques:



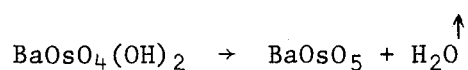
La présence souvent postulée du tétr oxyde sous forme anhydre en milieu acide et neutre se trouve vérifiée par les résultats obtenus lors de la détermination de la première constante d'acidité. En effet, l'équilibre lent:



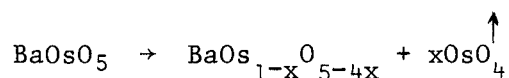
n'est déplacé vers la droite que par ionisation aux pH élevés.

Par action de la baryte sur le tétraoxyde nous avons isolé le sel de baryum  $BaOsO_4(OH)_2$  - relatif à la deuxième fonction acide - et une forme plus hydratée  $BaOsO_4(OH)_2, nH_2O$ . Ces composés sont impurs par suite de la coprécipitation inévitable des sels des autres anions.

L'évolution thermique sous azote et sous oxygène conduit d'abord à l'osménate anhydre  $BaOsO_5$ :



puis à une phase largement non stoechiométrique  $BaOs_{1-x}O_{5-4x}$ :



dont la composition varie de part et d'autre du rapport  $Ba/Os = 1,50$ . La mise en suspension dans l'eau de cette phase procure un mélange d'osménates hydratés: la teneur moyenne en osmium est fonction de la basicité du milieu.

Sous azote, une réduction en  $Ba_2OsO_5$  (osmium VI) est ensuite observée. Par contre, la valence VIII est maintenue sous oxygène jusque dans des sels de rapport  $Ba/Os > 2$ ; le terme final de l'évolution est un composé contenant l'osmium sous deux degrés d'oxydation:  $xOsO_3, yOsO_4, 3BaO$  ( $x + y = 1$ ;  $x \gg y$ ).

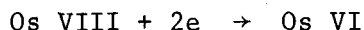
La chimie des osménates de baryum se révèle donc d'une extrême complexité. Le fait le plus remarquable réside dans la stabilité de ces combinaisons jusqu'à des températures relativement élevées.

La réduction des différentes espèces ioniques de l'acide osménique a été suivie par spectrophotométrie, potentiométrie et polarographie.

Seule la forme la plus dissociée  $OsO_6^{4-}$  présente un stade intermédiaire de réduction correspondant à l'osmium heptavalent:

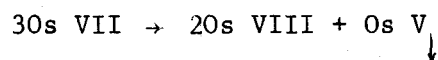
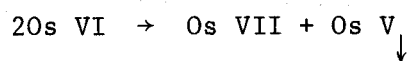


Les autres ions semblent se réduire directement en osmium VI:



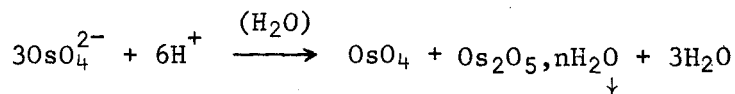
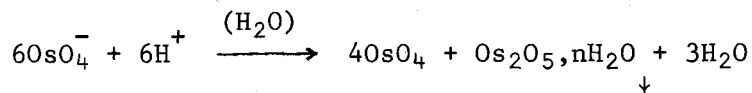
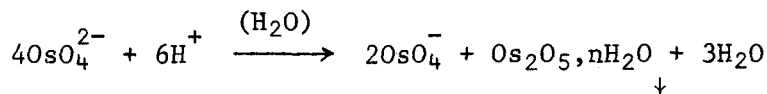
Les ions  $\text{OH}^-$  possèdent un effet réducteur qui affecte vraisemblablement l'ion  $\text{OsO}_6^{4-}$ .

L'acidification des solutions d'osmiates procède par deux réactions successives de dismutation faisant intervenir l'osmium heptavalent en solution et l'osmium pentavalent précipité:



alors que la dismutation en  $\text{OsO}_4$  et  $\text{OsO}_2$  était admise jusqu'à ce jour.

Les réactions ioniques:



apparaissent des plus probables mais n'ont cependant pas pu être établies d'une manière irréfutable en raison des propriétés colloïdales et adsorbantes de l'hémipentoxyle d'osmium.

L'action des cations métalliques sur les solutions d'osmiates se fait selon divers modes de réaction et provoque la formation d'un certain nombre de sels peu solubles. Les réactions sont influencées par les propriétés des cations métalliques et en particulier par:

- le pH de précipitation des hydroxydes
- la solubilité des sels susceptibles de se former
- la possibilité de formation de sels basiques
- l'acidité des solutions de cations

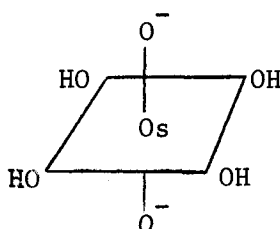


Les résultats obtenus dans le cas des cations alcalino-terreux sont schématisés dans le tableau suivant:

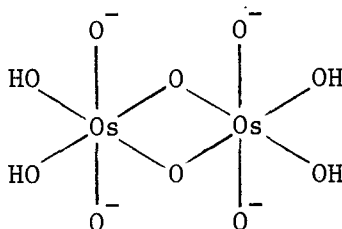
ions	Filiation dans le milieu de précipitation	Evolution thermique sous azote désoxygéné
Ba <sup>++</sup>	$\text{OsO}_4^{--} + \text{Ba}^{++} \xrightarrow{\quad} \text{BaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \text{ amorphe}$ $\downarrow$ $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ stable à } 0^\circ\text{C}$ $\downarrow 20^\circ\text{C}$ $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2 \text{ (s = } 5,7 \cdot 10^{-10}\text{)}$	<p>BaOsO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> amorphe</p> <p>BaOsO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> amorphe</p> <p>BaOsO<sub>4</sub></p>
Sr <sup>++</sup>	$\text{OsO}_4^{--} + \text{Sr}^{++} \xrightarrow{\quad} \text{SrOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \text{ amorphe}$ $\downarrow \text{ (s = } 0,9 \cdot 10^{-4}\text{)}$ $\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O } \alpha \text{ (s = } 1,4 \cdot 10^{-8}\text{)}$	<p>SrOsO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> amorphe</p> <p>SrOsO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> amorphe</p>
Ca <sup>++</sup>	$\text{OsO}_4^{--} + \text{Ca}^{++} \xrightarrow{\quad} \text{CaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \text{ amorphe}$ $\downarrow \text{ (s = } 1,7 \cdot 10^{-4}\text{)}$ $\text{CaOsO}_2(\text{OH})_4 \text{ (s = } 1,7 \cdot 10^{-7}\text{)}$	<p>CaOsO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> amorphe</p> <p>CaOsO<sub>4</sub> <math>\left\{ \begin{array}{l} a = 5,15 \text{ \AA} \\ c = 11,90 \text{ \AA} \end{array} \right.</math></p>

L'analyse thermogravimétrique associée à l'étude infrarouge des hydrates et des composés deutériés a permis de distinguer les deux types d'anions:

-  $|\text{OsO}_2(\text{OH})_4|^{2-}$ , de structure sensiblement octaédrique:



-  $|\text{OsO}_3(\text{OH})_2|^{2-}$ , qui existe probablement sous forme de complexe binucléaire:



Avec les ions  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , l'hydroxyde et l'osmiate précipitent simultanément par suite de solubilités trop voisines. En conséquence, il n'est pas possible d'isoler par cette méthode des sels "purs".

L'ion  $\text{Al}^{+++}$  constitue un cas limite: l'osmiate ne peut plus exister, la formation d'aluminate puis d'hydroxyde étant équivalente à une réaction d'acidification.

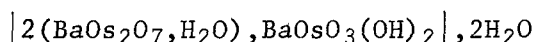
Avec le plomb bivalent apparaissent des sels basiques de formule globale  $\text{PbOsO}_4, x\text{Pb}(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}$ . Le rapport Pb/Os tend vers la valeur 2,5 lorsque l'alcalinité du milieu croît.

Par hydrolyse ménagée des osmiates alcalino-terreux, nous avons préparé une nouvelle série de sels insolubles de rapport osmium / métal supérieur à 1 dont les caractéristiques se résument ainsi:

osmiates de	composé d'hydrolyse	évolution thermique sous azote désoxygéné	produit obtenu par réaction inverse
baryum	$3\text{OsO}_3, 2\text{BaO}, 5\text{H}_2\text{O}$	$3\text{OsO}_3, 2\text{BaO}, 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{OsO}_3, 2\text{BaO}$	$\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2$
strontium	$\text{SrOs}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrOs}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O} - \text{SrOs}_2\text{O}_7$	$\text{SrOsO}_3(\text{OH})_2, 3\text{H}_2\text{O} \beta$
calcium	$\text{CaOs}_2\text{O}_7, 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaOs}_2\text{O}_7$	$\text{CaOsO}_2(\text{OH})_4$

Les diosmiates de strontium et de calcium dérivent de l'anion condensé  $\text{Os}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Le sel de baryum présente un anion complexe renfermant à la fois des groupements hydroxyles et de l'eau de constitution. Nous l'avons assimilé à un sel mixte de formule:

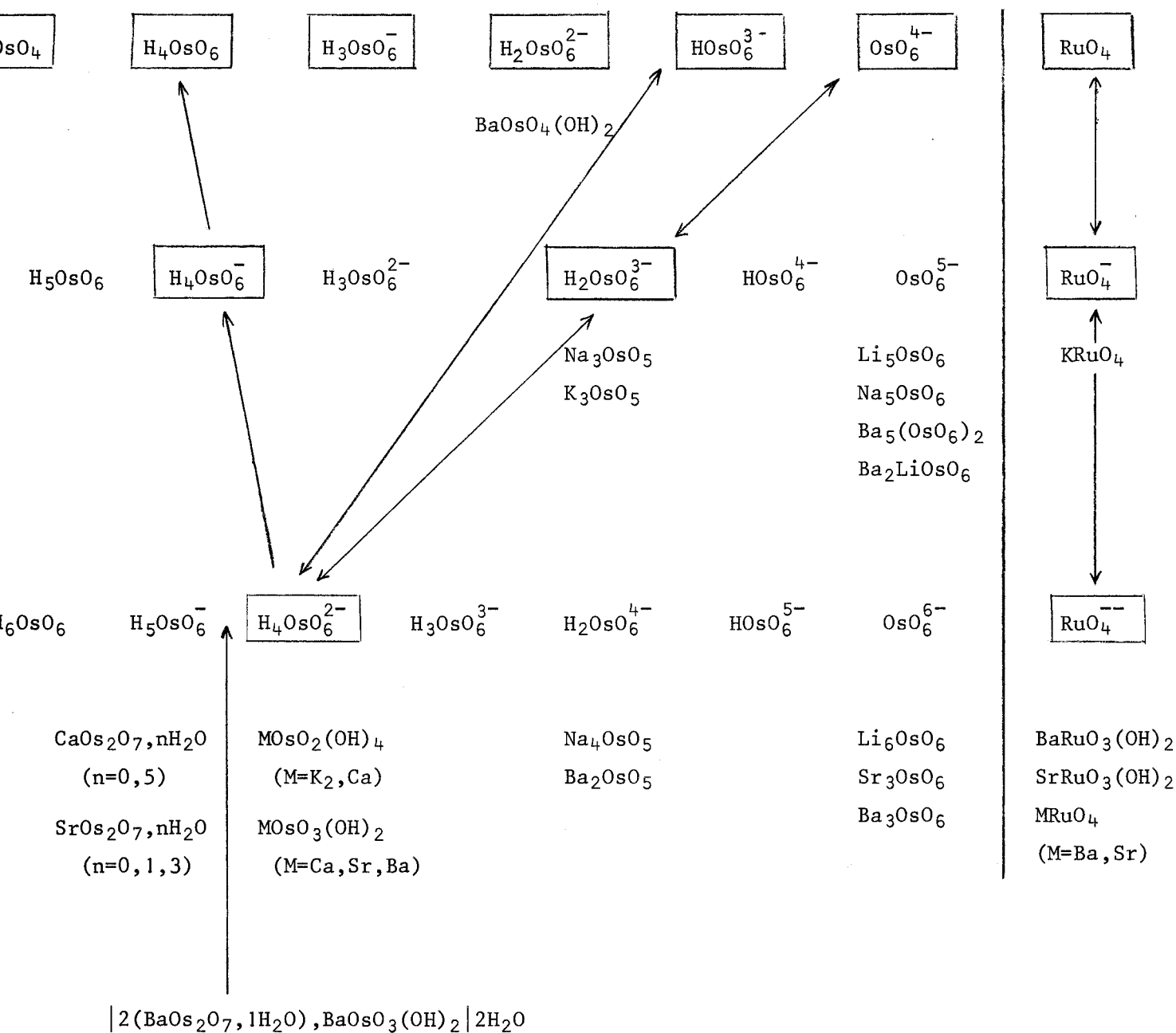


Les osmiates 1 - 1 se régénèrent en milieu alcalin dans certaines conditions: les relations entre les sels 1 - 1 et 2 - 1 sont donc du type acido-basique.

La prise en considération de nos résultats permet d'établir une schématisation cohérente de l'ensemble des formes ionisées de l'osmium VIII, VII et VI identifiées en milieu aqueux et de la totalité des composés solides isolés à ce jour. En parallèle figurent les espèces chimiques des valences correspondantes du ruthénium.

Dans ce tableau, l'acide osménique est symbolisé par  $\text{H}_4\text{OsO}_6$  en raison de la mise en évidence de quatre dissociations successives. Les acides perosmique et osmique sont logiquement désignés par  $\text{H}_5\text{OsO}_6$  et  $\text{H}_6\text{OsO}_6$ : en effet, tous les sels d'osmium VII et VI caractérisés apparaissent comme des complexes basiques dérivés de ces formules (aux molécules d'eau près). Le choix des ions  $\text{H}_4\text{OsO}_6^{2-}$  ( $\text{OsO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_2\text{OsO}_6^{3-}$  ( $\text{OsO}_5^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_4\text{OsO}_6^-$  ( $\text{OsO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ) pour représenter respectivement l'osmium VI et VII en milieu alcalin et l'osmium VII en milieu acide est justifié par:

- la précipitation d'osmiates alcalino-terreux 1 - 1
- l'équilibre  $\text{OsO}_6^{4-} + \text{H}_4\text{OsO}_6^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{OsO}_6^{3-}$
- les réactions ioniques envisagées lors de la dismutation des osmiates.



## BIBLIOGRAPHIE

1. NOWOGROCKI, TRIDOT; Bull. Soc. chim. 1965, p.684
2. NOWOGROCKI, TRIDOT; Bull. Soc. chim. 1965, p.688
3. NOWOGROCKI; Thèse, Lille 1967
4. BREMARD, NOWOGROCKI, TRIDOT; Bull. Soc. chim. 1968, p.1961
5. BREMARD; Thèse, Lille 1971
6. VAN DER WIEL; Chem. Weekbl. 1952, 48, p.597
7. FREMY; Ann. Chim. Phys. 1855, 44, p.391
8. PERICHON, PALOUS, BUVET; Bull. Soc. chim. 1963, p.985
9. RYABCHIKOV; J. appl. Chem. (U.R.S.S.) 1944, 17, p.326
10. SCHATZ; Thèse, Karlsruhe 1959
11. STEPHAN; Thèse, Karlsruhe 1960
12. YOST, WHITE; J. amer. chem. Soc. 1928, 50, p.81
13. SAUERBRUNN, SANDELL; J. amer. chem. Soc. 1953, 75, p.4170
14. KRAUSS, WILKEN; Z. anorg. allg. Chem. 1925, 145, p.151
15. TSCHUGAJEW; C. R. Acad. Sci. 1918, 167, p.162
16. TSCHUGAJEW; Z. anorg. allg. Chem. 1928, 172, p.213
17. PASCAL, CHARONNAT; Nouveau traité de chimie minérale 1958, XIX, p.209
18. SCHOLDER, SCHATZ; Angew. Chem. 1963, 75, p.417
19. SHOLDER; Angew. Chem. 1958, 70, p.591
20. SLEIGHT, LONGO, WARD; Inorg. Chem. 1962, 1, p.245
21. BARTLETT, JHA, TROTTER; Proc. Chem. Soc. 1962, p.277
22. CROWELL, KIRSCHMAN; J. amer. chem. Soc. 1933, 55, p.488
23. HABIG, PARDUE, WORTHINGTON; Anal. Chem. 1967, 39, p.674
24. BEAUFILS, HELLIN, COUSSEMANT; C. R. Acad. Sci. 266, série C, p.496
25. BAVAY, NOWOGROCKI, TRIDOT; Bull. Soc. chim. 1967, p.2030
26. BEAUFILS; Bull. Soc. chim. 1969, p.1066
27. BARDIN, GONCHARENKO; Zh. Néorg. Khim. 1970, 15, p.490
28. CLAUS; Bull. Acad. Sci. Petersb. 1863, 6, p.145
29. HEPWORTH, ROBINSON, WESTLAND; J. chem. Soc. 1954, p.4269
30. DWYER, HOGARTH; J. amer. chem. Soc. 1953, 75, p.1008

31. DWYER, HOGARTH; J. amer. chem. Soc. 1955, 77, p.6152
32. FREMY; Ann. Chim. Phys. 1855, 44, p.391
33. TARTE; Spectrochim. Acta 1958, 13, p.107
34. SCARGILL; J. chem. Soc. 1961, p.4444
35. NAKAMOTO; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,  
John Wiley, New York, 1963
36. HARTERT, GLEMSER; Z. Elektrochem. 1956, 60, p.746
37. GLEMSER; Angew. Chem. 1961, 24, p.785
38. LOTT, SYMONS; J. chem. Soc. 1960, p.973
39. ANDRIANOV, PORAI-KOSHITS; Zh. Strukt. Khim. 1962, 3; p.685
40. RANDALL, WARD; J. amer. chem. Soc. 1959, 81, p.2629
41. STAUTZENBERGER, MAC LEAN, HOBBS; Symposium on advances in petrochemicals  
presented before the division of petroleum chemistry  
Am. chem. Soc. 1967, D.85
42. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, HANUZA, BALUKA; Acta Physica Polonica 1970, 4, p.563

