



50376 1977 116

#### présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

# **DOCTEUR-INGENIEUR**

par

# **Bernard MOUCHEL**

Ingénieur E.N.S.C.L.

# TRANSFERTS ELECTRONIQUES ET REACTIONS CHIMIQUES DES HYDROXO OXO OSMATES (VI), CHLORO OXO OSMATES (VI) ET CHLOROOSMATES (IV) ET (III).ELECTROSYNTHESES.



Soutenue le 23 Juin 1977 devant la Commission d'examen

MM.	Μ.	LUCQUIN	Président
	C.	BREMARD	Rapporteur
	G.	NOWOGROCKI	
	Ρ.	PERROT	Examinateurs
	J.C.	BAVAY	

## DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

#### MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

# PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit

# et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPE DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN ZAMANSKI.

# PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE

# DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

#### MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

# PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

# DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

#### **PROFESSEURS TITULAIRES**

M. BACCHUS Pierre M. BEAUFILS Jean-Pierre M. BECART Maurice M. BILLARD Jean M. BIAYS Pierre BONNEMAN Pierre Μ. M. BONNOT Ernest M. BONTE Antoine M. BOUGHON Pierre M. BOURIQUET Robert M. CELET Paul M. COEURE Gérard M. CONSTANT Eugène M. DEBOURSE Jean-Pierre M. DELATTRE Charles M. DELHAYE Michel M. DERCOURT Jean M. DURCHON Maurice M. FAURE Robert M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GONTIER Gérard M. GRANELLE Jean-Jacques M. GRUSON Laurent M. GUILLAUME Jean M. HEUBEL Joseph M. LABLACHE-COMBIER Alain M. LACOSTE Louis M. LANSRAUX Guy M. LAVEINE Jean-Pierre M. LEBRUN André M. LEHMANN Daniel

Astronomie Chimie Physique Physique Atomique et Moléculaire Physique du Solide Géographie Chimie Appliquée Biologie Végétale Géologie Appliqué Algèbre Biologie Végétale Géologie Générale Analyse Electronique Gestion des Entreprises Géologie Générale Chimie Physique Géologie Générale Biologie Expérimentale Mécanique Physique du Solide Electronique Mécanique Sciences Economiques Algèbre Microbiologie Chimie Minérale Chimie Organique Biologie Végétale Physique Atomique et Moléculaire Paléontologie Electronique Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline
Μ.	LINDER Robert
Μ.	LOMBARD Jacques
Μ.	LOUCHEUX Claude
Μ.	LUCQUIN Michel
Μ.	MAILLET Pierre
Μ.	MONTARIOL Frédéric
Μ.	MONTREUIL Jean
Μ.	PARREAU Michel
Μ.	POUZET Pierre
Μ.	PROUVOST Jean
Μ.	SALMER Georges
Μ.	SCHILTZ René
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène
Μ.	SEGUIER Guy
Μ.	TILLIEU Jacques
Μ.	TRIDOT Gabriel
Μ.	VIDAL Pierre
Μ.	VIVIER Emile
Μ.	WERTHEIMER Raymond
Μ.	7EYTOUNIAN Radvadour

Physique Atomique et Moléculaire Biologie et Physiologie Végétales Sociologie Chimie Physique Chimie Physique Sciences Economiques Chimie Appliquée Biochimie Analyse Analyse numérique Minéralogie Electronique Physique Atomique et Moléculaire Géométrie Electrotechnique Physique Théorique Chimie Appliquée Automatique Biologie Cellulaire Physique Atomique et Moléculaire Mécanique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

Μ.	BELLET Jean
Μ.	BKOUCHE Rudolphe
Μ.	BODARD Marcel
Μ.	BOILLET Pierre
Μ.	BOILLY Bénoni
Μ.	BRIDOUX Michel
Μ.	CAPURON Alfred
M.	CORTOIS Jean
Mme	DACHARRY Monique
Μ.	DEPREZ Gilbert
Μ.	DEVRAINNE Pierre
Mme	EVRARD Micheline
Μ.	GOSSELIN Gabriel
Μ.	GOUDMAND Pierre
Μ.	GUILBAULT Pierre
Μ.	HERMAN Maurice
Mme	LEHMANN Josiane
Μ.	LENTACKER Firmin
Μ.	LEROY Jean-Marie
М.	LOUAGE Francis
Μ.	MAIZIERES Christian
M1e	MARQUET Simone
Μ.	MIGEON Michel
Μ.	MONTEL Marc
Μ.	MONTUELLE Bernard
Μ.	NICOLE Jacques
Μ.	PAQUET Jacques
Μ.	RACZY Ladislas
Μ.	ROUSSEAU Jean-Paul
Μ.	SLIWA Henri
Μ.	WATERLOT Michel

Physique Atomique et Moléculaire Algèbre Biologie Végétale Physique Atomique et Moléculaire Biologie Animale Chimie Physique Biologie Animale Physique Nucléaire et Corpusculaire Géographie Physique Théorique Chimie Minérale Chimie Appliquée Sociologie Chimie Physique Physiologie Animale Physique Spatiale Analyse Géographie Chimie Appliquée Electronique Automatique Probabilités Chimie Physique Physique du Solide Biologie Appliquée Chimie Appliquée Géologie Générale Electronique Physiologie Animale Chimie Organique Géologie Générale

# MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel M. ANTOINE Philippe M. BART André Mme BATTIAU Yvonne Sciences Economiques Analyse Biologie Animale Géographie

Μ. **BEGUIN Paul** Μ. **BONNELLE Jean-Pierre** Μ. BOSCO Denis BREZINSKI Claude Μ. Μ. **BRUYELLE** Pierre Μ. CARREZ Christian Μ. **COQUERY** Jean-Marie Μ. CORDONNIER Vincent Μ. COUTURIER Daniel Μ. CRAMPON Norbert Μ. **CROSNIER** Yves DEBRABANT Pierre Μ. Μ. DEGAUQUE Pierre Μ. **DELORME** Pierre Μ. DE PARIS Jean-Claude Μ. DHAINAUT André DELAUNAY Jean-Claude Μ. Μ. DERIEUX Jean-Claude Μ. DOUKHAN Jean-Claude Μ. DUBOIS Henri Μ. DUEE Gérard Μ. DYMENT Arthur Μ. ESCAIG Bertrand M. FAKIR Sabah FLAMME Jean-Marie Μ. Μ. FOCT Jacques Μ. FONTAINE Hubert Μ. FONTAINE Jacques Μ. FOURNET Bernard GAMBLIN André Μ. **GERVAIS Michel** Μ. Μ. GOBLOT Rémi **HECTOR** Joseph Μ. Μ. JACOB Gérard Μ. JOURNEL Gérard Μ. KREMBEL Jean LAURENT François Μ. Mle LEGRAND Denise Mle LEGRAND Solange M. LEROY Yves M. LHENAFF René LOCQUENEUX Robert Μ. MACKE Bruno Μ. Μ. MAHIEU Jean-Marie Μ. MESSELYN Jean Μ. MIGNOT Fulbert N'GUYEN VAN CHI Régine Μ. Μ. **NOTELET Francis** Μ. NUSSEMBAUM Maurice Μ. **PARSY Fernand** Μ. **PAUPARDIN Colette** Μ. PECQUE Marcel Μ. PERROT Pierre Μ. PERTUZON Emile Μ. **PETIT Francis** Μ. PONSOLLE Louis Μ. **POVY Lucien** Μ. **RICHARD Alain** Μ. ROGALSKI Marc Μ. ROY Jean-Claude SIMON Michel Μ. SOMME Jean Μ.

Mécanique Chimie Probabilités Analyse Numérique Géographie Informatique Psycho-Physiologie Informatique Chimie Organique Géologie Electronique Géologie Appliquée Electronique Physiologie Animale Mathématiques Biologie Animale Sciences Economiques Microbiologie Physique du Solide Physique Géologie Mécanique Physique du Solide Algèbre Technologie de Construction Génie Mécanique Physique Electronique Biochimie Géographie Gestion des Entreprises Algèbre Géométrie Informatique Physique Atomique et Moléculaire Biochimie Automatique Algèbre Algèbre Electronique Géographie Physique théorique Physique Physique Atomique et Moléculaire Physique Atomique et Moléculaire Analyse Numérique Géographie Electrotechnique Sciences Economiques Mécanique Biologie Physiologie Végétales Chimie Physique Chimie Appliquée Physiologie Animale Chimie Organique Chimie Physique Automatique Biologie Analyse Psycho-Physiologie Sociologie Géographie

- Mle SPIK Geneviève M. STANKIEWICZ François M. STERBOUL François M. TAILLEZ Roger M. THERY Pierre M. TOP Gérard M. TOULOTTE Jean-Marc M. TREANTON Jean-René M. VANDORPE Bernard M. VILLETTE Michel M. WALLART Francis M. WERNER Georges
- Mme ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie Sciences Economiques Informatique Biologie Electronique Sciences Economiques Automatique Sociologie Chimie Minérale Mécanique Chimie Informatique Algèbre Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur G. TRIDOT. Nous le remercions d'avoir bien voulu nous accueillir dans son Laboratoire.

Monsieur le Professeur M. LUCQUIN nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ; qu'il veuille bien agréer l'expression de notre déférente gratitude.

Nous remercions très sincèrement Monsieur C. BREMARD, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail et a bien voulu en être le rapporteur.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur G. NOWOGROCKI, Maître de Conférences à l'Université de Picardie, pour nous avoir fait bénéficier de son expérience en analyse numérique et avoir accepté de faire partie du jury.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur P. PERROT, Maître de Conférences et à Monsieur J.C. BAVAY, qui ont bien voulu juger ce travail. Nous sommes également reconnaissant à Monsieur J.C. BAVAY d'avoir amorcé cette étude et de nous avoir aidé par de fructueuses discussions.

Mademoiselle OLIVIER a réalisé l'impression de cette thèse avec soin. Nous l'en remercions très vivement.

Nos remerciements vont aussi à tous nos camarades et au personnel du Laboratoire pour l'amitié qu'ils nous ont constamment témoignée.



# SOMMAIRE

	Pag
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES HYDROXO OXO OSMATES (VI) - REDUCTION ELECTROCHIMIQU	JE 7
RESULTATS	10
1. Les hydroxo oxo osmates (VI) - Equilibre chimique	10
<ol> <li>Les hydroxo oxo osmates (VI) - Réduction électro- chimique</li> </ol>	12
3. Etude de l'interaction entre l'osmium IV et l'osmium VI	18
3.1. Milieu NaOH 9,5 N	18
3.2. Milieu NaOH N/10	23
3.3. Etude du précipité d'osmium V	23
DISCUSSION	26
PARTIE EXPERIMENTALE	33
CHAPITRE II : L'OSMIUM VIII - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU	
TETROXYDE D'OSMIUM EN MILIEU ACIDE	39
RESULTATS	43
1. Etude voltampérométrique	45
2. Réduction coulométrique	46
2.1. Milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49
2.2. Milieu HCl	53
DISCUSSION	56
PARTTE EXPERIMENTALE	59

59

		_
A		Page
CHAPITRE III :	LES CHLORO OXO OSMATES (VI) - EQUILIBRE CHIMIQUE -	
	REDUCTION CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE	63
RESULTATS		65
	1. Les chloro oxo osmates (VI) - équilibre chimique	65
	2. Les chloro oxo osmates (VI) - réduction électro-	
	chimique	71
	2 1 Voltamétrie cyclique	71
	2.2 Voltampérométrie	74
	2.2. Voltamperometric 2.3. Coulométric à potenticl imposé	77
	2.4. Voltamétric avalique au cours de la réduction	
	2.4. Voltametrie cyclique au cours de la reduction	00
	$\frac{1}{2}$ 2 5 Magung anotherbetemétriques eu cours de la	02
	2.5. Mesures spectrophotometriques au cours de la	07
	Peduction de l'osmium vi	04
	2.6. Voltamperometrie au cours de la reduction	00
	de 1 Osmium VI	00
	3. Le tétrachlorodioxoosmate (2-) - Réduction	
	chimique par les ions Cl	94
DISCUSSION		99
PARTIE EXPER	RIMENTALE	103
CHAPITRE IV :	LES CHLOROOSMATES (IV) ET (III) - TRANSFERTS ELEC-	
	TRONIQUES, ANATION PAR LES IONS CHLORURE ET AQUATION	107
RESULTATS		111
		с. н С
	1. Les chloroosmates (IV) - anation par Cl	111
	1.1. Mesures spectrophotométriques	111
	1.2. Voltamétrie cyclique	112
	1.3. Voltampérométrie	113
	1.4. Coulométrie	115

	Page
2. Les chloroosmates (III) - Anation par Cl et	
aquation	120
2.1. Mesures spectrophotométriques	121
2.2. Voltamétrie cyclique	123
2.3. Voltampérométrie	125
2.4. Coulométrie	126
3. Spectroscopie électronique des chloroosmates (IV)	
et (III)	131
4. Oxydation des chloroosmates (III) par le tétra-	
chlorodioxoosmate (VI)	135
4.1. Spectrophotométrie	135
4.2. Voltamétrie cyclique	137
4.3. Réactions d'amphotérisation au cours de la	
réduction électrochimique de l'osmium VI	137
5. Oxydation des chloroosmates (III) par le tétroxyde	
OsO4	137
n en	
DISCUSSION	139
PARTIE EXPERIMENTALE	145
RESUME ET CONCLUSION	151
PART IE EXPERIMENTALE GENERALE	157
· 같은 것 같은	
1. Réactifs	159
2. Méthodes analytiques	159
3. Etudes électrochimiques	160
4. Mesures spectrophotométriques	161
5. Analyse numérique	161
	1.00
6. Analyse cristallographique	162

Détermination du nombre d'espèces absorbantes

163

# INTRODUCTION



Les propriétés catalytiques des composés de l'osmium sont connues depuis longtemps (1 a), mais leur étude ne s'est vraiment développée que depuis le début des années soixante par suite de l'intérêt manifesté pour la catalyse homogène par les complexes des métaux de transition (2, 3).

Un nombre important de travaux sont consacrés à l'action catalytique du tétroxyde d'osmium OsO<sub>4</sub> sur diverses réactions oxydo-réductrices tant en milieu acide que basique (4). La majorité de ces investigations n'a qu'un intérêt spéculatif pour la connaissance des mécanismes réactionnels (5,6,7,8) mais des réactions d'intérêt industriel ont également été abordées, en particulier l'oxydation des oléfines (9,10,11,12) et des alcools (12) par l'oxygène moléculaire en milieu alcalin. Ces substances organiques réduisent le tétroxyde en osmium VI (12 c) ou en osmium IV (10). Une meilleure connaissance des espèces chimiques de ces degrés d'oxydation en milieu basique apparaissait donc souhaitable. La première partie de cette thèse s'attache précisément à une telle étude.

Si les principaux complexes chlorés de l'osmium VI, IV et III sont bien connus à l'état solide (1 b), il n'en est pas de même des espèces chimiques existant en solution aqueuse. L'obtention de données sur ce sujet devient d'autant plus désirable que des recherches récemment effectuées en vue d'applications industrielles concernent la chloruration de l'osmium métal en milieu HCl (13) et l'extraction subséquente par des solvants organiques de l'osmium VI (14) et de l'osmium IV (15) formés.

L'intérêt en catalyse homogène des chlorocomplexes de l'osmium III, n'est assurément pas moindre si l'on considère les travaux réalisés à partir de complexes analogues du ruthénium III et du rhodium III. En effet,ces derniers composés qui sont des produits *commerciaux*,catalysent en solution dans HCl les réactions les plus diverses, pour la plupart d'intérêt industriel : hydratation des alcynes (16,17), isomérisation et polymérisation des oléfines (18,19,20) et polymérisation des alcynes (20), oligomérisation et cooligomérisation d'alcènes (21),hydrogénation des oléfines (20,22) et activation de l'hydrogène (23,24,25,26,27,28), oxydation de l'éthylène (29,30).

Les propriétés catalytiques de l'osmium III ont d'ailleurs été démontrées dans une publication récente :  $OsCl_6^{3-}$  est un catalyseur de fixation de l'azote et, en présence d'agents réducteurs, il se forme de l'ammoniac dans les conditions normales de température et de pression (31).

- 3 -

La seconde partie de notre thèse envisage donc les conditions chimiques et électrochimiques d'obtention des diverses espèces d'osmium VI, IV et III en milieu HC1. La nature des équilibres existant aussi bien entre les divers degrés d'oxydation de l'osmium qu'entre les espèces d'un même état d'oxydation est également étudiée.

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

CHAPITRE I : LES HYDROXO OXO OSMATES (VI) - REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

CHAPITRE II : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU TETROXYDE D'OSMIUM EN MILIEU ACIDE

CHAPITRE III : LES CHLORO OXO OSMATES (VI) - EQUILIBRE CHIMIQUE -REDUCTION CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE.

CHAPITRE IV : LES CHLOROOSMATES (IV) ET (III) : TRANSFERTS ELECTRONIQUES, ANATION PAR LES IONS CHLORURE ET AQUATION.

- 4 -

- (1) R. CHARONNAT, Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome XIX, Masson, 1958,
  (a) p. 186 ;(b) pp. 236, 252, 266.
- (2) G.N. SCHRAUZER, Transition metals in homogeneous catalysis, M. Dekker, New York, 1971.
- (3) F.A. COTTON, G. WILKINSON, Advanced inorganic chemistry, Interscience Publishers, 3ème ed., 1972, chapitre 24.
- (4) P. NORKUS, J. JANKAUSKAS, Zh. Anal. Khim., 1973, 28, 2288.
- (5) F. BASOLO, R.G. PEARSON, Mechanisms of inorganic reactions, J. Wiley and Sons, 2ème ed., 1967, chapitre 6.
- (6) R.L. HABIG, H.L. PARDUE, J.B. WORTHINGTON, Anal. Chem., 1967, 39, 600.
- (7) K.B. YATSIMIRSKII, Kinetika i kataliz, 1965, 6, 931.
- (8) I. I. ALEKSEEVA, A.D. GROMOVA, I.V. DERMELEVA, N.A. KHVOROSTUKHINA, Zh. Anal. Khim., 1975, 30, 22.
- (9) L. STAUTZENBERGER, A.F. MACLEAN, C.C. HOBBS, Symposium on advances in petrochemicals presented before the division of petroleum chemistry, Am. Chem. Soc., 1967, D. 85.
- (10) J.F. CAIRNS, H.L. ROBERTS, J. Chem. Soc. (c), 1968, 640.
- (11) F. TRIFIRO, Chim. Ind. (Milan), 1974, 56, 835.
- (12) a J.P. BEAUFILS, Thèse, Paris, 1970.
  b J.P. BEAUFILS, F. COUSSEMANT, Bull. Soc. Chim., 1968, 27.
  c J.P. BEAUFILS, Ibid., 1969, 1066.
- (13) a K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN et coll., Abstracts of Reports of the Jubilee Scientific - Technical Conference of the M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology, Moscow, 1970, 93.

b - K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN, N.M. BODNAR, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, 1974, 38.

(14) a - K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN, N.M. BODNAR, S.R. DANILOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1972, 206, 874.

b - K.A. BOLSHAKOV et coll., Ibid., 1973, 210, 1396.

(15) a - K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN et coll., Uch. Zap. Moskovsk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. im. M.V. Lomonosova, 1970, 1, 134.
b - K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN et coll., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1969, 188, 628 - K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN et coll., Zh. Neorg. Khim., 1975, 20, 1641.

- 5 -

- (16) J. HALPERN, B.R. JAMES, A.L.W. KEMP, J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 4097.
  (17) B.R. JAMES, G.L. REMPEL, Ibid., 1969, 91, 863.
- (18) R.E. RINEHART, H.P. SMITH, H.S. WITT, R. ROMEYN, Ibid., 1961, 83, 4864. -1962, 84, 4145.
- (19) J.F. HARROD, A.J. CHALK, Ibid., 1964, 86, 1776.
- (20) B.R. JAMES, Coord. Chem. Rev., 1966, 1, 505.
- (21) T. ALDERSON, E.L. JENNER, R.V. LINDSEY, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 5638.
- (22) J.A. OSBORN, G. WILKINSON, J.F. YOUNG, Chem. Comm., 1965, 17.
- (23) B.R. JAMES, G.L. REMPEL, Can. J. Chem., 1966, 44, 233.
- (24) J.F. HARROD, J. HALPERN, Ibid., 1959, 37, 1933.
- (25) R.D. GILLARD, J.A. OSBORN, P.B. STOCKWELL, G. WILKINSON, Proc.Chem. Soc. London, 1964, 284.
- (26) J.F. HARROD, S. CICCONE, J. HALPERN, Can. J. Chem., 1961, 39, 1372.
- (27) U. SCHINDEWOLF, Ber. Bunsenges., 1963, 67, 219.
- (28) J.F. HARROD, J. HALPERN, J. Phys. Chem., 1961, 65, 563.
- (29) A.M. OSIPOV, K.I. MATVEEV, N.N. SHULTS, Russ. J. Inorg. Chem., 1967, 12, 993.
- (30) B.R. JAMES, M. KASTNER, Can. J. Chem., 1972, 50, 1698 1708.
- (31) M.M. TAQUI KHAN, A.E. MARTELL, Inorg. Chem., 1975, 14, 938.

# CHAPITRE I

LES HYDROXO OXO OSMATES (VI) REDUCTION ELECTROCHIMIQUE



L'hypothétique "acide osmique" longtemps formulé comme un orthoacide  $H_6OsO_6$  (1) est actuellement considéré comme un diacide faible (2, 3a). Les sels isolés, communément appelés "osmiates" (3 f, 4,5,6,7) apparaissent comme des sels acides et neutres de ce diacide  $H_2OsO_4$ . Leurs propriétés structurales ont été très étudiées (8,9,10,11,12), mais les constantes d'acidité de  $H_2OsO_4$  n'ont pu être déterminées en raison de la réaction de dismutation

 $3 \text{ Os VI} \xrightarrow{\text{H}^+}$  Os VIII + 2 Os V (3 b, 13, 14).

En milieu basique (pH > 12), l'osmium VI existerait uniquement sous la forme de l'anion tétrahydroxodioxoosmate (VI)  $OsO_2(OH)_4^{2-}|OsO_4^{2-}, 2H_2O|$ (3 a, 8). Pourtant, l'existence dans ces conditions de plusieurs espèces d'osmium VI a été postulée (15) suite à des études électrochimiques (16,17, 18,19).

En milieu NaOH désaéré (O,1 N  $\langle |OH^-| \langle 10 N \rangle$ , les courbes intensitépotentiel relatives à la réduction de l'osmium VI présentent essentiellement deux paliers de diffusion nets. La première vague est irréversible et correspond à la réaction biélectronique :

Os VI + 2 e  $\longrightarrow$  Os IV  $E_{1/2} = -0.61$  V/e.c.s.

Cette attribution repose sur des mesures coulométriques effectuées avec une cathode de mercure au potentiel de - 1 volt/e.c.s. pour diverses concentrations en hydroxyde (18).

La seconde vague correspond à la réaction

Os IV + e  $\longrightarrow$  Os III  $E_{1/2} = -1,51$  V/e.c.s.

La présence de vagues supplémentaires dans certains intervalles d'alcalinité a conduit COVER à postuler l'intervention de l'osmium V dans les mécanismes réactionnels (18), mais cette hypothèse a été contestée (15) bien que l'existence à l'état solide de ce degré d'oxydation soit maintenant bien établie. (3a,6,7,14,20,21,22,23,24).

L'intérêt catalytique des divers couples oxydo-réducteurs de l'osmium nous a incité à reprendre l'étude de la réduction électrochimique de l'osmium VI en osmium IV. Nous nous sommes surtout attachés à dénombrer les différentes espèces chimiques présentes et à établir les réactions qui les relient entre elles.

- 9 -

# RESULTATS

# 1 - LES HYDROXO OXO OSMATES (VI) - EQUILIBRE CHIMIQUE

Les espèces d'osmium VI en milieu alcalin ne sont pas obtenues pour les faibles concentrations en  $|OH^-|$ . En deçà de pH 12 se produit une dismutation selon l'équation (3 a) :

 $2 \text{ Os VI} \longrightarrow \text{Os VII} + \text{Os V}$ 

Pour des concentrations en soude comprises entre 0,1 N et 12 N, il apparaît une variation dans l'allure du spectre de l'Os VI avec la teneur en OH<sup>-</sup> : un faible déplacement du pic à 300 nm vers les plus basses longueurs d'ondes est observé (Fig. 1).

Le nombre d'espèces absorbantes du système est égal au rang R de la matrice A des mesures spectrophotométriques réalisées à p longueurs d'ondes pour n solutions (cf. Annexe). Le rang R est obtenu par un programme de calcul numérique selon la méthode de WALLACE et KATZ ; le principe de la méthode et le problème connexe des erreurs sont détaillés en Annexe. Les conditions expérimentales des mesures sont répertoriées aux Tableaux 1 et 2. Dans la région 270 -360 nm, le nombre d'espèces absorbantes est trouvé égal à 2 (Tabl. 1)

	E	. 001	. 002	. 003	.004	.005	, 006	.007	. 008	.009	.010
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ME I	Е	. 01 1	.012	.013	. 01 4	. 01 5	.016	.017	.018	. 01 9	.020
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ΔΤ	. 002	. 004	. 006	. 008	.010	.012	. 01 4	. 01 6	. 018	. 020
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ME 2	ΔT	. 022	. 024	. 026	. 028	.030	.032	. 034	. 036	.038	.040
	R	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau 1. ME 1, ME 2, matrices d'erreur définies en Annexe

E ,  $\Delta T$  , erreurs estimées sur la densité optique et la transmission 0,0965 <  $|OH^-|$  (mol.1<sup>-1</sup>) <12,26 ,  $|OS VI| = 0,5404.10^{-3} mol.1^{-1}$ ,

 $n = 25, p = 12, 270 \le \lambda(nm) \le 360, 1 = 1 cm.$ 

- 10 -



FIGURE 1. Spectres d'absorption de l'osmium VI à différentes alcalinités,  $|OS VI| = 0,54 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1}, l = 1 cm.$ 

La proportion entre les deux espèces est indépendante de C<sub>T</sub> la concentration totale en osmium (C<sub>T</sub>  $\langle 5.10^{-3} \text{ mol. } 1^{-1} \rangle$ ). Ceci prouve que les espèces sont mononucléaires ou tout au moins de condensation constante dans le domaine étudié (25).

La concentration en OH<sup>-</sup> est donc le seul paramètre influant sur la composition de la solution. La valeur de la constante d'équilibre est obtenue à partir des mesures spectrophotométriques au moyen du programme de calcul décrit dans la partie expérimentale. La concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (Tabl. 2) prouve qu'un seul ion OH<sup>-</sup> est échangé dans la réaction. En milieu  $|NaOH| = 1 mol. 1^{-1}$ , l'espèce prédominante est l'ion OSO<sub>2</sub> (OH)<sup>2-</sup><sub>4</sub> (4,8). En tenant compte de la coordinence 6 de l'osmium, l'équation de l'équilibre s'écrit donc :

$$Oso_{2}(OH)_{4}^{2-} + OH^{-} \xleftarrow{} Oso_{3}(OH)_{3}^{3-} + H_{2}O$$

$$K = \frac{|Oso_{3}(OH)_{3}^{3-}| |H^{+}|}{|Oso_{2}(OH)_{4}^{2-}|} = 0,965 . 10^{-15} a 25 °C.$$

Le programme de calcul permet également d'atteindre les spectres électroniques des espèces  $OsO_2(OH)_4^{2-}$  et  $OsO_3(OH)_3^{3-}$  (Fig.1 : a, b).

# 2 - LES HYDROXO OXO OSMATES (VI) - REDUCTION ELECTROCHIMIQUE.

La réduction coulométrique de l'osmium VI en osmium IV peut être réalisée à un potentiel de - 1 volt/e.c.s. indifféremment avec une cathode de mercure ou une cathode de platine. La spectrophotométrie s'avère être la méthode la mieux adaptée à une telle étude.

En milieu NaOH 9,0 N, la solution initialement rose (Os VI) prend intermédiairement une intense coloration violette au cours de la réduction. La solution finale d'osmium IV est bleue pâle. L'évolution du spectre d'absorption est représentée sur la figure 2. L'existence en début de réduction d'un point isobestique à 250 nm et en fin de réduction d'un autre à 253 nm peut être notée. Le traitement des mesures spectrophotométriques à l'aide du programme de WALLACE et KATZ (cf. annexe) permet de dénombrer 3 espèces absorbantes (Tabl. 3). D'autre part, pour toute longueur d'onde comprise entre 300 et 600 nm, la densité optique de la solution passe transitoirement par une valeur maximale. Ces résultats s'interprètent en considérant qu'il existe *wie espèce intermédiaire*. Le système constitué par cette espèce

- 12 -

300
. 6420
6494
. 6590
6584
. 6620
, 6627
, 6570
6705
, 6750
6777
6860
. 6842
6870
6873
6920
. 6903
7030
6931
7040
6958
,7170
, 6985

Tableau 2.  $|Os VI| = 0,5404 . 10^{-3} \text{ m. } 1^{-1}, 1 = 1 \text{ cm.}$ 

	ļ			,				
OH M	$\lambda$ nm	270	270	280	285	290	295	300
4.1526	d <sub>exp.</sub> :	.7450	.6440	. 6130	. 6290	.6670	.6980	.7040
	d calc:	.7633	. 6540	. 61 92	. 6307	.6655	.6963	.7010
4 4230	d <sub>exp</sub> :	.7550	.6500	. 6170	. 6320	.6700	.7000	.7050
4. 1200	<sup>d</sup> calc <sup>:</sup> .	.7713	. 6605	.6244	.6351	. 66 93	.6995	.7034
4 6934	d <sub>exp.</sub> :	.7580	. 6540	. 6200	.6330	.6700	, 6980	.7070
4.0534	<sup>d</sup> calc:	.7790	.6667	. 6295	. 63 95	. 6730	.7025	.7058
4,9638	d <sub>exp.</sub> :	.7710	.6600	. 6260	. 6370	.6720	.7020	.7070
4.0000	d <sub>calc</sub> :	.7864	. 6727	.6344	.6436	. 6766	.7054	. 7080
5 2249	d <sub>exp.</sub> :	.7720	.6600	. 6270	. 6380	.6720	.7020	.7070
	d <sub>calc</sub>	.7935	.6785	. 63 91	. 6476	. 6801	. 7083	.7102
6.0454	d <sub>exp.</sub> :	.8200	.6980	.6570	.6630	<b>.</b> 6930 <sup>-</sup>	.7200	.7210
	d <sub>calc</sub>	.8136	. 6947	.6524	.6589	. 6898	.7162	.7163
6 8566	d <sub>exp.</sub> :	.8350	.7090	.6640	.6710	.6960	.7210	.7210
	d calc:	.8317	.7094	.6644	.6691	.6986	.7234	.7219
8 2086	d <sub>exp</sub> :	.8840	.7470	.6980	.6970	.7190	.7380	.7210
0.2000	d <sub>calc</sub> :	.8585	.7310	.6821	.6842	.7115	.7339	.7301
9 5606	d <sub>exp.</sub> :	.8960	.7610	.7050	.7010	.7240	.7450	.7380
	d <sub>calc</sub> :	.8815	.7497	. 6973	.6972	.7227	.7431	.7371
12 2646	d <sub>exp.</sub> :	.9460	.8000	.7280	.7120	.7300	.7470	.7400
12.2646	d <sub>calc</sub> :	. 91 94	.7804	.7224	.7185	.7410	.7580	.7487

Tableau 2.

 $|OS VI| = 0,5404 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 1^{-1}, 1 = 1 \text{ cm}.$ 

885 ULL





FIGURE 2.

Evolution du spectre d'absorption au cours de la réduction de l'osmium VI,  $E_i = -1$  V,  $|Os VI| = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol. } l^{-1}$  $|OH^-| = 9,0 \text{ mol. } l^{-1}, \quad l = 1 \text{ mm.}$ 

90 011

- 15 -

		Е	. 001	. 002	. 003	.004	. 005	. 006	.007	. 008	.009	. 01 0
		R	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2
ME	1	E	.011	. 012	. 013	.014	. 01 5	.016	.017	. 018	. 01 9	. 020
		R	2	2	2	2	, 2	2	2	2	2	2
		ΔT	. 002	. 004	. 006	.008	. 01 0	.012	. 014	. 016	.018	. 020
		R	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2
ME .	2	Δ <b>T</b>	. 022	. 024	. 026	.028	. 03 0	.032	. 034	.036	. 038	. 040
		R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tableau 3. Réduction de l'osmium VI,  $E_i = -1$  V,  $|Os VI| = 1, 2 . 10^{-3} mol. 1^{-1}$ ,  $|OH^-| = 9, 0$  M, n = 12, p = 13, l = 1 mm,  $230 \leqslant \lambda (nm) \leqslant 290$ .

intermédiaire et les 2 espèces d'osmium VI donne lieu à un point isobestique puisqu'il existe une relation entre ces 2 dernières de la forme (cf. I-1)  $OsO_2(OH)_4^{2-}/OsO_3(OH)_3^{3-} = k'$  et que k' est indépendant du paramètre que l'on fait varier (26).

Lorsque la concentration en osmium devient supérieure à  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  (milieu NaOH 9,5 N), du précipité se produit. Pour des concentrations inférieures, une seule espèce d'osmium IV présentant un pic d'absorption à 260 nm est mise en évidence (Tabl. 4).

Le spectre de l'osmium IV préparé en milieu moins concentré en NaOH (1 N  $\langle |OH^-| \langle 9,5 N \rangle$  est semblable à celui obtenu en milieu 9,5 N. La solubilité de l'osmium IV n'a pu être déterminée, car il se forme transitoirement et selon une cinétique *lente* un précipité noir de degré d'oxydation supérieur à 4, difficilement réductible.

L'existence d'une seule espèce d'osmium IV explique la présence d'un point isobestique en fin de réduction (milieu NaOH 9,0 N).

La réoxydation de l'osmium IV (milieu NaOH 9,0 N) à - 0,35 V/e.c.s. conduit à l'osmium VI. L'évolution du spectre d'absorption est rigoureusement semblable à celle obtenue pour la réduction. La densité optique à 500 nm passe transitoirement par une valeur maximale (Fig. 3). L'équilibre n'étant pas atteint, aucune indication valable sur le degré d'oxydation de l'espèce intermédiaire ne peut être déduite.

- 16 -



FIGURE 3. Variation de la densité optique à 500 nm au cours de l'oxydation de l'osmium IV,  $E_i = -0,35$  V,  $|Os IV| = 1,1 \cdot 10^{-3}$  mol $\cdot l^{-1}$ ,  $|OH^-| = 9,0$  mol $\cdot l^{-1}$ , l = 1 cm; n' nombre d'électrons échangés.

	Е	. 001	. 002	. 003	.004	. 005	. 006	.007	. 008	.009	.010
ME 1	R	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MIC 1	E	. 01 1	.012	.013	. 01 4	. 01 5	.016	. 017	. 018	. 01 9	.020
	R	1	1	1	1	1	1	1.	1	1	1
	ΔT	. 002	. 004	. 006	. 008	.010	. 012	. 014	. 016	.018	. 020
ME 2	R	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Δτ	. 022	. 024	.026	.028	. 03 0	. 032	. 034	.036	. 038	.040
	R	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau 4.  $|OH^-| = 9,5 \text{ M}, 2,71 \cdot 10^{-4} \leq |Os IV| \pmod{1^{-1}} \leq 1,09 \cdot 10^{-3}$ 

n = 4, p = 10, 1 = 1 mm,  $240 \leq \lambda (nm) \leq 500$ .

# 3 - ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE L'OSMIUM IV ET L'OSMIUM VI

Cette étude a été réalisée en milieu NaOH N/10 où la solubilité de l'osmium IV est négligeable et en milieu NaOH 9,5 N. Le choix de ces 2 milieux permet l'examen séparé du comportement de l'osmium IV ionisé et précipité visà-vis de l'osmium VI.

#### 3.1. Milieu NaOH 9,5 N

Les mélanges osmium IV - osmium VI sont réalisés par addition progressive d'"osmiate de potassium" solide à la solution d'osmium IV maintenue dans la cellule d'électrolyse et soumise à un barbotage ininterrompu d'argon purifié.

# - spectrophotométrie

L'addition d'osmiate à la solution d'osmium IV provoque l'apparition instantanée d'une intense coloration violette et par la suite une précipitation partielle qui du fait de la décantation médiocre du fin précipité gêne les mesures spectrophotométriques. La solution est filtrée *in situ* par l'intermédiaire d'un tube rodé dont l'extrémité plongeant dans la solution est munie d'une paroi de verre fritté.

Une étude préliminaire a montré que pour toute longueur d'onde comprise entre 300 et 600 nm la densité optique de la solution passait par une







FIGURE 5. Variations de l'intensité du courant de diffusion à -0,3 V (a et a') et à -1 V (b et b') lors de l'addition d'osmium VI à une solution d'osmium IV,  $|Os IV| = 1,1 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$ ,  $|OH^-| = 9,5 mol \cdot l^{-1}$ . valeur maximale. Cet effet est le plus marqué vers 500 nm. D'autre part, les mesures spectrophotométriques n'ont eu lieu qu'après un délai d'une journée, temps au bout duquel l'équilibre semble atteint.

La variation de la densité optique à 500 nm en fonction de la teneur en osmium VI ajouté est représentée sur la figure 4. La courbe n'est pas linéaire ; elle présente un maximum et un minimum qui traduisent la réalité d'interactions. Le spectre de la solution pour un mélange équimoléculaire révèle la présence d'osmium VI (épaulement à 300 nm et 340 nm) et donc le caractère équilibré de la réaction.

La courbe de variation de la densité optique à 500 nm en fonction de la quantité d'osmium VI ajouté peut s'interpréter en faisant intervenir la formation d'osmium pentavalent sous forme ionisée et précipitée. L'attribution au degré V des interactions osmium IV - osmium VI sera justifiée ultérieurement. La densité optique croît jusqu'à ce que l'espèce soluble d'Os V (dont le coefficient molaire est supérieur à celui de l'Os IV et de l'Os VI seuls) commence à précipiter. La décroissance de l'absorption alors observée résulte d'une diminution de la concentration en osmium IV ( $\varepsilon_{OS IV} = \frac{4}{OS VI}$ ). Un excès d'Os VI provoque ensuite la remontée de la densité optique.

#### - ampérométrie

L'interaction entre l'osmium IV et l'osmium VI a également été suivie par ampérométrie à l'aide d'une électrode de platine tournante. Pour un potentiel de - 0,3 volt, l'intensité du courant électrique correspond à l'oxydation des espèces dont le degré d'oxydation est inférieur à 6. A - 1 volt, elle est relative à la réduction des espèces de degré d'oxydation supérieur à 4.

Pour un rapport  $\frac{Os VI}{Os IV}$  donné, une variation de l'intensité en fonction du temps est observée, ce qui met en relief l'aspect cinétique du phénomène de précipitation (Fig. 5). L'intervalle de temps séparant chaque addition d'osmiate est de 90 minutes pour les courbes (a') et (b') et de 24 heures pour les courbes (a) et (b). L'intensité à - 0,3 V ne reste pas constante, ce qui confirme l'existence d'une réaction entre l'osmium IV et l'osmium VI. D'autre part, la courbe (a') montre sans ambiguïté la formation d'une espèce électroactive de degré d'oxydation intermédiaire. Une évolution *lente* vers la précipitation probablement par l'intermédiaire d'une réaction de polycondensation se produit ensuite.

La présence d'un point singulier pour le rapport  $\frac{OS VI}{OS IV} = 1$ (courbes a et b) justifie l'attribution au degré V des phénomènes d'interaction. L'allure des courbes confirme le caractère équilibré des réactions.

- 21 -



FIGURE 6.

Variations de la densité optique à 300 nm (a) et 340 nm (b) lors de l'addition d'osmium VI à 3,3 .  $10^{-4}$  mole de précipité d'osmium IV en suspension dans 150 cm<sup>3</sup> de NaOH N/10, l = 1 cm.



S'il ne se formait que de l'osmium V à l'état précipité selon une réaction totale, l'intensité à - 0,3 V décroîtrait linéairement jusqu'au rapport  $\frac{Os VI}{Os IV} = 1$ et resterait nulle ensuite.

Le schéma réactionnel peut donc s'écrire :

Os IV + Os VI  $\rightleftharpoons$  2 Os V réaction rapide Os V  $\longrightarrow$  Os V réaction lente.

#### 3.2. Milieu NaOH N/10

Dans ce milieu, la solution incolore présente une absorption négligeable : l'osmium IV se trouve à l'état précipité.

La variation de la densité optique à 300 nm et à 340 nm (Fig. 6) montre que l'osmium VI réagit également sur l'osmium IV précipité. Dès l'addition de "l'osmiate", la solution prend une coloration bleue-violette qui disparaît très rapidement. Le spectre de la solution est alors celui de l'osmium VI. Comme en milieu NaOH 9,5 N, l'existence de l'équilibre

 $Os IV + Os VI \implies 2 Os V$ 

semble indéniable.

#### 3.3. Etude du précipité d'osmium V

L'oxydation à l'air en milieu NaOH N/10 d'osmium IV nous a permis d'isoler un précipité de degré d'oxydation cinq.

Le titre pondéral en osmium est proche de la formule brute OsO<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

Analyse	OsO_H_	calculé	%	trouvé %
Os		69,1		68,1

La réduction sous hydrogène en osmium métal est totale à 850°C. La perte de masse indique qu'il ne peut s'agir que d'un oxyde hydraté.

Pert	e de r	nasse	calculé	%		trouvé %
	5 (OH)		30,9			30,2

Aucun sel de sodium d'osmium V ne peut posséder simultanément une masse moléculaire et un comportement sous hydrogène compatibles avec les résultats précédents.

De couleur noire, le composé est amorphe aux rayons X.



FIGURE 7. Aspects du diagramme de diffraction X après thermolyse du précipité d'osmium V à différentes températures.



L'étude thermogravimétrique s'est révélée d'une particulière complexité étant donné la sensibilité du solide aux traces d'oxygène (oxydation en  $OsO_4$ ), l'avidité des phases déshydratées vis-à-vis de la vapeur atmosphérique, la non-sélectivité des réactions et le manque de netteté des clichés de diffraction X.

Un large pic est observé sur la courbe d'analyse thermique différentielle entre 180 et 260°C. Le produit obtenu par thermolyse à 260°C présente un cliché de diffraction X (Fig. 7). D'autre part, le degré d'oxydation cinq est conservé. Le phénomène thermique correspond vraisemblablement à une perte d'eau.

A 400°C, le solide se dismute : le degré d'oxydation apparent n'est plus que de 4,6. Le cliché de rayons X présente de nouvelles raies attribuables à  $OsO_2$  (27) et à un nouveau composé non signalé à ce jour (Fig. 7). Le dégagement de tétroxyde  $OsO_4$  confirme la présence d'une réaction de dismutation :

 $4 \text{ Os } V \longrightarrow \text{ Os } VIII + \text{ Os } IV$ 

Au-delà de 600°C, le dioxyde se dismute à son tour (28).

 $2 \text{ OsO}_2 \xrightarrow{} \text{Os} + \text{OsO}_4$ 

Le cliché de rayons X du produit traité à 700°C (Fig. 7) révèle de nouvelles raies non attribuables à l'osmium métal ; elles sont sans doute dues à un oxyde d'osmium de degré d'oxydation inférieur à 4.

L'osmium métal constitue le seul résidu de l'évolution à 800°C.

Notre composé d'osmium V apparaît différent de celui résultant de la dismutation de l'Os VI en milieu peu acide. En effet, ce dernier se dismute très facilement. Le cliché de rayons X témoigne de la présence de OsO à 250°C. DISCUSSION

- 26 -

Les résultats de l'étude spectrophotométrique des espèces d'osmium VI mettent en évidence la présence exclusive de deux espèces pour un large domaine d'alcalinité (0,1 N - 12 N).

L'espèce stable aux faibles concentrations en  $OH^-$  a été identifiée comme étant le tétrahydroxodioxoosmate (2 -) (10,11). Cette espèce a été isolée depuis longtemps (4, 8) et sa structure moléculaire déterminée par radiocristallographie (10) et spectroscopie IR (11).  $OsO_2(OH)_4^{2-}$  possède une structure octaédrique dans laquelle les deux atomes d'oxygène sont en position trans.



L'espèce générée dans les milieux plus alcalins résulte de la réaction  $OsO_2(OH)_4^{2-} + OH^- \longrightarrow OsO_3(OH)_3^{3-} + H_2O$  |1|

Le trihydroxotrioxoosmate (3-) n'a à notre connaissance jamais été mis en évidence tant en solution qu'à l'état solide.

L'équilibre |1| milite en faveur de l'existence de l'hypothétique "acide osmique" de formule brute  $H_6^{OSO}_6$  (1). Tous les sels isolés apparaissent comme des complexes dérivés de cette formule, aux molécules d'eau près (Tab. 5).

H <sub>6</sub> OsO <sub>6</sub>	H <sub>5</sub> OsO <sub>6</sub>	н <sub>4</sub> 0s0 <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>3</sub> 0s0 <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>2</sub> Os0 <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	HOs0 <sup>5-</sup> 6	0s0 <sub>6</sub> <sup>6-</sup>
	$CaOs_2O_7$ , m $H_2O$	$MOsO_2$ (OH) <sub>4</sub>	$O_{\rm SO_3}(O_{\rm H})_3^{3-}$	$Na_4^{OsO_5}$		Li <sub>6</sub> 0s06
	m = 0,5	$(M = K_2, Ca)$		•		Sr <sub>3</sub> 0s0 <sub>6</sub>
	SrOs <sub>2</sub> 0 <sub>7</sub> , m H <sub>2</sub> 0	$MOsO_3 (OH)_2$		Ba20s05		$Ba_3^{OSO}_{6}$
	m = 0, 1, 3	(M =Ca,Sr,Ba)				

Tableau 5. Sels de l'"acide osmique". (3a,4,5,6,7).
Les sels de rapport  $Os/M^{2+}$  diffèrent de 1 ne s'obtiennent pas par addition du cation à la solution d'osmium VI, mais par voie sèche  $(\frac{Os}{M^{2+}} = \frac{1}{2} \text{ et } \frac{1}{3})$  ou par hydrolyse  $(\frac{Os}{M^{2+}} = 2)$  (3 a).

La réaction |1| démontre d'autre part que le dosage spectrophotométrique de l'osmium sous forme d'osmate (VI) à 300 nm (3 a) requière un contrôle assez précis de l'alcalinité en raison de la variation du coefficient molaire d'absorption  $\varepsilon(300 \text{ nm})$  avec la teneur en soude.

La réduction électrochimique des deux espèces d'osmium VI au potentiel de - 1 volt produit en définitive un précipité d'osmium IV et apparemment une seule espèce soluble d'osmium IV. Le précipité est fort probablement le dioxyde de formule brute  $OsO_2$ , 2 H<sub>2</sub>'O. Par contre, aucune hypothèse valable ne peut être faite sur la nature de l'espèce soluble. L'existence d'hexahydroxoosmates (IV)  $MOs(OH)_6$  (M = Ca, Sr, Ba) a bien été signalée, mais seuls les produits de thermolyse  $MOsO_3$  ont été analysés (22). La solubilisation du dioxyde  $OsO_2$ , 2 H<sub>2</sub>O selon l'équilibre

 $OsO_2$ , 2 H<sub>2</sub>0 + 2 OH  $\iff$  Os (OH) $_6^2$ 

n'a, à notre connaissance, pas été démontrée. Les autres oxydes d'osmium IV obtenus à ce jour  $Tl_2Os_2O_7$  (29) et  $Ln_2^{3+}Os_2^{4+}O_7$  (Ln = lanthanides) (30) n'ont été préparés qu'à l'état solide.

La réduction électrochimique de l'osmium VI en osmium IV est compliquée par la présence d'une espèce absorbante de degré d'oxydation intermédiaire. Cette espèce résulte d'une réaction de l'osmium IV sur l'osmium VI résiduel. L'obtention d'un précipité d'osmium V justifie l'attribution du degré + 5 à l'espèce soluble. La formation transitoire d'un précipité d'osmium V avait déjà été inférée par COVER pour expliquer certaines de ses mesures coulométriques (18).

L'existence de composés solubles de l'osmium V est très controversée. A part peut-être les cations complexes éthylènediaminés de DWYER et HOGARTH (31), l'existence de ce degré d'oxydation en solution n'a jamais été prouvée à notre connaissance.

Par contre, sa présence à l'état solide est maintenant bien établie Les premiers composés isolés ont été les hexafluoroosmates (V)  $MOsF_6$  (M = K, Cs, Na, Ag) (20). Depuis plusieurs oxydes ont été préparés :

> -  $\operatorname{Li}_{7}\operatorname{Oso}_{6}$  obtenu selon 2 modes distincts (6) (7) 5  $\operatorname{Oso}_{2}$  + 14  $\operatorname{Li}_{2}\operatorname{O}$   $\xrightarrow{N_{2}}$  4  $\operatorname{Li}_{7}\operatorname{Oso}_{6}$  + Os 2  $\operatorname{Oso}_{2}$  +  $\operatorname{Li}_{5}\operatorname{Oso}_{6}$  + 8  $\operatorname{Li}_{2}\operatorname{O}$   $\xrightarrow{N_{2}}$   $\operatorname{Li}_{7}\operatorname{Oso}_{6}$

- NaOsO<sub>3</sub>, 
$$M_{0,5}$$
OsO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr) (21)  
- Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (22) (23), Pb<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (24), Ca<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (22)  
obtenus par dismutation de l'osmium IV  
5 Os<sup>4+</sup>  $\longrightarrow$  4 Os<sup>5+</sup> + Os<sup>0</sup>  
- Os<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Ce dernier composé isolé lors de la dismutation de l'"osmiate" en milieu acide (3 a).

 $3 \text{ Os VI} \longrightarrow 2 \text{ Os VIII} + \text{ Os V}$ 

semble avoir été obtenu depuis longtemps (13). Son existence a été confirmée récemment (14).

Le rôle de l'osmium V dans les phénomènes intervenant lors de la réduction électrochimique de l'osmium VI a été contesté. Une interaction optique entre l'osmium IV et l'osmium VI a été envisagée pour expliquer la coloration violette transitoire (17). Selon CONNERY (15), les espèces ionisées représentatives de l'osmium IV et de l'osmium VI seraient les suivantes (Tabl. 6).

Degré d'oxydation	Espèces
Os VI	$O_{sO}(OH)_{5}^{-}$ $O_{sO}(OH)^{3+}$ $O_{sO}(OH)_{3}^{+}$
Os IV	$O_{sO}(OH)_{3}^{-}$ $O_{s2}O_{2}(OH)_{10}^{6-}$ $O_{sO}(OH)_{5}^{3-}$

Tableau 6. Espèces d'osmium IV et VI selon CONNERY (15).

Le précipité d'osmium V résulterait selon cet auteur de l'association de deux espèces de charge égale et opposée :

 $O_{S} \stackrel{VI}{\longrightarrow} O (OH)^{3+} + O_{S} \stackrel{IV}{\longrightarrow} O (OH)^{3-}_{5} \xrightarrow{} OS_{2}^{V} O_{2} (OH)_{6}$ 

Pour ingénieuse que soit cette explication, elle nous apparaît inacceptable. La présence parmi les espèces ionisées de l'osmium VI de deux ions positifs est en contradiction avec la nature du milieu et avec l'obtention de sels  $MOsO_4$ , m H<sub>2</sub>O par addition d'un cation bivalent (3 a).

L'hypothèse selon laquelle le précipité d'osmium V serait un mélange des hydroxydes  $Os(OH)_4$  et  $Os(OH)_6$  n'est pas mieux fondée.  $Os(OH)_6$  n'a jamais été isolé. De plus, il faudrait admettre qu'il se forme au cours de la réduction électrochimique puisque les solutions initiales d'osmium VI sont parfaitement limpides dans les conditions opératoires utilisées.

La formation de l'espèce soluble d'osmium V est rapide. Sa concentration, lorsque les solutions ont évolué durant une journée, apparaît très faible, ainsi que le révèle la courbe donnant l'intensité du courant de diffusion des espèces dont le degré d'oxydation est inférieur à 6 (Fig. 5 : a). La réaction

Os IV + Os VI 
$$\equiv 2$$
 Os V 2

est équilibrée, ainsi que le montre la présence d'osmium VI en solution. Ce phénomène n'est pas surprenant. En effet, les composés d'osmium V, comme, par exemple, l'hexaoxoosmate (V) de lithium, subissent une dismutation en milieu aqueux (6)

 $4 \operatorname{Li}_{7} \operatorname{OsO}_{6} + 16 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \xrightarrow{2} 2 \operatorname{Li}_{2} \operatorname{OsO}_{4} + 2(\operatorname{OsO}_{2}, 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}) + 24 \operatorname{LiOH}$ 

Le précipité d'osmium V est très certainement un oxyde hydraté de formule  $Os_2O_5$ , m H<sub>2</sub>O. L'addition d'ions OH<sup>-</sup> en excès sur ce précipité provoque l'apparition d'osmium VI en solution, ce qui indique l'intervention d'une dismutation OH<sup>-</sup>

$$\xrightarrow{O_{\rm S} V} \xrightarrow{O_{\rm II}} O_{\rm S} V I + \underbrace{O_{\rm S} IV}_{\downarrow}$$

D'autre part, la réaction de précipitation de l'osmium V n'apparaît pas réversible.

La formule  $Os_2O_7^{4-}$  peut être raisonnablement adoptée pour l'espèce soluble d'osmium V. L'obtention des oxydes  $M_2^{(2+)}Os_2O_7^{(4-)}$  (M = Ca, Pb, Cd) (22, 23, 24) constitue une justification de la formulation proposée.

L'intensité de la coloration violette observée, est caractéristique de composés polynucléaires à degré d'oxydation mixte (32 a). Il semble donc que la réaction d'amphotérisation |2| soit en fait une réaction d'olation (32 b) : la formation d'osmium V s'opère par élimination d'eau à partir de groupements hydroxo des espèces d'osmium IV et d'osmium VI, avec création de ponts  $\mu$ -oxo. L'évolution lente des solutions d'osmium V vers la précipitation s'explique alors par la continuation de la réaction de polymérisation qui entraîne en définitive la formation de précipités insolubles (32 b).

- 29 -

La caractérisation des diverses espèces d'osmium IV, V et VI (Tabl. 7) en milieu alcalin (0,1 N - 12 N)

Degré d'oxydation	Espèces solubles	Précipités
Os VI	$0_{s}O_{2}(OH)_{4}^{2-}$ $0_{s}O_{3}(OH)_{3}^{3-}$	
Os IV	$OsO_{x}(OH)_{y}^{(2x+y-4)-}$	0s0 <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> 0
Os V	0s <sub>2</sub> 0 <sub>7</sub> , m' H <sub>2</sub> 0  <sup>4-</sup>	05205, mH20

Tableau 7. L'osmium IV, V et VI en milieu alcalin (OH > 0,1 N).

permet de reconsidérer les interprétations antérieures des courbes polarographiques de réduction de l'osmium VI et d'oxydation de l'osmium IV. Les résultats de COVER (18) obtenus à l'électrode à gouttes de mercure sont rassemblés dans les tableaux 8 et 9.

Pour un processus électrochimique irréversible du type

Os VI +  $n_1 e$  +  $q OH \longrightarrow I$  (étape déterminant la vitesse) I +  $(2 - n_1)e \longrightarrow Os IV$ 

la courbe  $E_{1/2} = f(\log |OH^-|)$  est une droite de pente  $\frac{0,059}{\alpha n_1}$ . q ;  $\alpha$  désigne le coefficient de transfert et  $n_1$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape déterminant la vitesse. CONNERY(15) a montré que les valeurs de  $E_{1/2}$  marquées d'un \* (Tableaux 8 et 9) correspondaient à une valeur de q voisine de 2. Deux OH<sup>-</sup> sont donc consommés dans l'étape déterminant la vitesse de réduction de  $OsO_2(OH)_4^{2-}$  et d'oxydation de l'espèce soluble d'osmium IV. Toute interprétation plus approfondie est hasardeuse.

La seconde vague anodique du Tab. 9 est attribuable à une oxydation en osmium VI de l'osmium V issu de la réaction d'amphotérisation 2. Cette vague n'apparaît qu'en milieu très alcalin où la stabilité de l'osmium V est notable ; de plus, son intensité augmente avec l'alcalinité (18).

NaOH, M	E <sub>1/2</sub> , (V)	$E_{3/4} - E_{1/4}$ , (mV)
0.098	- 0.610 - 0.839 *	- 62 - 83
0.25	- 0.612 - 0.776 *	- 48 - 91
1.0	- 0.605	- 78
3.8	- 0.583	- 58
9.4	- 0.601	- 27.3

Tableau 8. Potentiels de demi-vagues et valeurs du paramètre  $E_{3/4} - E_{1/4}$  pour les vagues de l'Os VI en milieu NaOH

NaOH , M	E <sub>1/2</sub> , (V)	$E_{3/4} - E_{1/4}$ , (mV)
0.098	- 0.405 æ	+ 43.2
0,25	- 0.440 *	+ 44.5
1.0	- 0.485 <b>±</b>	+ 45.8
3.8	- 0.443 - 0.548 <del>*</del>	+ 48 + 40
9.4	- 0.501 - 0.585 *	+ 36 + 46

Tableau 9. Potentiels de demi-vagues et valeurs du paramètre  $E_{3/4} - E_{1/4}$  pour les vagues de l'Os IV en milieu NaOH.



Les résultats du tableau 8 concernant la vague à  $E_{1/2} \simeq -0.6 V$ sont plus difficiles à interpréter. En milieu peu alcalin (0,098 N et 0,25 N), cette vague peut être due à la réduction de  $OsO_3(OH)_3^{3-}$  en équilibre avec  $OsO_2(OH)_4^{2-}$  (réaction 1). Elle possède en effet un caractère cinétique (18) et une coulométrie sur son palier de diffusion permet de réduire la totalité de l'osmium VI (15). La dispersion des valeurs de  $E_{3/4} - E_{1/4}$  et le fait que le  $E_{1/2}$  ne semble pas varier avec la concentration en OH démontrent toutefois que les phénomènes sont plus complexes et que la réaction 2 intervient vraisemblablement dans les processus électrochimiques.

En milieu plus concentré (NaOH  $> 1 \mod 1^{-1}$ ), la vague relative à  $OsO_2(OH)_4^{2-}$ , qui précédemment était bien séparée, se confond avec celle attribuée à  $OsO_3(OH)_3^{3-}$  et à l'osmium V. La superposition de plusieurs processus se produisant à des potentiels très voisins interdit toute interprétation plus précise.

L'intervention d'un degré d'oxydation relativement peu stable (osmium V) dans les processus électrochimiques est un fait assez courant dans la chimie des métaux de transition (32 c). Ainsi, des réactions d'amphotérisation entre l'osmium VIII et VI en milieu basique ont été mises en évidence (3 a, 33). A cette occasion, il a été démontré que la formation d'osmium VII perturbait le processus catalytique d'oxydation de l'éthanol par l'oxygène moléculaire (34). Nos résultats permettront sans aucun doute d'interpréter valablement des réactions analogues.

### PARTIE EXPERIMENTALE

### 1.

# - Préparation de $K_2OsO_4$ , 2 $H_2O$

Le tétrahydroxodioxoosmate (VI) de potassium, communément appelé "osmiate de potassium" est préparé par réduction de  $0s0_4$  en milieu KOH à l'aide d'un excès d'éthanol (4). L'"osmiate" insoluble est filtré, lavé avec une solution hydroalcoolique et séché sous vide. Il se conserve indéfiniment en dessicateur.

### - Equilibre chimique

5 cm<sup>3</sup> d'une solution stock de  $0s0_4^2$  5,400.  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> dans NaOH 0,9656 N sont additionnés à 45 cm<sup>3</sup> d'une solution titrée de soude. L'addition est effectuée sous atmosphère d'argon purifié et avec une agitation vigoureuse. Les concentrations en OH<sup>-</sup> des divers e**s**sais sont donnés au tableau 2.

La loi de BEER a été vérifiée à diverses concentrations en  $OH^{-}$  avec une concentration maximale en osmium de 5 .  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>.

Le traitement par l'analyse numérique des mesures spectrophotométriques effectuées à 25°C permet de déterminer le nombre d'espèces absorbantes (annexe). La constante d'équilibre est obtenue au moyen d'un programme de calcul classique en minimisant la fonction

$$U = \sum_{j\lambda} \left[ (A_{j\lambda})_{exp} - (\sum_{i=1}^{n} C_{ij} \varepsilon_{i\lambda}) \right]^{2}$$

(s nombre d'espèces, j numéro de la solution)

Le programme utilisé permet en outre d'atteindre les coefficients d'absorption molaire de chaque espèce ainsi que les variations standards sur les valeurs affinées.

2.

## - Réduction électrochimique

Les solutions d'osmium VI sont obtenues par dissolution d'un poids connu de  $K_2OsO_4$ , 2  $H_2O$  dans une solution titrée de NaOH maintenue sous atmosphère d'argon purifié. Toutes les réductions sont opérées à un potentiel de - 1 V/e.c.s. Le degré de réduction est vérifié en déterminant graphiquement la quantité d'électricité mise en jeu au cours des coulométries.

### - mesures spectrophotométriques

3.

Après un temps d'électrolyse convenable, une petite quantité de solution est prélevée et analysée par spectrophotométrie juste après la coupure du circuit. Le traitement des mesures est effectué par l'analyse programmée.

- 34 -

## - Interaction Os IV - Os VI en milieu NaOH 9,5 M

Des quantités connues de  $K_2OSO_4$ , 2  $H_2O$  sont ajoutées à une solution agitée contenant 1,1 .  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> en osmium IV et 9,5 mol.l<sup>-1</sup> en OH<sup>-</sup> sous atmosphère d'argon purifié. Les mesures spectrophotométriques sont effectuées sur des solutions homogènes après disparition des petites bulles de gaz inévitables en raison de la viscosité du milieu. Le volume nécessaire au remplissage de la cuve est prélevé à l'aide d'une seringue dans un compartiment ne contenant pas de précipité. La filtration est réalisée in situ par l'intermédiaire d'un tube rodé dont l'extrémité plongeant dans la solution est munie d'une paroi de verre fritté.

Les mesures ampérométriques sont réalisées sur une solution non agitée avec la microélectrode de platine tournante décrite au paragraphe 3 de la partie expérimentale commune à tous les chapitres.

- Interaction Os IV - Os VI en milieu NaOH N/10

La réduction de l'osmium VI avec une cathode de platine entraîne la formation d'un précipité d'osmium IV adhérant à l'électrode.  $K_2^{OSO}_4$ , 2  $H_2^O$  n'est ajouté qu'après sa dispersion au sein de la solution. Les mesures spectro-photométriques sont réalisées au bout d'une journée. L'arrêt de l'agitation suffit à obtenir une bonne décantation.

- Précipité d'osmium V

Le précipité d'osmium IV préparé en milieu NaOH N/10 est laissé en suspension dans la solution de soude et agité à l'air. Dès que la solution contient un peu d'osmium VI, le précipité est filtré, lavé soigneusement à l'eau distillée et séché sous vide.

Le degré d'oxydation est déterminé par cérimétrie. 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de cérium (IV) 0,0975 N sont ajoutés à 103,8 mg de précipité. L'osmium VIII formé est chassé à l'ébullition. Le cérium (IV) en excès est ensuite dosé par 8,64 cm<sup>3</sup> d'une solution titrée de Fe<sup>2+</sup> 0,0993 N.

Le titre pondéral en osmium est obtenu par spectrophotométrie sous forme d'osmate (VI). 85,6 mg de précipité sont oxydés à l'ébullition par HClO<sub>4.</sub> Le tétroxyde est recueilli dans une solution de soude normale et réduit en osmium VI par quelques grains de thiosulfate de sodium (Os = 3,066.  $10^{-4}$  mole).

masse de produit	Os total	Ce (IV)	n'	degré d'oxydation
103,8 mg	3,71 . 10 <sup>-4</sup> mole	1,092 . 10 <sup>-4</sup> mole	2,94	5,06

229,5 mg de précipité sont placés dans une nacelle de platine et réduits sous hydrogène à 850°C en 160,1 mg d'osmium métal.

L'étude thermique du précipité est effectuée dans un four ADAMEL.Le composé placé dans une nacelle de platine est maintenu sous atmosphère d'azote purifié et à la température désirée pendant une journée. Le cliché de diffraction X est obtenu après refroidissement à la température ordinaire. Les dosages pondéral et cérimétrique sont réalisés comme précédemment.



- (1) WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie. Brunswick, 1923.
- (2) L. STAUTZENBERGER, A.F. MACLEAN, C.C. HOBBS, Symposium on advances in petrochemicals presented before the division of petroleum chemistry, Am. Chem. Soc., 1967, D. 85.
- (3) a J.C. BAVAY, Thèse, Lille, 1972.
  - b J.C. BAVAY, J. NICOLE, G. NOWOGROCKI, G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc., 1968, 266, 1293.
  - c J.C. BAVAY, G. NOWOGROCKI, G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1967, 2066.
    d J.C. BAVAY, G. NOWOGROCKI, G. TRIDOT, Ibid, 1967, 2030.
    e J.C. BAVAY, G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc., 1973, 276, 1025.
  - f J.C. BAVAY, Rev. Chim. Min., 1975, 44, 391.
- (4) FREMY, Ann. Chim. Phys., 1855, 44, 391.
- (5) G. SCHATZ, Thèse, Karlsruhe, 1959.
- (6) G.H.STEPHAN, Thèse, Karlsruhe, 1960.
- (7) J. HAUCK, Z. Naturforsch. B, 1969, 24, 1067.
- (8) K.A.K. LOTT, M.C.R. SYMONS, J. Chem. Soc., 1960, 973.
- (9) A. EARNSHAW, B.N. FIGGIS, J. LEWIS, R.S. NYHOLM, Nature, 1957, 179, 1121.
- M.A. PORAI-KOSHITS, L.O. ATOVMYAN, V.G. ANDRIANOV, Zh. Strukt. Khim., 1962,
   3, 686.
- (11) W.P. GRIFFITH, J. Chem. Soc., 1964, 245.
- (12) B. JEZOWSKA-TZEBIATOWSKA, J. HANUZA, M. BALUKA, Acta Physica Polonica, 1970, 563.
- (13) K.A. HOFMANN, O. EHRHART, O. SCHNEIDER, Chem. Ber., 1913, 46, 1657.
- (14) L.R. SUBBARAMAN, J. SUBBARAMAN, E.J. BEHRMAN, Inorg. Chem., 1972, 11, 2621.
- (15) J.G. CONNERY, R.E. COVER, Anal. Chem., 1968, 40, 87.
- (16) W.R. CROWELL, J. HEYROVSKY, D.W. ENGELKEMEIR, J. Am. Chem. Soc., 1941,
   63, 2888.
- (17) L. MEITES, Ibid., 1957, 79, 4631.
- (18) R.E. COVER, L. MEITES, Ibid., 1961, 83, 4706.
- (19) M.P. BARDIN, V.P. GONCHARENKO, Zh. Fiz. Khim., 1964, 38, 2626.

- (20) M.A. HEPWORTH, P.L. ROBINSON, G.J. WESTIAND, J. Chem. Soc., 1954, 4269.
- (21) A.W. SLEIGHT, Mater. Res. Bull., 1974, 9, 1177.
- (22) R.F. SARKOZY, B.L. CHAMBERLAND, Ibid., 1973, 8, 1351.
- (23) A.W. SLEIGHT, J.L. GILLSON, J.F. WEIHER, W. BINDLOSS, Solid State Commun., 1974, 14, 357.
- (24) A.W. SLEIGHT, Mat. Res. Bull., 1971, 6, 775.
- (25) F.J.S. ROSSOTI, H.S. ROSSOTI, The determination of stability constants, Mc Graw Book Co, 1961.
- (26) R.G. MAYER, R.S. DRAGO, Inorg. Chem., 1976, 15, 2010.
- (27) A.N. RYABOV, I.N. SEMENOV, I.I. KORZHINA, Zh. Neorg. Khim., 1968, 13, 1701.
- (28) O. RUFF, H. RATHSBURG, Ber., 1917, 50, 484.
- (29) A.W. SLEIGHT, J.L. GILLSON, Mat. Res. Bull., 1971, 6, 781.
- (30) I.S. SHAPLYGIN, V.B. LAZAREV, Ibid., 1973, 8, 761.
- (31) F.P. DWYER, J.W. HOGARTH, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1008.
   F.P. DWYER, J.W. HOGARTH, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 6152.
- (32) F. BASOLO, R.G. PEARSON, Op. Cit.,
  - a 1e ed., 1958, p.327.
  - b 2e ed., 1967, p. 33.
  - c Ibid., p.497.

(33) J.P. BEAUFILS, M. HELLIN, F. COUSSEMANT, C.R. Acad. Sc., 1968, 266, 496.
(34) J.P. BEAUFILS, Bull. Soc. Chim., 1969, 1066.

## CHAPITRE II

# L'OSMIUM VIII :

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU

TETROXYDE D'OSMIUM EN MILIEU ACIDE



L'étude de la réduction de OsO<sub>4</sub> a suscité de nombreux travaux, essentiellement par voltampérométrie. L'allure des voltamogrammes dépend de nombreux paramètres et en particulier de la nature de l'électrode de travail, du pH, de la nature et de la concentration des anions associés.

Les premières tentatives d'étude voltampérométrique concernent l'électrode à goutte de mercure. Après des résultats infructueux (1), KOLTHOFF et PARRY (2) puis ZUMAN (3) mettent en évidence deux vagues sur les polarogrammes en travaillant en milieu acétique à pH 4,7. La première "qui débute à 0 volt appliqué" est attribuée à une réduction en Os VI et la seconde à la réduction

Os VI + 4 e  $\longrightarrow$  Os II  $E_{1/2} = 0,1 V$ 

Ces résultats sont contestés par MEITES (4) qui détermine dans les mêmes conditions 4 vagues correspondant aux transferts électroniques suivants :

0s	VIII	+	2 e		0s	VI					
0s	VI	+	2 e	>	Os	IV		<sup>E</sup> 1/2	= 0	V	
0s	IV	+	е	$\longrightarrow$	Os	III		E <sub>1/2</sub>	= -	0,45	v

La quatrième vague ( $E_{1/2} = -1, 3$  V) est attribuée à la réduction catalytique des ions H<sup>+</sup>.

Dans les milieux plus acides, la concentration en  $|H^+|$  variant de 0,5 mol.1<sup>-1</sup> à 7 mol.1<sup>-1</sup> et avec des anions associés les plus variés : perchlorate  $\text{ClO}_4^-$ , hydrogénosulfate  $\text{HSO}_4^-$ , chlorure Cl<sup>-</sup>, dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2^-}$ , le polarogramme présente une seule vague de réduction (4) "apparaissant à 0 volt appliqué" et ayant un palier de diffusion net. Toutefois, une vague supplémentaire d'absorption dont le  $\text{E}_{1/2}^-$  varie de - 0,43 à - 0,47 V avec la concentration totale en osmium peut être observée pour HClO<sub>4</sub> et HCl 1 M. D'autre part, en milieu  $\text{H}_2^{\text{SO}_4}$  0,5 mol.1<sup>-1</sup> et en présence de 0,002 % de Triton X 100, une seconde vague ( $\text{E}_{1/2}^{=}$  - 0,39 V) de nature irréversible et possédant un petit maximum arrondi est obtenue ; elle semble n'avoir aucune signification chimique.

Selon MEITES, la réduction coulométrique de OsO<sub>4</sub> à une cathode de mercure au potentiel du palier de diffusion de la première vague polarographique consomme cinq faradays par mole et donne *directement* une solution incolore et un oxyde hydraté d'osmium III (4). L'anion ne semble avoir aucune importance. La réduction de OsO<sub>4</sub> à une microélectrode de platine a été très peu étudiée. PERICHON, PALOUS et BUVET (5) ont examiné l'influence du pH de l'électrolyte sur le potentiel de demi-vague des deux réactions de transfert électronique intervenant en milieu basique :

Os VIII + 2 e  $\longrightarrow$  Os VI  $E_{1/2} = + 0,08 V$ Os VI + 2 e  $\longrightarrow$  Os IV  $E_{1/2} = -0,3 V$  (milieu eau de chaux saturée de pH 11)

Lorsque le pH diminue, celles-ci se superposent. Ainsi en milieu tampon phosphate de pH 6,7, la courbe intensité - potentiel ne présente plus qu'un seul palier de diffusion attribué au passage direct de l'osmium VIII à l'osmium IV ( $E_{1/2} = + 0,06$  V). Pour des pH inférieurs à 2, la vague est déplacée vers les potentiels négatifs ( $E_{1/2} = - 0,1$  V). Aucune interprétation de ce phénomène n'a été proposée.

Cette courte mise au point bibliographique sur la réduction électrochimique de  $OsO_4$  démontre la complexité des phénomènes et le caractère souvent contradictoire des résultats des divers travaux effectués. Nous nous proposons de reprendre cette étude, en nous limitant à la réduction de  $OsO_4$  à l'électrode de platine en milieu acide concentré ( $|H^+| > O,1 N$ ). L'influence de l'anion associé ( $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) sera aussi évoquée.

### RESULTATS

Le choix de la nature de l'électrode de travail pour la réduction électrochimique de  $OsO_4$  est dicté par le caractère très oxydant du tétroxyde. En effet, celui-ci oxyde le mercure. La réaction a été signalée par divers auteurs (1, 4) mais l'étude des produits de réduction de  $OsO_4$  n'a pas été abordée.

L'oxydation chimique du mercure par OsO<sub>4</sub> en milieu acide se produit quel que soit l'anion considéré. La détermination du degré de réduction de l'osmium est aléatoire à ce stade de l'étude par suite de la présence des formes oxydées du mercure et de la grande sensibilité à l'oxydation de la solution finale.

La réduction chimique de  $OsO_4$  par le mercure justifie le choix de l'électrode de platine comme électrode de travail. Son domaine d'électroactivité dans les milieux considérés couvre un domaine étendu de potentiels particulièrement dans le domaine oxydant (+ 1 volt, - 0,2 volt).

Avant d'entreprendre l'étude électrochimique, il était nécessaire de s'assurer de l'inertie oxydo-réductrice des anions associés. Dans une publication récente (6) ALEKSEEVA signale l'existence d'un complexe de l'Os VIII avec les ions sulfato (constante de stabilité conditionnelle  $K = 1,0.10^2$ ). Pourtant à température ordinaire et pour des concentrations raisonnables, le tétroxyde est dissous en tant que tel dans les divers milieux HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl comme en témoignent les spectres U V visible. L'ion Cl ne révèle son pouvoir réducteur vis-à-vis de  $OsO_A$  à froid qu'à partir de C1 > 10 M (7). Une élévation de température accentue notablement le caractère réducteur de Cl avec formation d'osmium VI et IV (8). Une solution de  $OsO_4$  dans HCl concentré portée à la température de reflux se transforme totalement. La solution évaporée jusqu'à siccité laisse déposer un solide qui a été décrit comme le monoxyde d'osmium (9) le tétrachloro (10), le trichloro (11), (12), le trichlorohydroxo osmium (13) et finalement le  $\mu$ -oxo-hexachlorodiosmium(IV) Os<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> (14). Il est probable qu'en fait la composition des complexes dépende de la concentration en HCl. Selon PROKOFEVA et FEDORENKO (15) on obtiendrait  $OsCl_6^{2-}$  en milieu HCl concentré et  $OsOCl_A^{2-}$  en milieu dilué.



FIGURE 8. Influence de la nature de l'acide sur les courbes voltampérométriques de réduction de l'osmium VIII,  $|OSVIII| = 2,7 \cdot 10^{-4} mol \cdot 1^{-1}$ .

#### 1 - ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE

L'étude voltampérométrique de la réduction de  $OsO_4$  à une microélectrode de platine tournante dans les divers milieux étudiés :  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$  fait apparaître une seule vague cathodique (Fig. 8).

45 -

Les courbes voltampérométriques en milieu  $H_3PO_4$  n'ont été tracées qu'afin d'effectuer une comparaison avec celles de MEITES (4) obtenues à l'électrode à goutte de mercure. Ce milieu ne sera pas étudié plus en détail par la suite.

Les intensités mesurées sur le palier des vagues sont sensiblement égales pour les divers milieux dès lors que les solutions possèdent une concentration identique en osmium et une viscosité comparable. La reproductibilité des hauteurs de vague est médiocre. Ce phénomène est probablement dû à l'apparition d'un précipité noir adhérant à la surface de l'électrode. Le précipité semble également responsable d'un effet de réduction catalytique du solvant.

Les potentiels de demi-vague sont fonction de l'acide considéré et de sa concentration. Le déplacement du  $E_{1/2}$  vers les potentiels positifs lorsque la concentration en acide est plus importante se produit pour tous les acides considérés (Tabl. 10).

MI	LIEU ETUDIE	E <sub>1/2</sub> (mV)
HC10	0,1 N	- 160
	1 N	- 65
	5,6 N	+ 70
H_SO4	0,98 N	- 80
4 1	3,6 N	+ 10
HC1	1,02 N	- 50
	3,3 N	+ 80

Tableau 10.  $E_{1/2}$  pour la réduction de l'Os VIII en milieu acide. Pour les milieux moins acides  $H^+ \langle 1 M$  une prévague est observée. Elle est attribuable à la présence d'un film d'oxyde sur la surface de l'électrode. L'analyse graphique des voltamogrammes indique que les systèmes oxydo-réducteurs sont irréversibles et complexes. Ainsi en milieu HCl 3,3 N, la courbe  $\log(\frac{i_d^{-1}}{i}) = f(E)$  est constituée par deux portions de droite se coupant au potentiel de demi-vague.

#### 2 - REDUCTION COULOMETRIQUE

Les potentiels à imposer pour les coulométries découlent des données de l'étude voltampérométrique. Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau 11. Les valeurs obtenues sont relatives à la réduction de l'Os VIII sauf celle marquée d'un \* qui correspond à une réoxydation à + 1,2 V/e.c.s.

MILIEU ETUDIE	E <sub>i</sub> (volt)	Os <sub>T</sub> (mol.1 <sup>-1</sup> )	$\mathbf{F} \cdot \mathbf{mol}^{-1} = \mathbf{n'}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8,90 N	- 0,10	1,2.10 <sup>-3</sup>	5,10
3,60 N	- 0,15	0,9.10 <sup>-3</sup>	5,35
0,98 N	- 0,20	0,9.10 <sup>-3</sup>	5,40
1,32 N	- 0,20	3,6 . 10 <sup>-3</sup>	4,80
HC1 3,30 N	- 0,15	$3,6.10^{-3}$	5,20
1,02 N	- 0,20	1,8.10 <sup>-3</sup>	5,00
0,47 N	- 0,20	0,6.10 <sup>-3</sup>	4,65
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3,60 N	+1,2	0,9.10 <sup>-3</sup>	5,05 <del>*</del>

Tableau 11. Réduction de  $OsO_4$  à  $E_1$  constant avec une électrode de platine.

La réduction de OsO<sub>4</sub> à l'électrode de platine est suivie par spectrophotométrie U V et par voltampérométrie pour divers taux de réduction. Les mesures sont effectuées pendant le temps strictement nécessaire à la mise en oeuvre de ces techniques après la coupure du courant d'électrolyse.

Le milieu HClO<sub>4</sub>, traditionnellement considéré comme non complexant semble a priori le mieux adapté à l'obtention d'espèces ioniques aqua ou

- 46 -









FIGURE 10. Evolution du spectre d'absorption au cours de la réduction de l'osmium VIII,  $E_i = -0, 15 \text{ V}, H_2SO_4$  3,6 N  $|OS \text{ VIII}| = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } 1^{-1}, \quad l = 2 \text{ mm}.$  hydroxo des degrés d'oxydation inférieurs de l'osmium. Néanmoins, l'apparition de précipités même en solutions très diluées, la sensibilité extrême de cellesci à l'oxydation notamment par l'anion  $\text{ClO}_4^-$  rendent peu attirante l'étude détaillée des phénomènes.

## 2.1. Milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Pour  $|H_2SO_4| > 0,5 \text{ mol. l}^{-1}$  et  $|Os_T| < 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$  la solution reste homogène lors des coulométries. L'osmium disparaît totalement de la solution pour  $|H_2SO_4| < 0,1 \text{ mol. l}^{-1}$  et précipite sous la forme d'un dépôt floconneux noir.

En milieu  $H_2SO_4$  0,98 N, le spectre ne présente pas de maxima d'absorption caractéristiques. L'absorption décroît régulièrement entre 250 et 600 nm (Fig. 9). Le spectre d'absorption apparaît totalement différent en milieu  $H_2SO_4$  3,6 N et 9,4 N : il présente un maximum d'absorption vers 260 nm (Fig. 10).

Lors de la réduction, le passage du tétroxyde à l'espèce finale n'est pas direct : le spectre évolue de façon anormale au cours de l'électrolyse (Fig. 9 et 10). En milieu  $H_2SO_4$  0,98 N, la densité optique passe par un maximum pour des longueurs d'ondes comprises entre 300 et 600 nm. De même, en milieu 3,6 N et 9,4 N (la réduction dans ces 2 milieux est très semblable), la solution partiellement réduite possède un pic d'absorption situé à 330 nm qui se déplace progressivement vers 360 nm par la suite. Ces deux maxima disparaissent quand la solution est totalement réduite.

Afin de déterminer précisément le nombre d'espèces absorbantes prenant naissance lors des réductions coulométriques, la matrice des mesures d'absorption A<sub>np</sub> (n nombre de solutions étudiées, p nombre de longueurs d'ondes différentes choisies pour les mesures spectrophotométriques) est traitée à l'aide du programme de calcul dérivé de la méthode de WALLACE et KATZ (cf. Annexe).

En milieu  $H_2SO_4$  0,98 N (Tabl. 12 a), une seule espèce intermédiaire entre OsO<sub>4</sub> et l'espèce finale est mise en évidence. En milieu  $H_2SO_4$  plus concentré (au-delà de  $H_2SO_4$  2 M environ) deux espèces absorbantes apparaissent intermédiairement (Tabl. 12 b, c).

Le tracé simultané des voltamogrammes (Fig.11) permet de suivre outre la disparition progressive de la vague de réduction de OsO<sub>4</sub>, l'apparition d'une vague anodique très étalée. Ces vagues constituent en fait les enveloppes de vagues successives peu nettes et difficilement interprétables. Une

- 49 -



- 50 -

		E	. 001	. 002	. 003	. 004	. 005	. 006	. 007	. 008	, 009	. 01 0
		R	4	4	4	4	3	3	3	3	3	3
ME	1				·····							
		E	.011	.012	.013	.014	. 015	.016	.017	.018	. 01 9	. 020
		R	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2
		ΔT	. 002	. 004	. 006	. 008	. 010	. 012	. 014	.016	. 01 8	.020
		R	4	3	3	3	3	3	2	2	2	2
ME	2					······································						
		ΔT	.022	.024	.026	.028	. 03 0	. 032	.034	. 036	.038	.040
		R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	1											

Tableau 12a. Réduction de l'Os VIII,  $E_i = -0,2$  V

 $|OS VIII| = 1,2 . 10^{-4} mol. 1^{-1}, H_2SO_4 0,98 N$ 

 $n = 10, p = 29, 1 = 1 cm, 220 < \lambda (nm) < 600$ 

1											
	E	. 001	. 002	, 003	. 004	. 005	. 006	. 007	. 008	. 009	. 01 0
	R	6	6	6	6	4	4	4	4	4	4
ME 1				·							
	E	.011	.012	.013	.014	. 015	.016	.017	.018	. 01 9	. 020
	R	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	+										
		. 002	,004	. 006	.008	.010	.012	. 014	.016	.018	.020
	R	6	6	5	4	4	4	4	4	4	4
ME 2		·····									· .
	Δт	. 022	.024	.026	.028	.030	.032	.034	.036	.038	.040
-	R	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3

Tableau 12b. Réduction de l'Os VIII,  $E_i = -0,15$  V |Os VIII| = 6 .  $10^{-4}$  mol.1<sup>-1</sup>,  $H_2SO_4$  3,6 N

n = 15, p = 29, 1 = 2 mm, 220  $\langle \lambda (nm) \rangle \langle 500.$ 

- 51 -

	Е	. 001	. 002	. 003	.004	.005	.006	. 007	. 008	.009	.010
	R	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3
ME 1		011		013	014	015	016	017	01.8	01.9	020
	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<u> </u>				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<u> </u>			<u> </u>			
	ΔΤ	. 002	.,004	.006	.008	. 01 0	.012	.014	.016	.018	.020
	R	4	4	4	4	- 3	3	3	3	3	3
ME 2	Δ <sub>T</sub>	. 022	. 024	.026	. 02.8	. 03 0	. 032	. 034	. 036	.038	.040
	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Tableau 12c. Réduction de l'Os VIII,  $E_i = -0,10$  V.

$$|OS VIII| = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol. 1}^{-1}, H_0SO_4 \cdot 9,4 \text{ N}$$

n = 15, p = 29, l = 1 cm, 220  $\langle \lambda(nm) \langle 500 \rangle$ 

	E	. 001	. 002	. 003	. 004	.005	. 006	. 007	. 008	. 009	.010
	R	3	3	3	3	- 3	3	3	3	3	3
NE 1											
TATE: T	Е	. 011	.012	.013	.014	.015	.016	.017	.018	. 01 9	.020
	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
					i					·····	
	Δт	.002	.004	.006	. 008	.010	.012	. 014	.016	.018	.020
	R	3	3	3	3	3	3	3	. 3	3	3
ME 2											
	ΔT	.022	.024	.026	.028	.030	. 032	.034	.036	.038	.040
	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
1	1										

Tableau 13. Réduction de l'Os VIII,  $E_1 = -0,15$  V

 $|O_{\rm S} VIII| = 1,2 . 10^{-4} \text{ mol. } 1^{-1}, \text{ HCl } 3,3 \text{ N}$ 

n = 17, p = 28, 1 = 1 cm 230  $\langle \chi (nm) \rangle \langle 500$ 

- 52 -

oxydation coulométrique à +1,2 V sur le palier de la vague anodique redonne du tétroxyde identifié par son spectre d'absorption très caractéristique. On constate donc que le système oxydo-réducteur est très irréversible : il existe en effet une importante différence entre les potentiels de demi-palier en oxydation et en réduction.

### 2.2. Milieu HCl

Lors des réductions coulométriques dans ce milieu, des phénomènes transitoires analogues à ceux observés en milieu  $H_2SO_4$  se produisent. Les solutions prennent intermédiairement une coloration jaune citron alors que l'Os VIII est pratiquement incolore et l'osmium III jaune pâle.

En milieu HCl 3,3 N (fig. 12), consécutivement à la disparition du tétroxyde (pic caractéristique à 247 nm), apparaît transitoirement une bande d'absorption à 348 nm qui passe par un maximum et se divise ensuite en deux pics à 340 nm et 372 nm. La fin de la réduction se traduit par l'apparition d'un maximum arrondi vers 270 nm tandis que diminue l'absorption dans la région 330 - 380 nm. Les absorptions mesurées tous les 10 nm entre 230 nm et 500 nm pour divers taux de réduction sont rassemblés dans une matrice que l'on traite à l'aide du programme de calcul précédemment évoqué. La réduction fait intervenir dans le milieu HCl 3,3 N un nombre total d'espèces absorbantes *indépendantes* égal à 3 (Tabl. 13).

En milieu HCl moins concentré, les résultats sont qualitativement identiques, mais les espèces qui prédominent en solution sont différentes. L'espèce intermédiaire possède un pic d'absorption à 370 nm tandis que le maximum de l'espèce finale se situe à 265 nm (milieu HCl 1,02 N).

Les voltamogrammes font apparaître au début de réduction une vague anodique précédée d'un maximum arrondi qui disparaît par la suite (Fig. 13). En fin de réduction, la forme des courbes voltampérométriques se modifie et leur allure présente un caractère réversible ; la vague anodique ( $E_{1/2} = 100$  mV, HCl 3,3 N) possède une intensité environ 4 fois plus faible que celle correspondant à la réduction de l'osmium VIII.

Lorsque la concentration en HCl diminue, la seconde étape de la réduction (disparition des espèces intermédiaires) devient très lente : la réaction électrochimique n'est totale qu'au bout de plusieurs jours. De plus, la complexité des réactions et l'apparition de précipités (HCl N/10) rendent délicate et peu attirante une étude plus détaillée des phénomènes.





- 54 -



FIGURE 13. Evolution des courbes voltampérométriques au cours de la réduction de l'osmium VIII,  $E_i = -0, 15 \text{ V}, \text{ HCl } 3, 3 \text{ N},$  $C_T = 2, 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } 1^{-1}.$ 

 $D \ I \ S \ C \ U \ S \ S \ I \ O \ N$ 

- 56 -

Il découle de cette étude de la réduction électrochimique du tétroxyde d'osmium  $OsO_4$  à l'électrode de platine que le pH, la nature et la concentration des anions associés sont des paramètres essentiels influant non seulement sur le mécanisme de réduction, mais également sur la nature même des espèces réduites.

L'obtention d'espèces cationiques des degrés d'oxydation inférieurs de l'osmium ne possédant que des ligands aqua, hydroxo et oxo est très aléatoire comme en témoigne l'étude en milieu perchlorique. L'existence de telles espèces n'est cependant pas contestable. Néanmoins, leur domaine d'existence (milieux très acides), leur faible solubilité jointe à une sensibilité extrême à l'oxydation rendent peu attractif l'examen approfondi de leur nature.

Le produit ultime de la réduction électrochimique de  $OsO_4$  en milieu sulfurique et chlorhydrique (HCl > 1 M) est imputable au degré + 3, comme en témoignent les mesures coulométriques effectuées soit lors de la réduction de  $OsO_4$ , soit lors de l'oxydation de l'espèce réduite. Le nombre de faradays consommés par mole de produit lors de l'électrolyse est proche de 5 aux erreurs expérimentales près. Celles-ci sont très importantes surtout en réduction et les diverses corrections nécessaires (16) sont impossibles à mettre en oeuvre dans notre cas, compte tenu du matériel utilisé. D'autre part, une augmentation de la concentration en osmium entraîne l'apparition d'un précipité noir qui fausse les mesures (17). En effet, la quantité d'électricité mise en jeu est toujours en défaut par rapport à la valeur attendue, le précipité n'étant pas attribuable au degré + 3 exclusivement.

En milieu sulfurique les espèces d'osmium III se présentent fort probablement comme des sulfato ou hydrogenosulfato osmates. Les complexes analogues du ruthénium, de l'iridium et du rhodium ont été très étudiés (18). Par contre, un nombre très réduit de travaux mentionne de tels complexes pour l'osmium (19, 20, 21). Les espèces intermédiaires mises en évidence lors de la réduction électrochimique résultent d'une réaction d'amphotérisation de l'osmiu m III produit à l'électrode sur le tétroxyde résiduel. L'amphotérisation est facile à mettre en évidence qualitativement en ajoutant de l'Os VIII à une solution d'osmium III : la solution initialement jaune pâle devient aussitôt brunâtre, puis évolue très lentement par la suite. La production d'osmium IV selon la réaction

Os VIII + 4 Os III  $\longrightarrow$  5 Os IV

semble indéniable. En effet l'existence de complexes sulfato d'osmium IV, postulée par SANTRUCEK (19) a été confirmée très récemment (20, 21). Cette réaction n'est pas totale : aucune vague nette n'apparaît sur les voltamogrammes. L'intervention de complexes de degré d'oxydation mixte dans les phénomènes n'est pas non plus à exclure.

Les spectres U V visible sont très différents quand on passe du milieu sulfurique au milieu chlorhydrique. L'anion Cl<sup>-</sup> est associé étroitement à l'atome métallique. Le produit final de réduction est un complexe ou un mélange de complexes chloro, chlorooxo ou chlorohydroxo de l'osmium III. Une seule espèce intermédiaire entre OsO<sub>4</sub> et l'osmium III est mise en évidence. Elle résulte ici encore d'une réaction d'amphotérisation entre l'osmium III produit à l'électrode et le tétroxyde résiduel. A priori l'apparition transitoire d'un degré d'oxydation intermédiaire que l'on attribue à l'osmium IV (cf. chapitres III et IV) peut résulter de l'un des deux processus suivants :

1. réduction de l'Os VIII en deux étapes successives

Os VIII  $\xrightarrow{+4 e}$  Os IV  $\xrightarrow{+e}$  Os III

2. réaction secondaire de l'Os III issu de la réduction de l'Os VIII avec le restant de ce dernier

Os VIII + 4 Os III  $\longrightarrow$  5 Os IV

En fait, le processus 1 ne peut être retenu puisque l'Os IV est plus facilement réductible que l'Os VIII.

Les courbes voltampérométriques tracées lors de la réduction électrochimique font apparaître une vague très caractéristique (Fig. 13) dont le  $E_{1/2}$ est de 20 mV plus positif que celui correspondant à la réduction de l'osmium VIII en osmium III. Cette nouvelle vague est attribuée au système Os III/Os IV qui présente un caractère réversible. La réaction d'amphotérisation peut d'ailleurs être facilement vérifiée en introduisant du tétroxyde d'osmium dans une solution d'Os III. La coloration caractéristique de l'Os IV apparaît immédiatement. Ce phénomène sera étudié plus en détail ultérieurement (chapitre IV, paragraphe 5). La non-existence transitoire d'osmium VI indique que la réaction

3 Os VIII + 2 Os III  $\longrightarrow$  5 Os VI

est très lente par rapport à la précédente.

La concentration en acide chlorhydrique influe directement sur le degré d'oxydation de l'espèce finale. En effet, dans le domaine d'électroactivité,

- 57 -

il devient fort difficile d'obtenir l'osmium III comme produit ultime de la réduction lorsque la concentration en HCl est inférieure à 1 mol. $1^{-1}$  et problématique dès que HCl est inférieur à environ 0,2 mol. $1^{-1}$ . Ces résultats sont en parfaite cohérence avec ceux de BUVET et collaborateurs (5) : en milieu peu acide, une seule vague correspondant au transfert électronique

Os VIII + 4  $e^- \longrightarrow$  Os IV

est observée. L'osmium III ne peut être atteint compte tenu du domaine d'électroactivité. Dans ces conditions, l'étape transitoire par l'osmium VI n'est pas davantage obtenue.

Le choix de l'électrode de platine a permis la mise en évidence d'espèces intermédiaires lors de la réduction électrochimique de OsO<sub>4</sub> tant en milieu acide sulfurique que chlorhydrique. Cette observation n'avait pu être faite avec l'électrode de mercure (4) qui possède un domaine d'électroactivité très restreint dans la gamme des potentiels positifs.

Les anions  $\operatorname{ClO}_4^-$ ,  $\operatorname{HSO}_4^-$ ,  $\operatorname{Cl}^-$  ont été choisis a priori en raison de leur inertie oxydo-réductrice vis-à-vis des espèces formées lors de la réduction électrochimique. L'utilisation des milieux acides perchlorique et sulfurique n'a pas permis de caractériser et d'isoler des espèces cationiques aqua, hydroxo ou oxo de l'osmium III et IV comme dans le cas du ruthénium (22).  $\operatorname{ClO}_4^-$ , qui est un anion non complexant, s'est avéré être un oxydant de l'osmium III. Cette propriété de  $\operatorname{ClO}_4^-$  en présence des degrés d'oxydation inférieurs des métaux de transition est d'ailleurs assez générale (23). Quant au milieu sulfurique, il s'est révélé être un milieu complexant. Le pouvoir complexant décroît dans l'ordre  $\operatorname{Cl}^-$ ,  $\operatorname{HSO}_4^-$ ,  $\operatorname{SO}_4^-$  et s'annule pour  $\operatorname{ClO}_4^-$ .

Les propriétés des couples oxydo-réducteurs de l'osmium dépendent de la composition même des espèces mises en jeu. En effet, la nature et la concentration du coordinat permettent de modifier presque à loisir les propriétés du couple Os III/Os IV. Dans la suite de ce travail, nous nous attacherons à déterminer la nature exacte des espèces en milieu HCl ainsi que les caractéristiques des divers couples oxydo-réducteurs auxquels correspondent les transferts électroniques.

- 58 -

PARTIE EXPERIMENTALE

# - Préparation de OsO4

Il existe plusieurs méthodes d'obtention de  $0sO_4$  à partir de l'osmium métal (24, 25). Celle que nous avons retenue consiste à oxyder le métal en poudre dans un courant d'oxygène à 600°C (25). Le métal utilisé est un produit TCUZART et MATIGNON de pureté garantie 99,975 %.

Le tétroxyde est recueilli dans un piège contenant  $CCl_4$  et refroidi par de la glace. Après décantation et filtration, la solution de  $OsO_4$  dans  $CCl_4$ est déshydratée sur perchlorate de magnésium. Elle est alors parfaitement stable à l'abri de la lumière.

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

## - Réduction électrochimique de OsO4.

 $v \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse titrée de  $0s0_4$  sont introduits dans  $(150 - v)\text{ cm}^3$  d'une solution titrée et dégazée de l'acide considéré contenue aans la cellule d'électrolyse.

Les conditions expérimentales d'obtention des voltamogrammes sont indiquées aux figures 8, 11 et 13. Celles des coulométries sont données au tableau 11.

Lorsque les électrolyses sont suivies à la fois par spectrophotométrie et voltampérométrie, le mode opératoire suivant est retenu : après un temps d'électrolyse convenable, une petite quantité de solution est prélevée et anauysée par spectrophotométrie juste après la coupure du circuit ; conjcintement sont tracés les voltamogrammes à une microélectrode de platine tournante.

Les mesures spectrophotométriques sont ensuite traitées au moyen du programme de calcul préconisé par WALLACE et KATZ (cf. Annexe).



- W.R. CROWELL, J. HEYROVSKY, D.W. ENGELKEMEIR, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2888.
- (2) I.M. KOLTHOFF, E.P. PARRY, Anal. Chem., 1953, 25, 188.
- (3) P. ZUMAN, Collection Czechoslov. Chem. Communs., 1950, 15, 1107.
- (4) L. MEITES, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 4631.
- (5) J. PERICHON, S. PALOUS, R. BUVET, Bull. Soc. Chim., 1963, 982.
- (6) I. I. ALEKSEEVA, A.D. GROMOVA, I.V. DERMELEVA, N.A. KHVOROSTUKHINA, Zh. Anal. Khim., 1975, 30, 22.
- (7) R. CHARONNAT, op. cit., p. 211.
- (8) a K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSYN et coll., Abstracts of Reports of the Jubilee Scientific - Technical Conference of the M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology, Moscow, 1970, 93.
   b - K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSYN, N.M. BODNAR, Izv. Sib. Otd. Akad.

Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, 1974, 38.

- (9) J. MILBAUER, J. Prakt. Chem., 1917, 96, 187.
- (10) H. REMY, Ibid., 1920, 101, 341.
- (11) O. RUFF, F. BORNEMANN, Z. Anorg. Chem., 1910, 65, 429.
- (12) R. CHARONNAT, op. cit., p. 266.
- (13) I.N. KOLBIN, I.N. SEMENOV, Y.M. SHUTOV, Russ. J. Inorg. Chem., 1963, 8, 2422.
- (14) R. COLTON, R.H. FARTHING, Aust. J. Chem., 1968, 21, 589.
- (15) I.V. PROKOFEVA, N.V. FEDORENKO, Russ. J. Inorg. Chem., 1968, 13, 705.
- (16) L. MEITES, S.A. MOROS, Anal. Chem., 1959, 31, 23.
- (17) R.E. COVER, M.S. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1960, p. 34.
- (18) S.I. GINZBURG, N.N. CHALISOVA, Russ. J. Inorg. Chem., 1968, 13, 648.
- (19) J. SANTRUCEK, I. NEMEC, J. ZYKA, Collection Czechoslov. Chem. Communs., 1966, 31, 2679.
- (20) V.N. GOLUBEV, T.A. FILATOVA, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser., 1975, 627.
- (21) V.N. GOLUBEV, I. ZUIKA, T.A. FILATOVA, Ibid., 1976, 35.

(22) a - C. BREMARD, Thèse, Lille, 1971.

- b C. BREMARD, G. NOWOGROCKI, G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1968, 1961.
- c C. BREMARD, G. NOWOGROCKI, G. TRIDOT, Ibid., 1974, 110.
- d C. BREMARD, G. NOWOGROCKI, G. TRIDOT, Ibid., 1974, 392.
- e C. BREMARD, G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc., 1974, 278, 1413.
- (23) L. MEITES, Op. cit., p. 183.
- (24) VAN DER WIEL, Chem. Weekbl., 1952, 48, 597.
- (25) R. CHARONNAT, Op. cit., p. 206.
# CHAPITRE III

LES CHLORO OXO OSMATES (VI) EQUILIBRE CHIMIQUE REDUCTION CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE Les chloro oxo osmates (VI) ont été synthétisés depuis longtemps (1, 2) principalement par WINTREBERT (1) qui a isolé les "osmyloxysels"  $M_2OSO_3Cl_2$  (M = NH<sub>4</sub>) et les "osmylsels"  $M_2OSO_2Cl_4$  (M = K, NH<sub>4</sub>, Cs). Les "osmyloxysels" sont en fait d'après GRIFFITH (3) des dichlorodihydroxodioxo-osmates (VI)  $M_2 | OSO_2 (OH)_2Cl_2 |$ . Les travaux publiés s'intéressent presque exclusivement aux procédés synthétiques et aux propriétés structurales de ces composés (2, 3, 4, 5, 6). A notre connaissance, peu de publications (7) concernent les espèces stables en solution aqueuse et les constantes d'équilibre qui régissent cette stabilité. Nous nous sommes attachés tout d'abord à dénombrer les espèces ioniques stables de l'osmium VI dans les milieux en HCl variant de 11,7 à O,5 mol. 1<sup>-1</sup> et à déterminer les constantes qui gouvernent les équilibres chimiques. Ces connaissances étant acquises, il était dès lors possible d'entreprendre l'étude des processus de réduction électrochimique de l'osmium VI en solution chlorhydrique.

### RESULTATS

#### 1 - LES CHLORO OXO OSMATES (VI) - EQUILIBRE CHIMIQUE

Un procédé commode permet d'obtenir des espèces d'osmium VI en solution chlorhydrique : l'introduction d'une quantité connue d'"osmiate de potassium"  $K_2OSO_4$ , 2  $H_2O$  dans une solution de HCl convenable donne après agitation vigoureuse une solution limpide que l'on caractérise comme une solution d'osmium VI. Le spectre U V visible présente des bandes caractéristiques attribuées à l'osmium VI (7 a). D'autre part l'introduction de chlorure de césium permet d'isoler un solide identifié par radiocristallographie (2) et microanalyse comme  $Cs_2 |OSO_2Cl_4|$ .

Les espèces d'osmium VI ne sont pas obtenues pour des concentrations élevées en HCl ; le pouvoir réducteur de l'ion Cl vis-à-vis de l'osmium VI se manifeste dans ces milieux. La réaction est totale et instantanée pour  $|HCl| = 11,7 \text{ mol. 1}^{-1}$ , elle conduit à l'osmium au degré d'oxydation 4 (1) comme en témoignent les spectres électroniques (chapitre III, 3). La réduction de l'osmium VI par les ions Cl devient d'autant plus lente que la concentration |C1| diminue. Elle devient négligeable dès que |HC1| est inférieur à 6 mol.1<sup>-1</sup>.

Pour des concentrations faibles en HCl, un autre phénomène intervient : la dismutation de l'osmium VI. En deçà de  $|\text{HCl}| \simeq 0.5 \text{ mol.l}^{-1}$ , il se forme un fin précipité noir, et pour  $|\text{HCl}| = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ , la présence de  $OsO_4$  est facilement décelable. La réaction de dismutation est donnée par l'équation :

 $3 \text{ Os VI} \iff \text{Os VIII} + 2 \text{ Os V}$ 

Toutefois, l'existence d'un précipité d'osmium VI du type  $OsO_2(OH)_2(H_2O)_2$ peut être envisagée car on peut obtenir des solutions apparemment exemptes de  $OsO_4$  et contenant un précipité important. On peut ajouter à l'appui de cette hypothèse que la réaction de dismutation est lente.

Compte tenu des réactions secondaires précédemment signalées, nous avons déterminé le nombre d'espèces absorbantes dans la région U V visible à partir des mesures spectrophotométriques (figure 14) traitées par le programme de calcul numérique de WALLACE et KATZ (cf. Annexe). Les conditions

- 65 -



FIGURE 14.

4. Spectres d'absorption de l'osmium VI à différentes concentrations en HCl,  $C_T = 8,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , l = 1 mm.



ME :	1	E R	. 001 2	, 002 2	, 003 2	. 004	. 005 2	.006 2	. 007 2	. 008 2	. 009 2	. 01 0 2
	-	E R	. 011 2	. 012 2	. 013 2	. 01 4 2	. 01 5 2	.016 2	.017 2	.018 2	. 01 9 2	.020 2
ME	2	ΔT R	. 002 2	. 004 2	. 006 2	. 008 2	. 01 0 2	.012 2	. 01 4 2	,016 2	.018 2	.020 2
	2	ΔT R	.022 2	. 024 2	. <b>0</b> 26 2	. 028 2	.030 2	.032 2	. <b>0</b> 34 2	.036 2	. 038 2	.040 2

expérimentales sont répertoriées dans le tableau 14. Le nombre d'espèces absorbantes est trouvé égal à 2, dans le domaine de concentration (0,5-4 mol.1<sup>-1</sup>)

> Tableau 14. n = 18, 0,4 < HC1, N < 4,  $|Os VI| = 0,821.10^{-3} \text{ mol. 1}^{-1}$ , p = 16, 220 <  $\lambda$  (nm) < 320, 1 = 1 mm.

Les paramètres importants influant sur les proportions des deux espèces sont a priori  $|H^+|$ ,  $|C1^-|$  et  $C_T$  concentration totale en osmium. La proportion entre les deux espèces est trouvée indépendante de  $C_T$  ce qui prouve que les espèces sont mononucléaires ou tout au moins de condensation constante (8) dans le domaine de concentration étudié. La concentration en  $H^+$  n'a aucune influence sur la nature des espèces chimiques. En effet des solutions d'Os VI dont la composition est :  $|C1^-| = 4 \mod 1.1^{-1}$  et  $|H^+| = 4 - |Na^+| \mod 1.1^{-1}$  sont identiques du point de vue spectrophotométrique. La concentration  $|C1^-|$  est donc le seul paramètre influant directement sur la composition de la solution.

La valeur de la constante d'équilibre est obtenue à partir des mesures spectrophotométriques au moyen du programme de calcul décrit dans la partie expérimentale. La bonne concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (tableau 15) prouve que un seul ion C1<sup>-</sup> est échangé dans la réaction. En milieu  $|HC1| = 4 \text{ mol. 1}^{-1}$ , l'espèce prédominante est l'ion  $OsO_2CI_4^{2-}$  (2, 7a). L'équation de l'équilibre peut donc s'écrire en respectant la coordinence 6 de l'osmium VI :

$$OsO_{2}C1_{4}^{2-} + H_{2}O \xrightarrow{} OsO_{2}C1_{3}(H_{2}O)^{-} + C1^{-}$$

$$K = \frac{|OsO_{2}C1_{3}(H_{2}O)^{-}| |C1^{-}|}{|OsO_{2}C1_{4}^{2-}|} = 0,127 \text{ mol. } 1^{-1} \text{ à } 25^{\circ}C$$

- 67 -







1								
	λnm	230	240	250	260	270	2 <b>8</b> 0	2 90
0, 454	d exp.	1.5800	2,5200	4.4300	4,1800	4.8400	5,0700	4.7600
	d calc.	1.3991	2.3466	3.4252	4.2351	4.8922	5.0127	4.5449
0, 545	d exp.	1.7000	2,7400	3.7100	4.4300	5.0300	5.1800	4.7900
	<sup>d</sup> calc.	1,5878	2.6304	3.7007	4.4384	5.0331	5.1332	4.6515
0,636	d exp.	1.8000	2.9200	3,9800	4.6800	5,2000	5.2900	4,8100
	dcalc.	1.7590	2,8880	3,9508	4.6229	5.1609	5.2425	4.7483
0.727	d exp.	1.9000	3.0800	4.1700	4,8000	5,2800	5.3400	4.8200
	d <sub>calc.</sub>	1.9145	3.1219	4.1779	4.7904	5.2770	5,3418	4, 8362
0.818	d exp.	1.9900	3.2500	4.3600	4,9400	5,3700	5.4000	4.8300
	<sup>d</sup> calc.	2.0560	3.3347	4.3846	4.9429	5,3827	5.4322	4.9161
0, 991	d <sub>exp.</sub>	2.1800	3.5500	4.7000	5.1800	5,5200	5.4900	4.8800
	d <sub>calc.</sub>	2.2937	3.6923	4.7317	5,1990	5.5602	5.5840	5.0504
1.134	d exp.	2.3700	3.8700	5.0300	5,4300	5,7500	5.6900	5.0700
	d calc.	2.4634	3.9475	4.9796	5.3819	5.6869	5,6923	5.1463
1.362	d exp.	2.6000	4.2100	5,3200	5.6300	5,9000	5,8200	5,1800
	<sup>d</sup> calc.	2.6994	4.3024	5.3241	5,6361	5,8630	5.8430	5.2797
1.590	<sup>d</sup> exp.	2.8100	4.5800	5,6100	5,8800	6.0300	5,9200	5,3000
	<sup>d</sup> calc.	2.8959	4.5981	5.6112	5.8479	6.0098	5.9685	5.3907
	-							

Tableau 15.  $|Os VI| = 0,821.10^{-3} \text{ mol. } 1^{-1}, 1 = 1 \text{ cm.}$ 

- 69 -

(		•						
C1 <sup>-</sup>   M	λ nm	230	240	250	260	270	280	290
1.818	d exp.	2.9700	4,8000	5.8000	6.0000	6.1000	6,0000	5,3500
	<sup>d</sup> calc.	3.0635	4.8501	5.8559	6.0284	6.1349	6.0755	5.4854
2.047	d exp.	3.2000	5.1000	6.1000	6.2000	6,2900	6.1700	5,5000
	<sup>d</sup> calc.	3,2104	5.0712	6.0705	6.1868	6.2446	6.1694	5.5685
2 275	d exp.	3,3100	5.2900	6.2800	6.3800	6.3800	6.2900	5,6000
2.210	<sup>d</sup> calc.	3.3371	5.2616	6.2555	6.3232	6,3392	6.2502	5.6400
2 504	d <sub>exp.</sub>	3,4700	5.4700	6.4700	6,4500	6.4500	6.3300	5.6800
2.004	<sup>d</sup> calc.	3.4468	5.4267	6.4158	6.4414	6.4211	6.3203	5.7020
2 724	d <sub>exp</sub> .	3,5100	5.5700	6.5600	6.5200	6.4500	6.3500	5.7100
5.121	<sup>d</sup> calc.	3.5430	5.5714	6,5562	6.5451	6.4929	6.3817	5.7564
2 952	d exp.	3,6600	5.7200	6.7100	6.6400	6.5400	6.4800	5.8700
2.302	<sup>d</sup> calc.	3.6313	5.7042	6.6852	6.6402	6.5588	6.4381	5.8063
3 409	d exp.	3,9000	5.9800	6,9000	6.7800	6,6600	6,5900	6.0000
3.405	<sup>d</sup> calc.	3,7831	5.9325	6.9069	6.8038	6.6722	6.5350	5.8920
	d exp.	3,9500	6.1200	7.0300	6,9000	6,7300	6.6100	6.0500
3.637	dcalc.	3.8475	6.0293	7.0009	6.8731	6.7202	6.5761	5.9284
3 936	d <sub>exp.</sub>	4,0000	6.1500	7.0500	6.9200	6.7400	6.6300	6.1400
0.000	<sup>d</sup> calc.	3,9230	6.1429	7.1112	6.9545	6.7766	6.6244	5.9711

Tableau 15.  $|Os VI| = 0,821.10^{-3} \text{ mol. 1}^{-1}, 1 = 1 \text{ cm.}$ 

Il est à noter que la force ionique des solutions n'a pu être maintenue constante, car les divers anions susceptibles de convenir interfèrent. Ainsi l'utilisation de NaClO<sub>4</sub> conduit à une formation importante de chlore, probablement par un processus catalytique dû à l'osmium VI.

- 71 -

Il est également possible au moyen du programme de calcul d'atteindre les spectres électroniques (figure 15) des espèces  $OsO_2Cl_3^2(H_2O)$  et  $OsO_2Cl_4^2$  qui apparaissent toujours sous forme de mélange.

## 2 - LES CHLORO OXO OSMATES (VI) - REDUCTION ELECTROCHIMIQUE.

#### 2.1. Voltamétrie cyclique

Le voltamogramme (figure 16) indique sans ambiguité que le système oxydo-réducteur est irréversible. Le premier cycle est totalement différent des suivants ; d'autre part, les cycles se resserrent après le deuxième balayage. De plus, le système est complexe. En effet, un courant anodique apparait nettement dès le premier cycle et ne cesse d'augmenter pour se stabiliser vers le quatrième. Parallèlement, le pic cathodique se déplace d'environ 90 mV vers des potentiels *plus positifs*. Ces résultats indiquent la présence probable d'une réaction d'amphotérisation dans le milieu considéré (HCl 6,17 mol.1<sup>-1</sup>) :

Os VI + 2 Os III  $\longrightarrow$  3 Os IV

Cette réaction sera souvent évoquée dans ce chapitre, mais ne sera plus particulièrement étudiée qu'au chapitre IV. Les cycles postérieurs à 4 peuvent être attribués à deux systèmes réversibles Os IV/Os III car la séparation des pics anodiques et cathodiques est proche de celle obtenue pour un système monoélectronique réversible pris comme témoin ( $E_c - E_a \approx 100 \text{ mV}$ ;  $\frac{E_a + E_c}{2} \approx + 70 \text{ mV}$  et + 170 mV).

Le caractère très irréversible de la réduction de l'osmium VI s'exprime davantage pour le milieu HCl 0,5 mol.1<sup>-1</sup> (Fig. 17). En effet, pour les milieux peu concentrés en HCl, le premier cycle se caractérise par un courant cathodique intense vers - 0,15 V, puis en oxydation, par un pic faible vers + 0,35 V et un courant plus important vers +1,0V. Au second balayage, apparaît un faible pic de réduction vers + 0,25 V dont l'intensité est voisine de celle du pic anodique à + 0,35 V. Il n'est pas possible de distinguer des pics nets à - 0,15 V et + 1,0 V car un balayage hors de ces limites provoque une réduction et une oxydation appréciables du milieu support.



- 72



- 73 -

La faible hauteur des pics à  $E_c \simeq +0,25$  V et  $E_a \simeq +0,35$  V indique que l'osmium IV électroactif résultant de l'amphotérisation est en faible concentration comparativement à celle relevée en milieu HCl 6,17 N. Les conditions expérimentales différentes, notamment en ce qui concerne la concentration en électrolyte support, interdisent une comparaison indiscutable des potentiels d'oxydo-réduction des systèmes Os IV/Os III pour les deux milieux considérés.

La concentration en HCl est un facteur très important dans les processus de réduction de l'osmium VI. Ce phénomène était d'ailleurs prévisible vu l'existence des deux espèces d'osmium VI mises en évidence au paragraphe 1 :  $OsO_2Cl_4^2$  prédominante aux concentrations en chlorure élevées, et  $OsO_2Cl_3(H_2O)^$ favorisée dans les milieux plus dilués.

#### 2.2. Voltampérométrie

Les courbes intensité - potentiel obtenues à une microélectrode de platine tournante sont représentées sur la figure 18. Aucune vague anodique n'est observable. Par contre, des variations importantes de la vague cathodique se produisent en fonction de la concentration en HC1.

Lorsque la concentration en HCl est inférieure à 1 mol.1<sup>-1</sup>, la vague est bien définie. La hauteur du palier de diffusion varie de façon inverse de la concentration en électrolyte, tandis que le potentiel de demivague  $E_{1/2}$  tend vers des potentiels plus positifs.

Pour des concentrations en HCl supérieures à 1 mol.1<sup>-1</sup>, la vague est peu nette et semble composite. L'intensité du courant de diffusion continue à décroître, puis remonte lorsque  $|\text{HCl}| \simeq 2 \text{ mol.1}^{-1}$  pour se stabiliser vers 4 mol.1<sup>-1</sup>. La déformation des courbes voltampérométriques résulte vraisemblablement de la réaction d'amphotérisation :

Os VI + 2 Os III  $\longrightarrow$  3 Os IV

qui devient notable quand |HC1| est supérieure à environ 0,8 mol.1<sup>-1</sup>.

La présence d'une vague cinétique est à exclure. En effet, la vitesse de dissociation  $k_d$  de l'espèce  $0s0_2Cl_4^{2-}$  est indépendante de la concentration en H<sup>+</sup>: la base Cl<sup>-</sup> est trop faible pour subir une catalyse par H<sup>+</sup> (9 a). La vitesse  $k_d$  étant faible devant la vitesse de transfert électronique d'après les essais préliminaires effectués pour |HC1| = 0,5 mol.l-1

- 74 -







- 75 -

une élévation de  $|H^+|$  n'augmente pas  $k_d$ . Les espèces  $0s0_2Cl_4^2$  et  $0s0_2Cl_3(H_2O)^-$  se comportent donc comme des espèces indépendantes dans les réactions de transferts électroniques.

La vague de réduction dans les milieux peu concentrés en HCl est attribuée à la réduction de  $OsO_2Cl_3(H_2O)^-$ , (cf. III,1) le terme de cette réduction restant inconnu (vide infra). La détermination des  $E_{1/2}$  est effectuée pour des milieux en HCl n'excédant pas l mol.1<sup>-1</sup>; au-delà, les perturbations décrites ci-dessus gênent une bonne estimation. Les valeurs de  $E_{1/2}$  sont trouvées constantes, aux erreurs expérimentales près, en fonction de  $|C1^-|$  pour  $|H^+|$  constant. Par contre, des variations sont observées en fonction de  $|H^+|$ (tableau 16 ).

HC1  mol.1 <sup>-1</sup>	E <sub>1/2</sub> mV	an <sub>1</sub>
0,270	- 116	1,1
0,347	- 95	1,0
0,436	- 78	
0,540	- 60	
0,810	- 26	
		· · ·

Tableau 16. Variations de  $E_{1/2}$  en fonction de |HC1|

A partir de la fonction  $E_{1/2} = f(pH)$  il est possible d'interpréter ces variations, et de déterminer le nombre d'ions  $H^+$  consommés dans la réduction.

Si le mécanisme de la réduction électrochimique correspond au schéma ci-dessous :

les variations de  $E_{1/b}$  avec le pH sont linéaires (10) :

$$E_{1/2} = E' - \frac{0.059}{\alpha n_1} q \cdot pH$$

- 76 -

La détermination du terme  $\alpha n_1$  est effectuée graphiquement par linéarisation au moyen de la fonction  $E = f \left| \log\left(\frac{i_d - i}{i}\right) \right| (10)$ . La pente de la droite permet d'atteindre  $\alpha n_1$ ;  $n_1$  peut ne pas représenter la totalité des électrons échangés dans la réaction globale, mais seulement ceux dont la vitesse de transfert règle la cinétique électrochimique globale.

La courbe  $E_{1/2} = f(pH)$  obtenue est effectivement une droite et q est trouvé voisin de 4 pour le domaine de concentration donné au tableau 16. Il y a donc 4 protons consommés dans l'étape déterminant la vitesse de réduction de  $OsO_2Cl_3(H_2O)^-$ .

Le courant cathodique de réduction de l'espèce  $0s0_2Cl_4^{2-}$  est difficilement interprétable. Une augmentation de l'intensité est toutefois perçue pour un accroissement de |HCl|. Elle peut correspondre à un déplacement de  $E_{1/2}$  de  $0s0_2Cl_4^{2-}$  vers des potentiels plus positifs. Un tel déplacement est compatible avec une consommation d'ions H<sup>+</sup> dans la réduction de  $0s0_2Cl_4^{2-}$ :

$$| OsO_{2}Cl_{4}^{2-} + 4 H^{+} + n_{1}'e \longrightarrow | OsCl_{4}(H_{2}O)_{2}|^{(n_{1}'-2)-}$$

$$| OsCl_{4}(H_{2}O)_{2}|^{(n_{1}'-2)-} + n_{2}'e \longrightarrow | OsCl_{4}(H_{2}O)_{2}|^{(n_{1}'+n_{2}'-2)-}$$

A ce stade de l'étude, il n'est pas possible d'indiquer ni le degré d'oxydation, ni la nature exacte des produits de réduction.

### 2.3. Coulométrie à potentiel imposé

L'étude voltampérométrique a démontré la complexité du système oxydo-réducteur. L'absence de palier de diffusion bien défini sur les voltamogrammes nous a conduit à imposer un potentiel suffisamment réducteur pour obtenir une vitesse de réduction appréciable tout en s'affranchissant de la réduction du solvant. Le potentiel imposé, identique pour tous les essais entrepris dans le paragraphe 2, est fixé à - 0,15 V/e.c.s.

Un seul essai de coulométrie quantitative a été effectué en milieu HCl 3,3 mol.1<sup>-1</sup>. La courbe I =  $f(t)_E$  possède l'allure représentée sur la figure 19. L'intégration de l'aire sous la courbe donne, après correction du courant résiduel, une quantité d'électricité correspondant à n' = 3,09 faradays par mole. Le produit ultime est donc l'osmium III. La valeur trouvée, en excédent par rapport à la valeur théorique, traduit probablement une réduction du solvant qui échappe à la correction.

- 77 -



FIGURE 19.

Réduction de l'osmium VI,  $E_i = -0, 15 V$ , HCl 3, 30 N,  $C_T = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol. } l^{-1}$ .



- 78 -

La forme particulière de la courbe  $I = f(t)_E$  indique bien que le système n'est pas simple. Il est possible d'en donner une interprétation en faisant intervenir une réaction d'amphotérisation qui produit de l'osmium IV. Le schéma réactionnel s'écrit alors :

> Os VI + 3 e  $\xrightarrow{\beta_1}$  Os III 2 Os III + Os VI  $\xrightarrow{k}$  3 Os IV Os IV + e  $\xrightarrow{\beta_2}$  Os III

avec  $\beta_1$  et  $\beta_2$  constantes de vitesse d'électrolyse et k constante de vitesse de la réaction d'amphotérisation dans le milieu considéré.

Désignons par |A|, |B|, |C| les concentrations respectives en Os VI, Os III et Os IV à un instant donné et par C<sub>T</sub> la concentration totale en osmium : C<sub>T</sub> = |A| + |B| + |C|. Dans une coulométrie à potentiel contrôlé, les réactions de transfert électronique sont en général du premier ordre (11). Dans ce cas les équations cinétiques s'écrivent :

 $-\frac{d|A|}{dt} = \beta_1 |A| + k |A|^n |B|^m$  $-\frac{d|B|}{dt} = \beta_1 |A| + \beta_2 |C| - 2 k |A|^n |B|^m$ 

n et m désignent les ordres de réaction de l'amphotérisation. Pour le calcul, nous supposerons que k est très grand et que l'équilibre est totalement déplacé dans le sens de la formation de l'osmium IV. Ces hypothèses, qui se vérifient *a posteriori* pour le milieu considéré permettent d'appliquer l'état stationnaire à l'osmium III :

$$\frac{d|B|}{dt} = 0$$

Ceci n'est légitime qu'après une courte période d'induction et pendant tout le temps que l'osmium VI n'a pas totalement disparu de la solution.

> Dans ces conditions,  $|A| + |C| = C_T \text{ et } k |A|^n |B|^m = \frac{\beta_1}{2} |A| + \frac{\beta_2}{2} |C|$

- 79 -

- 80 -

d'où :

$$-\frac{d|A|}{dt} = (\frac{3}{2} \beta_1 - \frac{1}{2} \beta_2) |A| + \frac{\beta_2}{2} C_T$$

En tenant compte des conditions initiales

t = 0,  $|A| = C_T$ 

la solution de l'équation différentielle s'écrit :

$$|A| = \frac{-\beta_2 C_T}{3\beta_1 - \beta_2} + \frac{3\beta_1 C_T}{3\beta_1 - \beta_2} \exp \left| - \frac{(\frac{3\beta_1 - \beta_2}{2})t}{(\frac{2\beta_1 - \beta_2}{2})t} \right|$$

$$|c| = \frac{3\beta_1 C_T}{3\beta_1 - \beta_2} - \frac{3\beta_1 C_T}{3\beta_1 - \beta_2} \exp \left| - \left( \frac{3\beta_1 - \beta_2}{2} \right) t \right|$$

Le courant I d'électrolyse est donné par (11).

 $I = 3 \beta_1 v |A| + \beta_2 v |C|$ 

I (m f.s<sup>-1</sup>), v volume de la solution (1), |A| et |C| en mmol. 1<sup>-1</sup>.

D'où finalement

I = 
$$3\beta_1 v C_T \exp \left| - \left( \frac{3\beta_1 - \beta_2}{2} \right) t \right|$$

Lorsque  $\beta_2 > 3 \beta_1$ , le logarithme de l'intensité *croît* linéairement avec le temps d'électrolyse. C'est bien ce qui est observé expérimentalement en début de réduction. Au-delà d'un temps t<sub>o</sub>, il ne subsiste plus d'osmium VI en solution, seul l'osmium IV se réduit. L'intensité obéit alors à une loi du type

 $I = \beta_2 v C_T exp \left| - \beta_2 (t-t_o) \right|$ 

 $\mathbf{et}$ 

log I = f(t) décroît linéairement jusqu'à la fin de la réduction.

Le calcul de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  ne présente en lui-même aucun intérêt car ces valeurs sont fonction des conditions expérimentales. La condition  $\beta_2 > 3 \beta_1$  traduit le fait que l'osmium IV intermédiaire se réduit *plus faci*= *lement* que l'osmium VI. Une observation analogue a déjà été notée dans le cas de la réduction de l'osmium VIII (chapitre II).



Voltamétrie cyclique au cours de la réduction de l'osmium VI, |HCl| = 6,17 mol.l<sup>-1</sup>,  $C_T = 9.08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v = 3 \text{ V.min}^{-1}$ . Alls Unite

- 81 -

L'analyse de la solution pendant une électrolyse à potentiel imposé est apparue très intéressante. Les techniques utilisées sont la spectrophotométrie la voltampérométrie et la voltamétrie cyclique. Les résultats des mesures effectuées juste après la coupure du circuit sont rapportées ci-après.

#### 2.4. Voltamétrie cyclique au cours de la réduction de l'osmium VI.

Lors de la réduction de l'Os VI en solution dans HCl 6,17 mol.1<sup>-1</sup>, des voltamogrammes ont été tracés pour des taux de réduction croissants (fig. 20). Le voltamogramme de l'Os VI pur est décrit au paragraphe 2-1. Au cours de la réduction, la modification principale s'opère sur le premier cycle. Lorsque l'Os VI a disparu, tous les cycles sont identiques dès le premier et analogues aux cycles de l'état stationnaire de l'Os VI, avec un pic anodique et un pic cathodique ( $\frac{E_A + E_C}{2} = +170 \text{ mV}$ ,  $E_C - E_A \approx 100 \text{ mV}$ ). Toutefois, dès que l'Os IV commence à disparaître de la solution au profit de l'Os III, les cycles se modifient ; cette modification s'accentue avec le "*vieillissement*" des solutions d'Os III. Un pic supplémentaire apparaît en réduction et une "bosse" en oxydation ( $\frac{E_A + E_C}{2} = +80 \text{ mV}$ ,  $E_C - E_A \approx 90 \text{ mV}$ ). Ce dernier résultat est déjà perceptible sur le voltamogramme de l'Os VI pur (HCl 6,17 N). Il correspond à l'apparition d'un nouveau système oxydoréducteur rapide issu de la transformation chimique de l'Os III.

Pour des concentrations plus faibles en HCl, les modifications des voltamogrammes au cours de la réduction de l'Os VI dépendent beaucoup plus du vieillissement des solutions que des taux de réduction. Les phénomènes sont suivis plus commodément par voltampérométrie à une microélectrode tournante de Pt.

#### 2.5. Mesures spectrophotométriques au cours de la réduction de l'osmium VI.

L'analyse numérique des mesures (fig. 21 a, 22 a, 23 a) a permis essentiellement de dénombrer les espèces absorbantes mises en jeu au cours de la réduction. Les résultats relatifs à des réductions partielles de l'Os VI (partie croissante de la courbe I =  $f(t)_E$ ) sont donnés au tableau 17.

Le nombre d'espèces absorbantes mises en jeu dans cette partie de la réduction pour les milieux 4,45 et 8,25 mol.1<sup>-1</sup> en HCl est 3 sans ambiguité (Tabl. 17 a, b). Comme il existe dans cette gamme de concentrations une seule espèce d'Os VI,  $OsO_2Cl_4$ , 2 espèces d'Os IV interviennent dans la réduction partielle.



FIGURES 21 a, 21 b. Evolution du spectre d'absorption au cours de la réduction de l'osmium VI,  $E_{i} = -0, 15$  V, |HC2| = 4, 45 mol.  $l^{-1}$ ,  $C_{T} = 9, 14 \cdot 10^{-4}$  mol.  $l^{-1}$ , l = 1 mm.

- 83 -



de l'osmium VI,  $E_{i} = -0, 15$  V,  $|HCt| = 2, 22 \text{ mol. } t^{-1}$ ,  $C_{T} = 9, 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } t^{-1}$ , t = 1 mm.

- 84 -

		Е	. 001	.002	. 003	. 004	. 005	, 006	. 007	, 008	. 009	. 01 0
ME	1	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		Е	. 01 1	. 012	.013	. 01 4	. 015	. 016	. 017	. 018	. 01 9	. 020
		R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		ΔT	. 002	. 004	. 006	. 008	. 01 0	.012	. 014	.016	,018	. 020
ME	ŋ	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
14163	ME 2	ΔΤ	. 022	.024	. 026	. 028	. 03 0	. 032	. 03 4	.036	, 03 8	. 040
		R	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tableau 17 a. Réduction partielle de l'Os VI, HCl 8,25 N  $|Os VI| = 9,53.10^{-4} \text{ mol.} 1^{-1}, n = 7, p = 29, 1 = 1 \text{ mm},$ 240 <  $\lambda$ (nm) < 440

	Е	. 001	. 002	, 003	. 004	. 005	. 006	. 007	. 008	.009	. 01 0
ME 1	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	E	. 01 1	.012	. 013	.014	. 01 5	. 016	. 017	. 018	. 01 9	. 020
	R	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2
	ΔT	. 002	. 004	, 006	, 008	. 01 0	.012	. 01 4	.016	. 01 8	. 020
MF 2	R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	· 2
11111 2	ΔT	. 022	. 024	. 026	.028	. 03 0	. 032	.034	.036	.038	. 040
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Réduction partielle de l'Os VI, HC1 4,45 N Tableau 17 b.

 $|Os VI| = 9,14.10^{-4} mol.1^{-1}, n = 5, p = 29, l = 1 mm$ 240 <  $\lambda$  (nm) < 440

Ē	夏.001	)1 .002 .0	.004	. 005	. 006	, 007	. 008	.009	. 01 0
R	R 4	4	4 4	4	4	4	3	3	3
E	E .011	.1 .012 .0	.014	. 015	. 016	. 017	. 018	.019	.020
R	R 2	2	2 2	2	2	2	2	2	2
Δτ	T.002	02 .004 .0	006 ,008	.010	. 012	.014	.016	. 01 8	. 020
R	R 4	4 4	3 3	3	3	3	2	2	2
ΔΤ	T.022	.024 .0	.028	. 030	. 032	,034	.036	.038	.010
R	R 2	2 2	2 2	2	2	2	2	2	2
ΔT	T .002 R 4 T .022 R 2	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2 2 006 .008 3 3 026 .028 2 2	.010 3 .030 2	. 012 3 . 032 2	.014 3 .034 2	. 016 2 . 036 2	.018 2 .038 2	. o

Tableau 17 c. Réduction partielle de l'Os VI, HCl 2,22 N

 $|O_{S} VI| = 9,1.10^{-4} \text{ mol. 1}^{-1}, n = 7, p = 29, 1 = 1 \text{ mm.}$ 

 $240 < \lambda(nm) < 440$ 

		E R	.001	. 002	.003 4	.004 3	. 005 3	.006 3	. 007 3	. 008 3	. 009 3	.010 3	
ME	1-	E R	.011	.012 3	.013 3	.014 3	, 01 5 3	.016 3	.017	.018 2	. 01 9 2	. 020 2	
		∆T R	. 002	.004	.006 3	.008 3	. 01 0 , 3	.012	.014 3	.016 3	.018 3	. 02 <sup>.</sup> 0 3	
ME	2-	∆T R	. 022	. 024 2	.026 2	.028 2	. 03 0 2	. 032 2	.034 2	. 036 2	. 038 2	. 040 2	

Tableau 17 d. Réduction partielle de l'Os VI, HCl 1,09 N

 $|OS VI| = 9,14.10^{-4} mol.1^{-1}, n = 6, p = 29, 1 = 1 mm$ 

 $240 < \lambda (nm) < 440.$ 

<u></u>		 E	. 001	. 002	. 003	.004	. 005	.006	. 007	. 008	. 009	.010
3		R	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ME 1		E	. 011	. 012	. 013	. 01 4	. 01 5	.016	. 017	. 018	. 01 9	.020
		R	1	1	1	1	1	. 1	1	1	1	1
	Δ'	т	. 002	. 004	. 006	. 008	.010	.012	. 014	. 016	.018	.020
		R	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ME 2		T	. 022	. 024	. 026	. 028	. 030	.032	. 034	. 036	.038	.040
		R	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau 17 e. Réduction de l'Os VI, HCl 2,22 N

 $|Os VI| = 9,1 .10^{-4} mol.1^{-1}, n = 12, p = 12, 1 = 1 mm$ 350 <  $\lambda$  (nm) < 420.

	ME 1 -	E R	. 001 4	. 002 4	. 003 4	.004	. 005 4	. 006 4	. 007 4	. 008 4	. 009 4	.010 4
-	ME 1	E R	. 01 1	.012 4	.013 4	. 01 4 4	. 01 5 4	.016 4	. 017 4	. 01 8 4	. 01 9 4	.020 4
		ΔT R	. 002	. 004	.006 4	. 008 4	.010 4	.012 4	. 01 4 4	. 016 4	. 018	.020 3
BUS	ME 2	ΔT R	. 022	. 024	.026 3	. 028 3	.030 3	.032 3	.084 3	. 036 3	.038 3	.040 3

Tableau 17 f. Réduction partielle de l'Os VI, HC1 8,25 N4,45 N2,22 N1,09 N, n = 25, p = 29.

- 86 -



Dans les milieux moins concentrés en HCl, la proportion des deux espèces d'Os VI,  $OsO_2Cl_4^{2-}$  et  $OsO_2Cl_3(H_2O)^-$ , peut varier au cours de la réduction. Le nombre d'espèces d'Os VI à considérer est donc 2. Comme le nombre total de complexes absorbants est estimé à 3 (Tabl. 17, c, d) le nombre d'espèces d'Os IV est 1. Ce résultat est confirmé par le traitement des mesures spectrophotométriques effectuées à des longueurs d'onde où l'Os IV absorbe seul (Tabl. 17, e). Il est à noter toutefois qu'il peut s'agir d'un mélange d'espèces d'Os IV restant constant pendant l'électrolyse.

Le nombre total d'espèces mises en jeu dans tous les milieux étudiés pour les débuts de réduction est trouvé égal à 4 (Tabl. 17, f). Les espèces d'Os VI étant représentées exclusivement par  $OsO_2Cl_4^{2-}$  et  $OsO_2Cl_3(H_2O)^-$ , il n'existerait donc que 2 espèces d'Os IV. Ce dernier résultat paraît sujet à caution. En effet, les spectres électroniques des espèces d'Os IV sont très semblables et les valeurs des coefficients molaires de l'une peuvent de façon fortuite résulter d'une combinaison linéaire de 2 ou plusieurs autres (cf. Annexe).

Il est apparu illusoire de dénombrer par cette méthode spectrophotométrique les espèces d'Os III apparaissant dans le second stade de la réduction. Ce problème sera élucidé lors de l'étude des systèmes oxydoréducteurs des chloroosmates (III) et (IV) (chapitre IV).

## 2.6. Voltampérométrie au cours de la réduction de l'osmium VI.

La connaissance du nombre d'espèces mises en jeu au cours de la réduction de l'Os VI permet d'interpréter avec plus de précision les voltamogrammes (Figures 24, 25 et 26) tracés pendant la durée complète de l'électrolyse.

Pour les milieux 4,45 (Fig. 24) et 8,25 mol.1<sup>-1</sup> en HCl, une vague très nette ( $E_{1/2} = + 0,180$  V) se manifeste intermédiairement au cours de la réduction. Elle est attribuée à deux espèces électroactives d'osmium IV réductibles en osmium III et notées Os IV<sub>r1</sub> et Os IV<sub>r2</sub>. Le nombre d'électrons échangés ne peut être déterminé par linéarisation de i = f(E) car le diagramme log ( $\frac{1d-i}{i}$ ) = f(E) est constitué par deux demi-droites se coupant au potentiel  $E_{1/2}$ . Ce résultat est compatible avec l'existence de deux espèces d'osmium IV (vide supra). Pour des taux de réduction plus élevés, l'osmium IV se réduit : un courant anodique apparaît. En fin de réduction est obtenu le voltamogramme de l'osmium III dont la linéarisation n'est pas davantage possible. Ce fait est lié à la déformation des courbes qui se produit à une vitesse dépendant essentiellement du temps et de la doncentration en HCl.

- 88 -



FIGURE 24. Evolution des courbes voltampérométriques au cours de la réduction de l'osmium VI,  $E_i = -0, 15 \text{ V}, |\text{HCl}| = 4,45 \text{ mol.l}^{-1}, C_T = 9,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.$ 

- 89 -



FIGURE 25.

Evolution des courbes voltampérométriques au cours de la réduction de l'osmium VI,  $E_i = -0,15$  V, |HCl| = 2,22 mol. $l^{-1}$ ,  $C_T = 9,10$ .  $10^{-4}$  mol. $l^{-1}$ .



FIGURE 25 (suite)

âlls une

- 91 -

L'examen des courbes voltampérométriques permet d'effectuer les remarques suivantes :

- aucun courant anodique, autre que celui qui est responsable de l'oxydation de l'osmium III en osmium IV, n'est observé

- le système Os III  $\longrightarrow$  Os IV + e apparaît comme réversible ou plutôt comme une combinaison de systèmes réversibles

- les réactions de transfert électronique se doublent de réactions chimiques dont la cinétique est *lente*.

Dans les milieux moins concentrés en HCl (2,22 et 1,09 mol.1<sup>-1</sup>), les phénomènes se compliquent.

Pour des taux de réduction faibles les courbes intensité-potentiel se déforment d'une manière identique à celle notée ci-dessus en ce qui concerne les courants cathodiques. Par contre, il apparaît une nouvelle vague anodique dont le  $E_{1/2}$  varie et possède une valeur de l'ordre de + 0,9 V. L'intensité de cette vague augmente parallèlement avec celle de la vague de réduction de l'osmium IV ( $E_{1/2} = 0,19$  V) et passe par un maximum en même temps que la concentration en osmium IV.

Pour des taux de réduction plus grands, la vague cathodique de l'osmium IV pénètre dans le domaine anodique, ce qui indique la présence d'osmium III. Toutefois, contrairement au cas des solutions concentrées en HCl, l'allure du voltamogramme évolue principalement par la hauteur de la vague qui augmente, tandis que conjointement disparaît la vague anodique à O,9 V.

La vitesse de ces transformations est imposée, non par l'intensité du courant de réduction qui est négligeable, mais par un facteur cinétique lié à une réaction chimique. En effet, la coupure du circuit d'électrolyse n'arrête pas pour autant l'augmentation de la hauteur totale de la vague à  $E_{1/2} = + 0,19$  V, ni la diminution de celle à + 0,9 V. L'accroissement de la vague à + 0,19 V s'effectue dans le domaine cathodique, ce qui signifie que la concentration en osmium IV réductible augmente.

A ce point de l'étude, il faut admettre la présence, dans les milieux moins concentrés en HCl, d'une espèce d'osmium IV non réductible en osmium III, mais oxydable en osmium VI à  $E_{1/2} \simeq 0,9$  V (cf chapitre IV, 1-4) qui se transforme par un processus chimique en l'une ou l'autre des deux espèces d'osmium IV précédemment signalées

Os  $IV_{nr} \longrightarrow Os IV_{r_1}$ , Os  $IV_{r_2}$ 

- 92 -



- 93 -

Cette transformation est accélérée par une augmentation de la concentration en HCl, ce qui indique que l'espèce notée Os IV<sub>nr</sub> contient *moins* de Cl que celles notées Os IV<sub>r</sub>. L'existence de l'espèce Os IV<sub>nr</sub> est confirmée de manière indiscutable par spectrophotométrie. En effet, une forte absorption vers 370 nm caractéristique de l'osmium IV (cf. chapitre IV) subsiste dans le spectre électronique, alors qu'aucun courant cathodique n'est visible sur les voltamogrammes tracés au cours de la réduction coulométrique.

Un autre phénomène chimique vient perturber l'allure des voltamogrammes au cours de la réduction de l'osmium VI dans HCl 1,09 mol.l<sup>-1</sup> (Fig. 26). La hauteur de la vague attribuée à la réaction

Os  $IV_{r_1}$ , Os  $IV_{r_2}$  + e  $\longrightarrow$  Os  $III_r$   $E_{1/2}$  = + 0,19 V

se stabilise rapidement ; la vague d'oxydation à 0,9 V :

Os IV  $\longrightarrow$  Os VI + 2 e

s'amenuise et il apparaît une nouvelle vague à  $E_{1/2} = +0,63$  V. Cette dernière est attribuée à l'oxydation irréversible en l'espèce Os IV<sub>nr</sub> d'une espèce d'osmium III, non signalée jusqu'à présent dans cette étude et notée Os III<sub>ir</sub>. La vitesse de la transformation chimique Os IV<sub>nr</sub>  $\rightarrow$  Os IV<sub>r</sub> est certes plus faible en milieu HCl 1,09 mol.1<sup>-1</sup> qu'en milieu plus concentré en C1<sup>-</sup> mais la vague à  $E_{1/2} = +0,19$  V devrait malgré tout croître. Ce n'est pas ce que l'on observe. Il faut donc admettre que la diminution de la concentration de l'espèce d'Os III notée Os III<sub>r</sub>, suite à la réaction chimique

Os III<sub>r</sub>  $\longrightarrow$  Os III<sub>ir</sub>

est à peu près compensée par la formation de l'espèce Os  $IV_r$ . L'augmentation de la concentration en Os  $III_{ir}$  se manifeste par un accroissement de la hauteur de la vague à  $E_{1/2} = +0,63$  V.

# 3 - LE TETRACHLORODIOXOOSMATE (2-) - REDUCTION CHIMIQUE PAR LES IONS C1.

Lors de l'étude de l'équilibre chimique (Cf. III,1)  $OsO_2Cl_4^{2-} + H_2O \longleftrightarrow OsO_2Cl_3(H_2O)^- + Cl^-$ , une réduction en Os IV est observée pour des concentrations très élevées en HCl. Elle est d'autant plus rapide que  $|H^+|$  et  $|Cl^-|$  sont plus élevées et instantanée pour  $|HCl| = 11,7 \text{ mol. } 1^{-1}$ . Dans ces milieux, l'Os VI est représenté exclusivement par  $OsO_2Cl_4^{2-}$ ; c'est donc cette espèce qui se réduit.





Réduction chimique de l'osmium VI,  $|HCI| = 11,7 \text{ mol. } l^{-1}, C_T = 9,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } l^{-1}.$ 

1. voltamogramme de la solution obtenue

2. voltamogramme après réduction à  $E_i = + 0, 3$  V.

- 95 -



FIGURE 28.

 $|HCl| = 11,7 \text{ mol. } l^{-1}, \quad C_T = 9,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } l^{-1}, \quad l = 1 \text{ mm.}$ Réduction chimique de l'osmium VI :

- 1. spectre de la solution obtenue
- 2. spectre après réduction à + 0,3 V.

Réduction électrochimique de l'osmium IV formé,  $E_i = -0, 1$  V.

- 3, 4. Spectres après quelques minutes de réduction
  - 5. Spectre en fin de réduction.



Le voltamogramme à une microélectrode de platine tournante de la solution obtenue possède l'allure représentée sur la figure 27; 1. Le spectre U.V. visible (figure 28:1) présente une absorption intense à 350 nm caractéristique de l'Os IV (12).

Une réduction coulométrique à + 0,30 volt entraîne peu de modifications du spectre U.V. visible (Fig. 28 :2). Le voltamogramme tracé en fin de réduction est représenté sur la figure 27 :2. Le courant cathodique (courbe 1 de la figure 27) qui s'étale entre + 0,80 et + 0,30 volt est donc attribuable à la réduction de composés chlorés, lesquels résultent de l'oxydation des ions Cl par l'Os VI.

La vague à  $E_{1/2} = +0,05$  V correspond à une réduction monoélectronique comme en témoigne l'analyse graphique du voltamogramme. La réversibilité du système est confirmée par voltamétrie cyclique (figure 29).

$$\frac{E_{C} + E_{A}}{2} = + 0,05 \text{ V} \qquad E_{C} - E_{A} = 0,10 \text{ V}.$$

Dans ces conditions le système øxydo-réducteur est :

Os IV + e  $\longrightarrow$  Os III E  $\stackrel{\simeq}{}$  + 0,05 V

Il est difficile d'atteindre la stoechiométrie de la réduction chimique de  $OsO_2Cl_4^{2-}$  par Cl<sup>-</sup>. Toutefois, la similitude du spectre électronique de l'espèce d'Os IV avec celui de  $OsCl_5(H_2O)^-$  (12) montre que l'Os IV issu de la réduction chimique est présent sous la forme de cette dernière espèce. Le schéma de réaction que l'on peut proposer s'écrit :

- 97 -






DISCUSSION

Les résultats de l'étude spectrophotométrique des espèces d'Os VI mettent en évidence la présence exclusive de deux espèces pour des concentrations convenables en HC1.

L'espèce stable aux fortes concentrations en HCl a été identifiée comme étant le tétrachlorodioxoosmate (2-). Cette espèce a été isolée depuis longtemps (1, 2) et sa structure moléculaire déterminée par radiocristallographie (6) et spectroscopie I R (3).  $Oso_2Cl_4^{2-}$  possède une structure octaédrique dans laquelle les deux oxygènes sont en position trans



L'espèce obtenue dans des milieux moins concentrés en HCl résulte d'une substitution d'un ion chlorure par une molécule d'eau :

 $0s_2c_1^2 + H_20 \xrightarrow{\longrightarrow} 0s_2c_1(H_20) + c_1$ 

l'aquatrichlorodioxoosmate (-) h'a, à notre connaissance, jamais été mis en évidence tant en solution qu'à l'état solide. Cette espèce n'a pu être obtenue pure. En effet, pour une concentration en HCl de l'ordre de 0,2 mol.1<sup>-1</sup>, il se produit un précipité noir dont la composition n'a pas été déterminée ; le précipité se redissout dans un excès d'HCl pour donner  $OsO_2Cl_3(H_2O)^-$  et  $OsO_2Cl_4^{-2}$ . En outre, la présence de tétroxyde  $OsO_4$  n'a pas été décelée. Une dismutation de  $OsO_2Cl_3(H_2O)^-$  est donc à exclure. Le précipité auquel on peut imputer le degré d'oxydation VI est certainement un composé tel que  $OsO_2(OH)_2(H_2O)_2$  résultant d'une aquation de l'anion instable  $OsO_2(OH)_2Cl_2^{2-}$ (1, 3), d'ailleurs non observé dans nos conditions expérimentales. La dismutation est quant à elle décelée pour une concentration en HCl inférieure $à <math>O,1 mol.1^{-1}$ .

Aux très fortes concentrations, l'ion Cl<sup>-</sup> se comporte comme un agent réducteur et réduit  $OsO_2Cl_4^{2-}$  en une espèce d'osmium IV qui a été identifiée à  $OsCl_5(H_2O)^-$  par une comparaison de spectres (12). Parmi les bases dures (9 b) F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> employées pour stabiliser l'acide dur Os<sup>6+</sup>, Cl<sup>-</sup> est la plus polarisable car son rôle  $\pi$  donneur est tellement marqué qu'il se matérialise par un transfert électronique

 $Os VI + 2 C1 \longrightarrow Os IV + C1_2$ 

La réduction électrochimique de l'osmium VI est conditionnée par la composition chimique des solutions, laquelle est imposée par la concentration en HCl. Les résultats des diverses mesures physico-chimiques utilisées permettent de proposer un schéma de réduction des chloro oxo osmates (VI) (tableau 18).

La vitesse de substitution de Cl par  $H_2O$  pour l'espèce  $OsO_2Cl_4^2$ est lente devant la vitesse des transferts électroniques. Dans ces conditions  $OsO_2Cl_4^2$  et  $OsO_2Cl_3(H_2O)$  se comportent comme des espèces indépendantes du point de vue électrochimique. A chaque espèce correspond un mécanisme de réduction bien particulier.

L'espèce  $Os^{VI}O_2Cl_3(H_2O)^-$ , prédominante aux plus faibles concentrations en HCl, se réduit en l'espèce Os IV<sub>nr</sub> à laquelle on attribue la formule  $OsCl_3(H_2O)_3^+$ , en supposant que le nombre d'ions H<sup>+</sup> consommés dans l'étape déterminant la vitesse est identique à celui intervenant dans la réaction globale. Le fait que cette espèce ne soit pas réductible en osmium III dans le domaine d'électroactivité de l'électrode de platine semble toutefois indiquer que la formulation proposée ne traduit pas la réalité. La formule  $OsCl_3(H_2O)_3^+$  sera néanmoins adoptée dans la suite de cet exposé car elle rend très bien compte du moindre degré de substitution en ions  $Cl^-$  de cette espèce par rapport aux autres.

Les résultats expérimentaux suggèrent que la réduction de Os  $^{VI}O_2Cl_3(H_2O)^-$  produit directement Os  $^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+$  par un processus électrochimique lent, sans l'intervention d'une réaction d'amphotérisation Os III -Os VI. A la différence des autres espèces d'osmium IV,  $OsCl_3(H_2O)_3^+$  peut être réoxydée en Os  $^{VI}O_2Cl_3(H_2O)^-$  selon un processus lent.

Les espèces d'osmium IV ne subissent que des réactions d'anation dans le domaine de concentration étudié (cf. IV, 1). La réaction

$$Os^{IV}C1_{3}(H_{2}O)_{3}^{+} + C1^{-} \longrightarrow Os^{IV}C1_{4}(H_{2}O)_{2} + H_{2}O$$

transforme donc lentement l'espèce  $OsCl_3(H_2O)_3^+$  en une espèce qui se réduit réversiblement en  $Os^{III}Cl_4(H_2O)_2^-$  (identifiée à Os  $III_r$ ). Le système



Tableau 18. Schéma de réduction de l'osmium VI à l'électrode de platine (E volt/e.c.s.,  $|HC1| = 1 \text{ mol. } 1^{-1}$ ).

 $Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2/Os^{III}Cl_4(H_2O)^-$  est rapide et son potentiel normal E<sub>0</sub> peut être assimilé en première approximation au E<sub>1/2</sub> : E<sub>0</sub> = + 190 mV. La présence probable au cours de la réduction d'isomères *cis* et *trans* peut expliquer l'obtention d'un faible écart par rapport à une réversibilité idéale (cf. IV, 1-3).

En milieu HCl 1,09 mol.1<sup>-1</sup> l'espèce Os  $^{III}Cl_4(H_2O)_2^-$  subit une transformation chimique qui produit une autre espèce d'osmium III, Os III<sub>ir</sub>. La réaction la plus probable est une aquation :

$$os^{III}cl_4(H_2O)_2^- + H_2O \longrightarrow os^{III}cl_3(H_2O)_3 + cl^-$$

Os<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> est oxydable à + 0,63 V en Os<sup>IV</sup>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup><sub>3</sub>. Cette dernière espèce non réductible à l'électrode de platine peut être réduite à l'électrode de mercure. En effet COVER et MEITES (13) constatent lors de coulométries à - 0,3 V/e.c.s. avec une cathode de mercure une réduction totale de l'osmium VI en osmium III quelle que soit la concentration en HCl (HCl>1 M).

Le comportement électrochimique de Os  $^{VI}O_2Cl_4^2$  apparaît très différent de celui de Os  $^{VI}O_2Cl_3(H_2O)^-$ . A l'électrode, Os  $^{VI}O_2Cl_4^2^-$  se réduit en Os  $^{III}Cl_4(H_2O)_2^-$  (cf. chapitre IV, 4-3). La réaction de transfert électronique se double alors de réactions chimiques d'amphotérisation d'une part, d'anation et d'aquation d'autre part.

- 101 -

L'espèce Os IV<sub>r1</sub> (milieu HCl 2,22 N) identifiée à Os  $^{\rm IV}$ Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (vide supra) provient d'une réaction d'amphotérisation entre l'Os III et l'Os VI :

 $Os^{VI}O_2C1_4^{2-} + 2 Os^{III}C1_4(H_2O)_2^{-} + 4 H^+ \longrightarrow 3 Os^{IV}C1_4(H_2O)_2$ 

En milieu HCl plus concentré (HCl 4,45 N ; 6,17 N ; 8,25 N) interviennent des réactions lentes d'anation et d'aquation qui sont fonction de la concentration en HCl, du degré d'oxydation du métal et du degré de substitution des espèces. Ces réactions qui seront étudiées plus spécialement au chapitre IV, permettent de rendre compte de la présence dans les milieux très concentrés en HCl de l'espèce OsIV r2 identifiée à Os<sup>IV</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>.

L'oxydation de Os<sup>IV</sup>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> n'est pas obtenue dans le domaine d'électroactivité : les systèmes Os<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2</sup>/Os<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et Os<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2</sup>/Os<sup>IV</sup>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> sont donc très irréversibles.

# PARTIE EXPERIMENTALE

### 1 - Equilibre chimique

La technique utilisée pour la préparation des solutions d'Os VI permet de travailler commodément avec des microquantités. 5 cm<sup>3</sup> d'une solution stock de  $0sO_4^{2-}$  9,03.10<sup>-3</sup> mol.1<sup>-1</sup> dans NaOH 0,1 N sont additionnés à 50 cm<sup>3</sup> d'une solution titrée de HCl. L'addition est effectuée sous atmosphère d'argon purifié et avec une agitation vigoureuse. Les concentrations en Cl<sup>-</sup> des divers essais sont données au Tableau 15. Afin de s'affranchir des facteurs cinétiques, les solutions ont été portées à 35°C pendant deux jours. Une série de solutions dans des conditions expérimentales identiques a également été examinée en prenant 2 cm<sup>3</sup> de la solution stock de  $0sO_4^{2-}$ . Pour les essais à  $|Cl^-|$ constante et  $|H^+|$  variable, la neutralité électrique est obtenue avec Na<sup>+</sup>:  $|Cl^-| = 4 mol.l^{-1} |H^+| = 4 - |Na^+|$ .

Le traitement par l'analyse numérique des mesures spectrophotométriques est identique à celui décrit au paragraphe 1 de la partie expérimentale relative au chapitre 1.

2 - Réduction électrochimique.

- Obtention des voltamogrammes d'osmium VI

Une quantité connue de  $K_2OsO_4$ , 2  $H_2O$  est introduite dans une solution de HCl titrée et maintenue sous atmosphère d'argon purifié. Après agitation vigoureuse, la solution obtenue est parfaitement limpide. Les quantités de  $K_2OsO_4$ , 2  $H_2O$  ajoutées, les concentrations en HCl utilisées, ainsi que les conditions d'obtention des voltamogrammes sont précisées en légende des figures.

- Mesures coulométriques

382,3 mg de  $K_2 OsO_4$ , 2  $H_2 O$  sont introduits dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de HCl 3,3 mol.l<sup>-1</sup>préélectrolysée au potentiel de réduction et maintenue sous atmosphère d'argon purifié. Le potentiel imposé est de - 0,15 V/e.c.s. L'aire sous la courbe I = f(t)<sub>F</sub> est intégrée graphiquement. - Analyse des solutions au cours de la réduction.

Les solutions étudiées sont réalisées par dissolution d'une quantité connue de  $K_2^{0SO}_4$ , 2  $H_2^{0}$  dans 150 cm<sup>3</sup> de HCl titré. Les conditions de réduction sont les mêmes que ci-dessus.

Après un temps d'électrolyse convenable, une petite quantité de solution est prélevée et analysée par spectrophotométrie juste après la coupure du circuit. Conjointement sont tracés les voltamogrammes à une microélectrode de platine. Les conditions d'études sont indiquées en légende des figures et des tableaux.

Le traitement des mesures spectrophotométriques est effectué par l'analyse numérique programmée. Les courbes intensité-potentiel obtenues avec une microélectrode tournante sont analysées graphiquement.

- (1) L. WINTREBERT, Ann. Chim. Phys., 1903, 28, 15.
- (2) M.A. HEPWORTH, P.L. ROBINSON, J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 24.
- (3) W.P. GRIFFITH, J. Chem. Soc., 1964, 245.
- (4) DUFET, Bull. Soc. Franç. Mineral., 1903, 26, 48.
- (5) J.L. HOARD, J.D. GRENKO, Z. Krist., 1934, 87, 100.
- (6) F.H. KRUSE, Acta Cryst., 1961, 14, 1035.
- (7) a K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSYN, N.M. BODNAR, S.R. DANILOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1972, 206, 874.

b - K.A. BOISHAKOV et coll., Ibid., 1973, 210, 1396.

- (8) F.J.S. ROSSOTI, H.S. ROSSOTI, op. cit.
- (9) F. BASOLO, R.G. PEARSON, op. cit., a p. 216.

b - p. 23.

- (10) L. MEITES, op. cit., p. 247.
- (11) R. I. GELB, L. MEITES, J. Phys. Chem., 1964, 68, 630.
- (12) R.R. MIANO, C.S. GARNER, Inorg. Chem., 1965, 4, 337.
- (13) R.E. COVER, L. MEITES, J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 4706.



# CHAPITRE IV

LES CHLOROOSMATES (IV) ET (III) TRANSFERTS ELECTRONIQUES, ANATION PAR LES IONS CHLORURE ET AQUATION



L'intérêt présenté par les chlorocomplexes des platinoïdes, tant pour l'élaboration de ces éléments (1, 2) que pour leur activité catalytique dans des réactions de synthèses industrielles (cf. les références 16 à 31 de l'introduction), a suscité un nombre important de travaux. Si la filiation entre les différents aquachlorocomplexes de l'iridium III et IV (1,3 - 11), du rhodium III (1, 12-20) et du ruthénium III et IV (1,21-29, cf. aussi les très nombreuses et récentes références russes : 30-32, ....) est relativement bien connue, il n'en est pas de même pour les aquachloroosmates (III) et (IV). L'inertie aux réactions de substitution del'hexachloroosmate (IV) (33-40) gêne considérablement l'obtention des aquachloroosmates (IV). Une élévation de température, bénéfique pour la vitesse d'aquation introduit des composés parasites qui perturbent fortement l'étude des produits d'hydrolyse (35).

Les hexachloroosmates (IV)  $M_2OSC1_6$  (M = K, Na, NH<sub>4</sub>, Cs, Rb, Ag) sont obtenus soit à l'état solide, par chloruration de l'osmium métal en présence d'un chlorure alcalin (41 a)

 $\frac{1}{2}$  M<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>  $\xleftarrow{}$   $\frac{1}{2}$  Os + MCl + Cl<sub>2</sub>

soit en réduisant le tétroxyde  $OsO_4$  par FeCl<sub>2</sub> en milieu HCl concentré et en présence d'un chlorure alcalin (42).

La réduction de  $OsO_4$  par HCl concentré a été très étudiée avec des résultats très contradictoires (cf références 9 à 13 du chapitre II). Il semblerait en définitive que le produit obtenu soit le  $\mu$ -oxo-hexachlorodiosmium (IV)  $Os_2OCl_6$  qui donne le  $\mu$ -oxo-décachlorodiosmate (IV) de césium  $Cs_4(Os_2OCl_{10})$  par chauffage à reflux dans HCl en présence de CsCl (43);  $Os_2OCl_6$  (44) et  $Cs_4|Os_2OCl_{10}|$  (45) sont bien connus à l'état solide. Il en est de même des pentachlorohydroxoosmates (IV)  $M_2Os(OH)Cl_5$  (M = Na, K, NH<sub>4</sub>) (42 a, 46) dont la formule est en réalité  $M_4(Os_2OCl_{10})$  (35, 47, 48, 49). Par contre, le comportement en solution aqueuse de  $|Os_2OCl_{10}|^{4-}$  est loin d'être élucidé. La rupture du pont oxygène est généralement admise (48), mais la voie d'accès à  $OsCl_6^{2-}$  n'est pas établie. Les conditions d'existence de  $OsCl_5(OH)^{2-}$  ont par ailleurs été précisées récemment (50).

Les chlorocomplexes de l'osmium III, dont les seuls représentants connus présentement, sont  $OsCl_6^{3-}$  et  $OsCl_5(H_2O)^{2-}$  (41 b) ont été beaucoup moins étudiés que ceux d'autres métaux de transition :

ruthénium, iridium et rhodium. Ceci est dù essentiellement à la grande difficulté pour s'affranchir totalement de l'oxydation (51).

Le nombre, là nature et la filiation des chlorocomplexes de l'osmium III et IV restent donc à établir en dépit des travaux effectués sur le sujet. Une voie d'accès inexplorée permet d'atteindre différents chlorocomplexes de l'Os III et de l'Os IV, dont l'existence n'avait pu être envisagée jusqu'à présent du fait de méthodes d'étude mal adaptées à l'inertie et à l'oxydabilité de tels composés. Le chapitre précédent a démontré que la réduction électrochimique de  $OsO_2Cl_4^2$  et de  $OsO_2Cl_3(H_2O)$  produit  $Os {}^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+$ ,  $Os {}^{IV}Cl_4(H_2O)_2$ ,  $Os {}^{III}Cl_3(H_2O)_3$  et  $Os {}^{III}Cl_4(H_2O)_2^-$ . Les réactions d'anation par  $Cl^-$  et d'aquation sont maintenant étudiées, ainsi que les transferts électroniques entre complexes homologues. L'oxydation des espèces d'Os III par l'Os VIII, l'Os VI et l'oxygène moléculaire est également évoquée. RESULTATS

### 1 - LES CHLOROOSMATES (IV) - ANATION PAR C1

La réduction chimique et électrochimique avec une électrode de platine des espèces d'Os VI en milieu chlorhydrique produit par divers mécanismes (cf. chapitre III) des chloroosmates (IV). Les différentes espèces subissent des transformations chimiques qui ne sont pas instantanées. Les vitesses des réactions dépendent principalement de la concentration en HCl et de la nature de l'espèce en cours de transformation. Il n'est pas dans notre propos d'étudier en tant que telles les cinétiques, mais plutôt de dénombrer les espèces qui participent à ces réactions.

# 1.1. Mesures spectrophotométriques.

La détermination du nombre d'espèces absorbantes par calcul du rang de la matrice  $A_{np}$  (cf. Annexe) est mise en défaut par la nature même des spectres électroniques des espèces chimiques. En effet, des combinaisons linéaires entre les coefficients molaires d'absorption peuvent exister dans certaines zones de longueurs d'onde et particulièrement dans la zone où l'Os IV absorbe seul. Aussi, le rang de la matrice  $A_{np}$  ne rend-il pas compte manifestement de la réalité chimique. Néanmoins, cette méthode analytique peut être employée de façon fragmentaire, par exemple, dans le cas du "vieillissement" d'une solution d'Os IV dans un milieu donné. Le tableau 17 donne les résultats des mesures effectuées lors de la réduction de l'Os VI en Os IV pour des concentrations en HCl variant de 8,25 à 1,09 mol.1<sup>-1</sup>

Pour le milieu  $|HC1|=11,7 \text{ mol. 1}^{-1}$ ,  $OsCl_5(H_2O)^-$  obtenu par réduction chimique avec  $Cl^-$  de  $OsO_2Cl_4^{2-}$  (cf. III,3) ne présente aucune transformation chimique au bout d'une journée.

Lorsque  $|HC1| = 8,25 \text{ mol. 1}^{-1}$ , l'Os IV est présent en solution par deux espèces : Os  $C1_4(H_2O)_2$  issu de la réduction électrochimique de Os  $VI_2C1_4^{2-}$  et Os  $IV_2(H_2O)^-$  qui provient de l'anation par Cl<sup>-</sup>:  $\left|OsC1_4(H_2O)_2\right|^O$  +  $C1^- \longrightarrow OsC1_5(H_2O)^-$  +  $H_2O$  $OsC1_5(H_2O)^-$  est décelable par son pic d'absorption U V à 350 nm (35). La transformation est totale en 1 journée environ.

- 111 -

Dans le cas de |HC1| = 6,17 - 4,45 (Fig. 21 a : 5) - 3,3 mol.1<sup>-1</sup>, le même nombre d'espèces que pour HC1 8,25 mol.1<sup>-1</sup> est relevé. Toutefois, la réaction d'anation devient de plus en plus lente au fur et à mesure de la décroissance de |HC1|.

Avec les milieux 2,22 (Fig. 22 a : 6) et 1,09 (Fig. 23 b : 6) mol.1<sup>-1</sup> en HCl, la transformation  $|OsCl_4(H_2O)_2|^{\circ} \xrightarrow{Cl^{-}} OsCl_5(H_2O)^{-}$  n'est plus décelée. Par contre,  $OsCl_3(H_2O)_3^{+}$  apparaît ; sa distinction par spectrophotométrie est malaisée, car son spectre d'absorption U V visible est proche de celui de  $|OsCl_4(H_2O)_2|^{\circ}$ . Néanmoins la transformation

 $\operatorname{OsCl}_{3}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{3}^{+}$  +  $\operatorname{Cl}^{-}$   $\longrightarrow$   $\left|\operatorname{OsCl}_{4}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{2}\right|^{\circ}$  +  $\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$ 

se traduit par de légères déformations dans les spectres. Cette réaction d'anation est très lente et dépend de [HC1].

Aucune aquation n'est observée avec les chloroosmates (IV) pour les concentrations en HCl utilisées. Les transformations chimiques constatées lors du "vieillissement" des solutions résultent uniquement de l'anation par Cl. Une extrême lenteur caractérise ces réactions. Aucune mesure de la stabilité des complexes chlorés de l'Os IV ne peut être effectuée dans ces conditions, l'équilibre thermodynamique n'étant jamais atteint, même après un temps très long.

### 1.2. Voltamétrie cyclique

Des voltamogrammes ont été tracés (figure 20 c) au cours du "vieillissement" de solutions d'Os IV dans des milieux compris entre 11,7 et 1,09  $mol.1^{-1}$  en HCl.

En milieu HCl 11,7 N, l'espèce unique Os<sup>IV</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> se réduit réversiblement (Fig. 29) :  $E_{C} - E_{A} \approx 100 \text{ mV}, \frac{E_{C} + E_{A}}{2} = +50 \text{ mV}.$  Les pics anodique et cathodique sont séparés par le même potentiel qu'un système réversible pris comme témoin. Un changement des bornes de potentiel n'affecte pas le rapport des pics. La vitesse de balayage n'a aucune influence sur leur position. Le rapport  $i_{p}/v$  reliant l'intensité du pic cathodique à la vitesse de variation de potentiel est constant (52).

$$Os^{IV} Cl_5(H_2O)^- \xrightarrow[E_0]{e} Os^{III}Cl_5(H_2O)^{2-}$$

- 112 -

Pour les milieux HCl 8,25 ; 6,17 (Fig. 20) ; 4,45 ; 3,3 mol.1<sup>-1</sup> le système oxydo-réducteur apparaît composite. Bien que la distinction de 2 pics de réduction et de 2 pics d'oxydation soit difficile, leur présence n'est pas exclue. Quoiqu'il en soit, le système apparaît comme réversible ou plutôt comme une combinaison de systèmes réversibles.

Lorsque |HC1| = 222 et 1,09 mol.1<sup>-1</sup>, l'évolution des solutions se caractérise par une augmentation de l'intensité des pics cathodique et anodique sur les voltamogrammes obtenus dans des conditions expérimentales identiques. Le phénomène s'interprète aisément par la transformation d'une espèce d'Os IV non électroactive dans le domaine de potentiel balayé en une espèce électroactive. Contrairement à la spectrophotométrie, la voltamétrie cyclique permet de suivre facilement cette réaction par l'accroissement de l'intensité des pics  $(E_{\rm C} - E_{\rm A} \approx 100 \text{ mV}, \frac{E_{\rm C} + E_{\rm A}}{2} = +190 \text{ mV})$ . L'anation par C1<sup>-</sup> de Os<sup>IV</sup>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> conduit à l'espèce électroactive Os<sup>IV</sup>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:

$$Os^{IV}Cl_{3}(H_{2}O)_{3} + Cl^{-} \longrightarrow Os^{IV}Cl_{4}(H_{2}O)_{2} + H_{2}O$$

#### 1.3. Voltampérométrie

A l'électrode à goutte de mercure, les courbes intensité-potentiel des solutions d'osmium IV présentent une seule vague cathodique "apparaissant à zéro volt appliqué". Dans le domaine de concentration en HCl étudié  $(11,7 - 1,09 \text{ mol. 1}^{-1})$ , le mercure réduit donc les diverses espèces d'Os IV.

Les voltamogrammes à une microélectrode de platine tournante sont quant à eux obtenus avec des solutions identiques à celles utilisées en voltamétrie cyclique (Figures 24 : 5, 25 : 6, 26 : 6, 27 : 2).

L'analyse graphique du voltamogramme du milieu HCl 11,7 N confirme que le système est unique, réversible et que un seul électron est échangé. La courbe log  $(\frac{i_d - i}{i}) = f(E)$  (Fig. 30 : 1) est rigoureusement linéaire (n' = 1).

 $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^- (1e^-) Os^{III}Cl_5(H_2O)^{2-}$ 

L'analyse logarithmique des voltamogrammes des milieux HCl 8,25 ; 6,17 ; 4,45 ; 3,3 mol.1<sup>-1</sup> donne dans tous les cas 2 demi-droites (Fig. 30:2). Cette allure est interprétable comme l'indice de réactions parallèles à l'électrode qui possèdent des coefficients de transfert suffisamment différents pour produire un changement dans la pente (53). Ce comportement peut être également

- 113 -



- 114 -

du à deux mécanismes différents et éventuellement simultanés intervenant dans les processus de transfert électronique, l'un prédominant aux potentiels oxydants par rapport à  $E_{1/2}$ , l'autre aux potentiels réducteurs (54). Les résultats de la voltamétrie cyclique sont en faveur de la première hypothèse. Les processus électroniques parallèles impliquent deux espèces d'Os IV :  $OsCl_5(H_2O)^-$  et  $OsCl_4(H_2O)_2$ ;  $OsCl_4(H_2O)_2$  peut être présent sous la forme de deux isomères (vide infra). Bien que le test consistant à changer la vitesse de rotation de l'électrode n'ait pas été effectué (55) l'hypothèse d'un système quasi réversible (56) ne peut être retenue en raison de la lenteur des réactions d'anation.

La vague de réduction de l'Os IV dans les milieux 2,22 et 1,09 mol.1<sup>-1</sup> en HCl apparaît avec une intensité qui décroît fortement avec |HCl|. Par contre, la vague anodique à  $E_{1/2} \simeq 0.9$  V possède une intensité d'autant plus grande que celle de la vague cathodique est faible. Le "vieillissement" des solutions d'osmium IV provoque à la longue un accroissement de la hauteur de la vague à  $E_{1/2} = +0,19$  V et une diminution de celle de la vague à  $E_{1/2} \simeq 0.9$  V. La lente anation par Cl<sup>-</sup> transforme l'espèce  $OSCl_3(H_2O)_3^+$ , électroactive uniquement en oxydation (cf. III,2-6), en l'espèce  $|OSCl_4(H_2O)_2|^{\circ}$ qui est réductible en osmium III. Le diagramme log  $(\frac{i_d - i}{i}) = f(E)$  apparaît toutefois (Fig. 30 : 3) constitué par deux demi-droites de pentes très voisines et correspondant sensiblement à des processus monoélectroniques («n' très proche de 1). Ce résultat inattendu ne peut s'expliquer que par la présence des deux isomères cis et trans de OsCl<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, car la formation de OsCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>, facilement décelable par spectrophotométrie, n'est pas obtenue dans un laps de temps raisonnable (1 journée).

#### 1.4. Coulométrie

La réduction des espèces d'osmium IV  $30sCl_4(H_20)_2$  et  $0sCl_5(H_20)$  est effectuée à - 0,1 V/e.c.s.

La réduction de  $OsCl_5(H_2O)^-$  est mise en œuvre en milieu HCl 11,7 mol.l<sup>-1</sup>. Le courant d'électrolyse décroît suivant une équation de la forme :

 $I = I \exp \left|-\beta t\right|$ 

La réaction de transfert électronique suit une loi du premier ordre.

Toutefois, en suivant l'évolution de la solution, au cours de l'électrolyse, par les méthodes électrochimiques d'analyse et par spectrophotométrie, un phénomène remarquable est mis en évidence. Après quelques

- 115 -



FIGURE 31.

Voltamétrie cyclique de  $OsCl_{6}^{3-}$ ,  $|HCl| = 11,7 mol.l^{-1}$ ,  $C_{T} = 9,17 \cdot 10^{-4} mol.l^{-1}$ ,  $v = 0,6 V.min^{-1}$ .



- 116 -

minutes d'électrolyse, ce qui correspond à un taux de réduction très faible, le spectre U V visible de la solution a totalement changé d'aspect (Fig.28 :3,4) Parallèlement, le  $E_{1/2}$  lu sur les courbes intensité - potentiel s'est décalé d'environ 60 mV vers les potentiels négatifs. La hauteur totale et la forme de la vague ne varient pratiquement pas. Le diagramme

 $\frac{(i_d)_c - i}{i - (i_d)_a} = f(E) \text{ est encore constitué par une droite dont la pente correspond précisément à un système réversible monoélectronique (n' = 1) (Fig. 30 : 4). Ce résultat est confirmé par voltamétrie cyclique (Fig. 31).$ 

Dans la suité de la coulométrie, l'osmium IV disparaît normalement. Les courbes voltampérométriques possèdent un  $E_{1/2}$  constant et la voltamétrie cyclique ne subit aucune modification dans son tracé, qu'el que soit le taux de réduction. La réaction de transfert électronique s'effectue donc sans autre réaction chimique que celle observée en début d'électrolyse.

L'espèce d'osmium IV, qui se forme très rapidement à partir de Os  ${}^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ , est isolée par son sel de césium et caractérisée par microanalyse, radiocristallographie (57) et spectroscopie électronique (33, 35, 36, 38, 40, 58, 59, 60) en tant que  $OsCl_6^{2-}$ . Mise à part une courte période initiale, la coulométrie est donc relative à la réduction de  $OsCl_6^{2-}$  en  $OsCl_6^{3-}$ dont le spectre (Fig. 28 : 5) est en bon accord avec celui de la référence (59). Le degré d'oxydation III de l'espèce finale est confirmé par coulométrie quantitative. Le système

 $Os {}^{IV}C1_6^{2-}$  + e  $\longrightarrow Os {}^{III}C1_6^{3-}$  E<sub>o</sub> = - 0,01 V (HC1 11,7 N) est réversible dans le milieu étudié (Fig. 31).

L'inertie de  $OsCl_6^{2-}$  permet d'étudier son voltamogramme en fonction de la concentration en HCl. La dilution avec de l'eau d'une solution de  $OsCl_6^{2-}$  dans HCl 11,7 mol.1<sup>-1</sup> n'a pratiquement aucune influence sur le potentiel de demi-vague. Par contre, la hauteur du palier de diffusion augmente lorsque la concentration en acide diminue. Ce phénomène est lié à la diminution de la viscosité n (61) comme le montre la constance de i<sub>d</sub>. n (Tabl. 19)

- 117 -

HCl (N)	E <sub>1/2</sub> (mV)	n (cP)  61	i <sub>d</sub> (µA). <sup>ŋ 1/2</sup>	$C_{T} \cdot 10^4 \pmod{1.1^{-1}}$
11,7	- 10			9,05
9,0	- 2	1,675	3,94	9,05
6,0	+ 14	1,380	4,30	9,05
4,5	+ 12	1,265	4,17	9,05
3,0	+ 10	1,170	4,31	9,05
1,0	- 9	1,061	4,30	9,05

Tableau 19. Influence de |HC1| sur la vague de réduction de  $OsCl_e^{2-}$ 

Dans les milieux HCl 8,25 ; 6,17 ; 4,45 ; 3,3 mol.1<sup>-1</sup>, la réduction des espèces d'osmium IV (elles-mêmes issues de la réduction électrochimique de l'osmium VI) suit la même loi cinétique du premier ordre que précédemment. La quantité d'électricité consommée est de l faraday par mole. Les espèces réduites possèdent donc le degré d'oxydation III.

En suivant l'évolution de la solution par les mêmes méthodes que cidessus, les phénomènes apparaissent plus complexes que ne le laisse présager l'expression donnant la décroissance de l'intensité du courant de réduction. Dès l'apparition d'osmium III, des déformations sont décelées dans les spectres U V visible (Fig. 21 b), dans les voltamogrammes (Fig. 24) ainsi que sur les courbes de voltamétrie cyclique (Fig. 20 d). Ces déformations sont d'autant plus rapides que la concentration en HCl est élevée et que la concentration totale en Os III est forte. Les réactions de transfert électronique se doublent de transformations chimiques qui affectent aussi bien les espèces d'Os III que d'Os IV. Les espèces d'osmium III subissent des réactions d'anation. La transformation de l'osmium IV pendant la durée de la réduction est comme précédemment catalysée par l'osmium III :

 $Os^{IV}Cl_5 (H_2O)^- + Cl^- \xrightarrow{Os III} Os^{IV}Cl_6^2 + H_2O$ 

La réduction électrochimique de l'osmium IV dans les milieux HCl 2,22 et 1,09 mol.1<sup>-1</sup> (Figures 22 b, 23 b, 25, 26) a été décrite antérieurement (cf. III, 2-6). La seule espèce qui se réduit est  $OsCl_4(H_2O)_2$ . L'espèce non réductible  $OsCl_3(H_2O)_3^+$  se transforme par une lente réaction d'anation en  $OsCl_4(H_2O)_2$ . La totalité de l'osmium IV en solution peut ainsi être réduite.



FIGURE 32.

Evolution du spectre d'absorption au cours de l'oxydation de l'osmium IV en milieu HCl 1,09 N,  $C_T = 9,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , l = 1 mm. $1 - 5. \quad E_i = + 0,95 \ V$ 6.  $E_i = + 1 \ V.$ 

- 119 -

Les réactions chimiques de l'osmium III feront l'objet d'une étude particulière au paragraphe 2. Les transformations des espèces d'Os IV en présence d'Os III sont exclusivement évoquées ici. Seules des réactions d'anation sont observées ; aucune aquation ne se produit.

 $Os^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+ \xrightarrow{Cl^-} Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2 \xrightarrow{Cl^-} Os^{IV}Cl_5(H_2O)^- \xrightarrow{Cl^-} OsCl_6^{2-}$ Les vitesses d'anation sont très lentes. Elles sont accélérées par une augmentation de la concentration en HCl. D'autre part, la présence d'osmium III accélère considérablement la réaction d'anation de Os<sup>IV</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>, non seulement en milieu HCl 11,7 N, mais aussi en milieu moins concentré. L'interprétation de ce phénomène, qui fait intervenir Os<sup>III</sup>Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup>, sera donnée dans la discussion.

L'oxydation de l'osmium IV dans le domaine d'électroactivité ne se produit que pour des concentrations en HCl permettant l'existence en solution de l'espèce Os<sup>IV</sup>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup><sub>3</sub>. Celle-ci est formée par réduction de Os<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> et, en conséquence, elle n'existe en quantité notable que pour une concentration en HCl inférieure à 2,2 mol.1<sup>-1</sup>. Sa concentration en solution croît lorsque |HCl| diminue et devient très prédominante pour |HCl| = 0,5 mol.1<sup>-1</sup> (cf. chapitre III, 2-1 et 2-6).

L'oxydation à E = + 0,95 V (Fig. 32) redonne l'osmium VI selon la réaction

 $OsC1_3(H_2O)_3^+ \longrightarrow OsO_2C1_3(H_2O)^- + 4 H^+ + 2 e$ 

La diminution de l'absorption à 370 nm est attribuée à l'oxydation de  $OsCl_3(H_2O)_3^+$  (cf. IV, 3) et l'augmentation observée parallèlement vers 240 nm correspond précisément à la zone d'absorption préférentielle de  $OsO_2Cl_3(H_2O)^-$ (cf.Fig. 15). Il est à noter que, si le potentiel d'oxydation est porté à + 1 V, il y a une oxydation appréciable du solvant et le produit final est  $OsO_4$  (Fig. 32 : 6).

# 2 - LES CHLOROOSMATES (III) - ANATION PAR CI ET AQUATION.

La réduction électrochimique à un potentiel voisin de - 0,1 V de l'Os VIII, de l'Os VI, et de l'Os IV conduit en définitive aux chloroosmates (III). Comme pour l'Os IV, les espèces obtenues à l'électrode subissent des réactions chimiques qui possèdent une cinétique. Nous nous proposons plus spécialement de dénombrer les espèces chimiques mises en jeu dans ces réactions, ainsi que leur filiation.

- 120 -

### 2.1. Mesures spectrophotométriques.

La détermination du nombre d'espèces absorbantés par le rang de la matrice  $A_{np}$  semble mieux convenir dans le cas de l'Os III, car les spectres électroniques de chacune des espèces sont suffisamment différents les uns des autres.

Le tableau 20 rend compte des mesures effectuées, pour des solutions d'Os III exclusivement, obtenues en fin de réduction et au cours de leur "vieillissement".

Dans le domaine de concentration en HCl étudié  $(11,7 - 1,09 \text{ mol.l}^{-1})$ , le nombre total d'espèces absorbantes d'Os III est trouvé égal à 4 (Tabl.20 a).

Pour  $|HC1| = 11,7 \text{ mol. 1}^{-1}$ , une seule espèce d'Os III est obtenue ; son spectre électronique permet de lui attribuer par analogie (59) la formule  $OsC1_6^{3-}$ .

Avec des concentrations en HCl comprises entre 4,45 et 11,7 mol.1<sup>-1</sup> une seconde espèce apparaît (Tabl. 20 b). La formule  $OsCl_5(H_2O)^{2-}$  peut lui être attribuée. Lorsque la concentration en HCl baisse à 3,3 mol.1<sup>-1</sup>, une troisième espèce d'osmium III,  $OsCl_4(H_2O)_2$  est alors mise en jeu. L'espèce formulée  $OsCl_4(H_2O)_2$  résulte de la réduction de  $Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2$  à l'électrode. Son existence en concentration notable dans les milieux plus concentrés en HCl (4,45 et 6,17 mol.1<sup>-1</sup>) est très probable pour des solutions "peu vieillies" (cf. IV, 1-3). L'espèce  $OsCl_5(H_2O)^{2-}$  résulte essentiellement de réactions de substitution (cf.IV, 2-2), d'où sa présence dans des solutions "vieillies" en milieu HCl 2,22 mol.1<sup>-1</sup>. L'espèce  $Os^{IV}Cl_5(H_2O)$  susceptible de la produire par réduction électrochimique se transforme assez rapidement (cf. IV, 1-4) en  $Os^{IV}Cl_6^{2-}$ selon un processus catalytique.

Avec les milieux HCl 2,22 et 1,09 mol.1<sup>-1</sup> apparaît une quatrième espèce qui provient exclusivement d'une réaction d'aquation

$$Os^{III}C1_4(H_2O)_2^- + H_2O \longrightarrow Os^{III}C1_3(H_2O)_3 + C1^-$$

Pour les milieux HCl 3,3 ; 2,22 ; 1,09 mol.1<sup>-1</sup>, les complexes Os  $^{III}Cl_4(H_2O)_2^-$  et Os  $^{III}Cl_3(H_2O)_3$  sont pratiquement les seuls présents en solution pour un faible "vieillissement" (Tabl. 20 c).

Contrairement à l'osmium IV, les transformations chimiques s'effectuent avec des vitesses raisonnables. Les réactions d'anation

$$Os^{III}C1_4(H_2O)_2 + C1^- \longrightarrow Os^{III}C1_5(H_2O)^{2-} + H_2O$$

 $Os^{III}Cl_5(H_2O)^2 + Cl \longrightarrow Os^{III}Cl_6^3 + H_2O$ 

sont fortement accélérées par une augmentation de |HC1|. La dilution favorise au au contraire les réactions d'aquation

$$OsCl_6^{3-} \xrightarrow{H_2O} OsCl_5(H_2O)^{2-} \xrightarrow{H_2O} OsCl_4(H_2O)_2^{-}$$

La dilution de  $OsCl_6^{3-}$  en solution dans HCl 11,7 mol.1<sup>-1</sup> afin d'amener |HCl| à 6 mol.1<sup>-1</sup> entraîne une modification sensible du spectre U V visible en moins d'une demi-journée, alors qu'une manipulation analogue sur  $OsCl_6^{2-}$  ne provoque aucune variation de spectre dans un même intervalle de temps. Pareillement , en milieu HCl 1,09 mol.1<sup>-1</sup>, la réaction

$$Os^{III}Cl_4(H_2O)_2^- + H_2O \longrightarrow Os^{III}Cl_3(H_2O)_3 + Cl_2O_3 +$$

est favorisée.

Les chloroosmates (III) apparaissent donc nettement moins inertes aux réactions de substitution que leurs homologues du degré IV. Par contre, la stabilité des chloroosmates (IV) est plus élevée, bien qu'aucune mesure quantitative n'ait jusqu'à présent été effectuée.

	r							- <u> </u>			
	Е	. 001	,002	. 003	. 004	. 005	.006	. 007	. 008	. 009	. 01 0
	R	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ME 1								·			
	Е	. 011	. 012	.013	. 014	. 01 5	.016	. 017	.018	. 01 9	. 020
	R	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3
	۵T	. 002	.004	. 006	. 008	. 01 0	. 012	. 014	.016	.018	. 020
	R	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3
ME 0								<u> </u>	<u></u>		
	ΔT	.022	.024	. 026	. 028	. 03 0	.032	.034	.036	.038	. 040
	R	3	3	3	3	3	3	2.	2	2	2

Tableau 20 a. Os III; n = 10; 1,09 < |HC1|  $(mol.1^{-1}) < 11,7$ ; p = 10; 245 < $\lambda$ (nm) < 290; 1 = 1 mm.

					the second s				the second s		
	Е	. 001	. 002	. 003	. 004	. 005	. 006	. 007	. 008	. 009	. 01 0
	R	2	2	2,	2	2	2	2	2	2	2
ME 1	E	.011	. 012	. 013	. 01 4	. 015	. 016	. 017	. 01 8	. 01 9	. 020
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	$\Delta \mathbf{T}$	.002	.004	. 006	. 008	010	. 012	. 01 4	. 016	. 018	. 020
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ME 2	Δ <sub>T</sub>	. 022	. 02 4	. 026	. 028	.030	. 032	. 034	. 036	038	, 040
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1	f .					•					

Tableau 20 b. Os III; n = 6; 4,45 < |HC1| (mol.1<sup>-1</sup>) < 11,7;  $p = 10; 245 < \lambda (nm < 290; 1 = 1 mm.$ 

								1			
	E	. 001	. 002	. 003	. 004	. 005	. 006	. 007	. 008	. 009	. 01 0
ME 1	R	2	· 2	2	2	2	2	2	2	2	2
	E	. 011	.012	. 013	. 01 4	.015	. 016	. 01 7	.018	. 01 9	.020
	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ΔT	. 002	.004	.006	.008	.010	.012	. 014	.016	. 018	. 020
ME 2	R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ΔT	.022	.024	.026	. 028	.030	. 032	.034	.036	. 038	.040
	R	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
1	1										

Tableau 20 c. Os III ; n = 4; 1,09 < |HC1| (mol.1<sup>-1</sup>) < 3,3 ; p = 10; 245 <  $\lambda$ (nm) < 290; 1 = 1 mm.

# 2.2. Voltamétrie cyclique.

Des voltamogrammes ont été tracés pour diverses solutions d'osmium III (Fig. 33). Afin de s'affranchir d'une possible évolution des solutions pendant le tracé d'une série de courbes, le procédé consistant à les "figer" à l'état d'osmium IV a été utilisé.

- 123 -





BUS

124 -

En milieu HCl 11,7 mol.l<sup>-1</sup>, l'espèce  $OsCl_6^{3-}$  s'oxyde réversiblement :  $E_c - E_a = 90 \text{ mV}, \frac{E_c + E_a}{2} = -10 \text{ mV}.$  Il est difficile d'apprécier précisément la position du pic cathodique par suite de l'interférence du solvant (Fig. 31).

En milieu moins acide (HCl 6,17 N), le voltamogramme relatif à un faible "vieillissement" (Figure 33 a) et tracé pour une solution au degré IV présente deux pics cathodiques et deux pics anodiques nets. Le pic pour lequel  $\frac{E_a + E_c}{2} = 0$  V est attribué au couple Os  $^{IV}Cl_6^2/Os ^{III}Cl_6^3$  et celui pour lequel  $\frac{E_a + E_c}{2} = 0,17$  V au couple Os  $^{IV}Cl_4(H_2O)_2/Os ^{IIIC}l_4(H_2O)_2$ . L'absence des pics correspondant au couple Os  $^{IV}Cl_5(H_2O)^2/Os ^{IIIC}l_5(H_2O)^2$  montre que l'espèce Os  $^{IV}Cl_5(H_2O)^-$  n'est pas présente en solution : lors de l'oxydation coulométrique de la totalité de la solution d'osmium III, Os  $^{III}Cl_5(H_2O)^2$  (résultant soit de l'anation de OsCl $_4(H_2O)_2^-$  soit de l'aquation de OsCl $_6^3^-$ ) donne dans un premier temps Os  $^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ , mais en présence de l'osmium III résiduel, cette dernière espèce se transforme assez rapidement en OsCl $_6^2^-$  (cf. chapitre IV, 1-4). D'autre part, ces résultats révèlent l'existence probable, dans ces conditions, de trois espèces d'osmium III.

Lorsque la concentration en HCl est inférieure à 2,2 mol.1<sup>-1</sup>, les courbes sont constituées par un pic cathodique et un pic anodique respectivement à + 0,140 V et + 0,260 V pour une solution non "vieillie" (Fig. 33 b). Le sommet des pics est très aplati. La valeur de  $\frac{E_a + E_c}{2} = 0,2$  V correspond essentiellement au couple Os  $^{IV}Cl_4(H_2O)_2/Os ^{III}Cl_4(H_2O)_2$ . Un "vieillissement" d'environ deux jours fait apparaître Os  $^{IIICl_5}(H_2O)^2$ - révélé par un nouveau pic en oxydation et en réduction :  $\frac{E_a + E_c}{2} = +70$  mV.

Dans tous les cas ci-dessus, le premier cycle est identique aux suivants et un changement de la vitesse de balayage n'affecte pas la position des pics. Le transfert électronique réversible n'est pas suivi de réactions chimiques rapides. L'écart entre les pics anodique et cathodique d'un même système est de 90 ± 10 mV au lieu de 57 mV. L'écart entre les valeurs théorique et pratique pour un processus monoélectronique s'explique par le type d'appareil utilisé. HEADRIDGE (62) obtient un semblable écart avec un appareillage identique.

#### 2.3. Voltampérométrie

Les polarogrammes obtenus à l'électrode à goutte de mercure pour des solutions d'osmium III en milieu HCl 6,17 mol.1<sup>-1</sup> et 3,3 mol.1<sup>-1</sup> ne présentent *aucune* vague. Dans ces milieux, le mercure réduit donc l'osmium VIII (cf. chapitre II), l'osmium VI et l'osmium IV (cf. IV, 1-3) en osmium III.

- 125 -

Les voltamogrammes, obtenus à une microélectrode de platine tournante et pour des solutions identiques à celles étudiées aux paragraphes précédents, apparaissent aux figures 24 : 12, 25 : 11.

Lors de la réduction coulométrique de l'osmium IV, les voltamogrammes des solutions se déforment relativement rapidement, alors que dans un temps comparable, ceux relatifs à l'osmium IV seul ne subissent pas de modifications sensibles. Par exemple, en milieu HCl 6,17 N, l'unique vague cathodique de l'osmium IV se dédouble en passant dans la zone anodique. La solution réduite (osmium III) présente deux vagues anodiques nettes ;

- la première ( $E_{1/2} = 0$  V) correspond à un échange monoélectronique (Fig. 30 : 5) et est attribuée (cf. 2-4) à la réaction

 $0sC1_6^{3-} \longrightarrow 0sC1_6^{2-} + e^{-1}$ 

Cette vague est également présente en milieu HCl 4,45 mol.1<sup>-1</sup>, mais est mal définie (Fig. 24 : 12).

- la seconde à  $E_{1/2} = + 0,18$  V correspond également à un échange monoélectronique. Le diagramme log  $(\frac{i_d - i}{i}) = f(E)$  est constitué par deux portions de droites se coupant à E = + 0,23 V (Fig. 30 : 6), l'écart à la réversibilité est faible pour les potentiels inférieurs à cette dernière valeur. Le transfert électronique est attribué au couple Os  $^{III}Cl_4(H_2O)_2^{-}/Os ^{IV}Cl_4(H_2O)_2$ ; ces espèces peuvent exister sous forme de deux isomères.

Aux plus faibles acidités  $(\text{HCl}^2, 22 \text{ mol.1}^{-1})$  l'osmium III présente une seule vague anodique à  $\text{E}_{1/2} = 0,19 \text{ V}$ . Le diagramme log  $(\frac{\text{id} - \text{i}}{\text{i}}) = f(\text{E})$ possède la même allure que ci-dessus. La vague correspond à l'oxydation de  $Os^{\text{III}}Cl_4(\text{H}_2O)_2^{-}$ . Le "vieillissement" provoque un déplacement vers les potentiels négatifs du  $\text{E}_{1/2}$  apparent  $(\Delta \text{E}_{1/2} = -60 \text{ mV}$  au bout d'environ deux jours). Lorsque HCl 1,09 mol.1<sup>-1</sup>, il apparaît une nouvelle espèce  $OsCl_3(\text{H}_2O)_3^+$ responsable d'une faible vague anodique vers + 0,6 V. Cette espèce se forme exclusivement par aquation.

#### 2.4. Coulométrie

L'inertie aux substitutions des chloroosmates (IV) et, à un degré moindre, des chloroosmates (III) permet de considérer les différentes espèces comme pratiquement indépendantes. Aussi, dans le cas où plusieurs vagues d'oxydation séparées existent est-il possible d'oxyder sélectivement les complexes d'osmium III.

- 126 -



FIGURE 34.

Evolution des courbes voltampérométriques au cours de l'oxydation de  $OsCl_6^{3-}$ ,  $E_i = + 0,3 V$ ,  $|HCl| = 11,7 mol.l^{-1}$ ,  $C_T = 9,32 \cdot 10^{-4} mol.l^{-1}$ .

805 444





Evolution du spectre d'absorption au cours de l'oxydation de  $OsCl_6^{3-}$ ,  $E_1 = + 0,3 V$ ,  $|HCl| = 11,7 mol.l^{-1}$ ,  $C_T = 9,32 \cdot 10^{-4} mol.l^{-1}$ , l = 1 mm.

- 128 -

L'oxydation coulométrique de Os<sup>III</sup>Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup> à + 0,3 V en milieu HCl 11,7 mol.1<sup>-1</sup> conduit directement à  $OsCl_6^{2-}$ . Le  $E_{1/2}$  reste constant pendant la durée de l'électrolyse ( $E_{1/2} = -0.01$  V) (Fig. 34). Le courant d'électrolyse obéit à une loi de la forme I = I exp (-<sup>β</sup>t). Le nombre de coulombs consommés correspond à 1 faraday par mole. Le tracé en cours d'oxydation des spectres U V visible (Fig. 35) et l'analyse numérique subséquente des mesures de densité optique révèlent la présence en solution de deux espèces absorbantes.

En milieu 4,45 mol.1<sup>-1</sup>, le voltamogramme de la solution d'osmium III étudiée présente :

- une vague à  $E_{1/2} = 0 V$ 

- une autre à  $E_{1/2} = 0,17$  V qui apparaît comme l'enveloppe de deux vagues mal séparées.

L'oxydation à + 0,06 V produit Os  ${}^{IV}Cl_6^{2-}$  comme en témoignent les spectres U V visible tracés au cours de l'oxydation (Fig. 36 a). L'intensité est de la forme I = I<sub>01</sub> exp(- $\beta_1$ t) et son intégration donne une valeur Q<sub>1</sub> proche de 0,35 faraday par mole.

L'oxydation des espèces Os<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et Os<sup>III</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2-</sup> s'effectue si le potentiel est porté à + 0,4 V. L'intensité décroît en fonction du temps selon I = I<sub>O2</sub> exp (-  $\beta_2$ t) et son intégration conduit à une valeur Q<sub>2</sub> proche de 0,65 faraday par mole. Au potentiel de + 0,4 V, la solution d'Os III est donc *totalement* oxydée en Os IV. L'évolution du spectre U V visible dans la seconde étape de l'oxydation est représentée sur la figure 36 b.En retranchant la contribution de OsCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> de l'absorption totale, on constate que l'absorption résiduelle est maximale vers 356 nm. Ce résultat est compatible avec la présence en solution de Os<sup>III</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2-</sup> et Os<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Lorsque l'on peut effectuer l'oxydation de l'osmium III en deux étapes (milieux HCl 4,45 et 6,17 mol.1<sup>-1</sup>), l'allure générale des courbes intensité-potentiel à l'électrode de platine tournante ne varie pratiquement pas au cours des coulométries à + 0,06 V et + 0,40 V. Par contre, si on réalise l'oxydation en une seule étape à + 0,40 V, de légères déformations dues à des variations dans la proportion des espèces sont observées pendant la durée de l'électrolyse. La transformation de Os  ${}^{\rm IV}$ Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> en Os  ${}^{\rm IV}$ Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup> est dans ce cas catalysée par les anions Os  ${}^{\rm III}$ Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup> non encore oxydés.

En milieu HCl2,22 mol.1<sup>-1</sup>, l'oxydation a + 0,4 V d'une solution d'osmium III produit deux espèces d'osmium IV (Tabl. 21) identifiées par leur



spectre d'absorption comme étant Os  $^{IV}Cl_5(H_2O)^-$  et Os  $^{IV}Cl_4(H_2O)_2$  (Fig. 37). Dans ce milieu, le "vieillissement" de l'espèce Os  $^{III}Cl_4(H_2O)_2^-$  se fait surtout selon une réaction d'anation.

		E	. 001	. 002	. 003	. 004	. 005	. 006	. 007	. 008	. 009	. 01 0
ME	1			т 	ч 		. <b>4</b>		4	2	4	2
	-	Е	. 01 1	.012	. 013	. 01 4	. 015	.016	. 017	. 018	. 01 9	.020
		R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		Δт	. 002	. 004	. 006	. 008	.010	.012	. 014	.016	.018	. 020
ME 2	2	R	4	4	4	2	2	2	2	2	2	2
	ΔΤ	. 022	. 024	. 026	. 028	. 03 0	. 032	. 034	. 036	. 038	. 040	
		R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tableau 21. Oxydation de l'Os III,  $E_i = + 0.4 V$ , |Os III| = 9.1 .  $10^{-4} mol.1^{-1}$ , |HC1| = 2.22 mol. $1^{-1}$ n = 8, p = 12, 1 = 1 mm, 350 <  $\lambda(nm) < 420$ .

# 3 - SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE DES CHLOROOSMATES (IV) ET (III).

Les principales caractéristiques des spectres d'absorption U V visible de  $Os^{IV}Cl_6^{2-}$ ,  $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ ,  $Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2$ ,  $Os^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+$  et de  $Os^{III}Cl_6^{3-}$ ,  $Os^{III}Cl_5(H_2O)^{2-}$  sont répertoriées dans le tableau 22.

L'interprétation des spectres électroniques des complexes hexahalogénés des métaux de transition a été effectuée par C.K.JORGENSEN (59,63).

OsCl<sup>2-</sup><sub>6</sub> est un complexe d<sub>4</sub> "bas spin" (38). Les bandes de transfert de charge sont attribuées à des transitions d'électrons <sup>π</sup> principalement localisés dans les ligands Cl<sup>-</sup> vers des orbitales vides d de l'ion central (59).

 $OsCl_5(H_2O)^{-}$  présente une bande intense à 348 nm du type transfert de charge LMCT  $\pi \rightarrow d$ , qui semble composite.  $OsCl_4(H_2O)_2$  et  $OsCl_3(H_2O)_3^{+}$ possèdent une absorption caractéristique, respectivement à 373 et 370 nm. L'intensité de cette absorption montre que les bandes sont du même type que pour  $OsCl_5(H_2O)^{-}$  (63 . Le remplacement des ions  $Cl^{-}$  par des molécules d'eau dans les complexes de l'osmium IV provoque de faibles variations dans les spectres électroniques lesquels sont difficilement interprétables.

- 131 -



FIGURE 37.

Evolution du spectre d'absorption au cours de l'oxydation de l'osmium III en milieu HCl 2,22 N,  $E_i = +0, 4$  V,  $C_T = 9,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } 1^{-1}, \quad l = 1 \text{ mm.}$ 



- 132 -

 $OsCl_6^{3-}$  est un complexe d<sub>5</sub> "bas spin" (59). Les bandes de transfert de charge de type  $\pi \rightarrow d$  sont observées pour des longueurs d'ondes plus courtes. Elles possèdent en outre une intensité nettement moindre que celle relevée pour  $OsCl_6^{2-}$ .

Complexe	HC1 (mol.1 <sup>-1</sup> )	λ (nm)	ε (1. mol. <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
$OsCl_6^{2-}$	11,7	420 max	1700
		372 max	8100
		342 max	8600
		335 max	8700
OsC1 <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)	11,7	400 ep	3300
		348 ma <b>x</b>	7900
		290 max	2200
OsC1 <sub>4</sub> <sup>(H</sup> 2 <sup>O)</sup> 2	2,22	373 max	8500
$OsC1_{3}(H_{2}O)_{3}^{+}$	1,09	370 max	9400
OsCl <sup>3-</sup>	11,7	30 <b>7</b> ep	1300
		<b>282</b> ma <b>x</b>	4600
		254 max	4100
OsC1 <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>2-</sup>	2,22	268 max large	3100

Tableau 22. Absorptions caractéristiques dans les spectres électroniques des chlorocomplexes de l'Os IV et de l'Os III.

La large bande d'absorption à 268 nm caractérisant  $OsCl_5(H_2O)^{2-}$  est vraisemblablement du même type que celles de  $OsCl_6^{3-}$  à la vue de son intensité.

La remarquable similitude entre les spectres des systèmes  $d_4$  et  $d_5$  possédant un même ensemble de ligands s'explique (63) par la présence d'un seul état excité efficace pour l'ion central.



FIGURE 38. Spectres d'absorption au cours de l'oxydation par 0s0<sub>2</sub>Cl<sup>2-</sup> de 6,3 . 10<sup>-5</sup> mole d'osmium III en solution dans 150 cm<sup>3</sup> de HCl 6,2 N, l = 1 mm. 0 - 0s III 1 - 0s VI/0s III = 0,189 2 - 0s VI/0s III = 0,400 3 - 0s VI/0s III = 0,624 4 - 0s VI/0s III = 0,830.

- 134 -
# 4 - OXYDATION DES CHLOROOSMATES (III) PAR LE TETRACHLORODIOXOOSMATE (VI).

L'addition de  $OsO_2Cl_4^{2-}$  à une solution d'Os III dans HCl de concentration convenable (pour s'affranchir du pouvoir réducteur des ions Cl<sup>-</sup>), provoque l'apparition immédiate d'une coloration jaune caractéristique de l'Os IV. Deux essais ont été effectués, l'un dans HCl 6,2 mol. l<sup>-1</sup> et l'autre dans HCl 2,2 mol. l<sup>-1</sup>. L'addition de K<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub> solide directement à la solution d'osmium III donne les mêmes résultats qu'une addition de OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> préalablement préparé.

# 4.1. Spectrophotométrie

En milieu HC1 6,2 mol.1<sup>-1</sup>, la solution d'Os III préparée par dilution de  $OsCl_6^{3-}$  en milieu HC1 11,7 mol.1<sup>-1</sup>, contient encore  $OsCl_6^{3-}$  en forte proportion ; l'aquation génère  $OsCl_5(H_2O)^{2-}$  (figure 38 : O). L'addition de quantités croissantes de  $OsO_2Cl_4^{2-}$  provoque l'apparition vers 370 et 340 nm des absorptions caractéristiques de Os  $^{IV}Cl_6^{2-}$  ainsi que la disparition des bandes à 282 et 260 nm de l'osmium III. Pour des quantités plus importantes de  $OsO_2Cl_4^{2-}$ , d'autres espèces apparaissent (Fig. 38). Des additions de  $OsO_2Cl_4^{2-}$  supérieures à la stoechiométrie de la réaction n'affectent pas les absorptions caractéristiques de l'Os IV. La stoechiométrie de la réaction d'amphotérisation est obtenue par la courbe d(350) = f (Os VI/Os III). Celleci présente une discontinuité pour le rapport Os VI/Os III = 0,5. La réaction

2 Os III + Os VI  $\longrightarrow$  3 Os IV.

Pour le milieu HCl 2,2 mol.1<sup>-1</sup>, des résultats identiques sont obtenus quant à la stoechiométrie, au rendement et à la cinétique. Toutefois, les espèces mises en jeu ne sont pas les mêmes.

Les équations peuvent s'écrire :

2	Os <sup>III</sup> C1 <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+	$Os^{VI}O_2CI_4^{2-}$	+	$4 \text{ H}^{+} \longrightarrow \text{Os}^{\text{IV}} \text{Cl}_{6}^{2-} + 2 \text{ Os}^{\text{IV}} \text{Cl}_{5} (\text{H}_{2} \text{O})^{-}$	
2	$0s^{III}C1_{5}(H_{2}0)^{2}$	+	$os^{VI}o_2ci_4^{2-}$	+	$4 \text{ H}^{+} \longrightarrow \text{Os}^{\text{IV}} \text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 + 2 \text{ Os}^{\text{IV}} \text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2$	)
2	$Os^{III}Cl_4(H_2O)_2$	+	$Os^{VI}O_2CI_4^{2-}$	+	$4 \text{ H}^+ \longrightarrow 3 \text{ Os}^{\text{IV}} \text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	

Les espèces les plus substituées en chlorure sont favorisées aux fortes concentrations en HCl.

- 135 -



FIGURE 39.

80S ULL Oxydation par  $0sO_2Cl_4^{2-}$  de 6,3 .  $10^{-5}$  mole d'osmium III en solution dans 150 cm<sup>3</sup> de HCl 6,2 N. a - voltamétrie cyclique de la solution initiale, v = 6 V.min<sup>-1</sup> b - voltamétrie cyclique de la solution de rapport Os VI/Os III = 0,4 , v = 3 V.min<sup>-1</sup>.

#### 4.2. Voltamétrie cyclique

Les voltamogrammes sont tracés (figure 39) au cours de l'addition d'Os VI à une solution d'Os III en milieu HCl  $6,2 \text{ mol. l}^{-1}$ .

La courbe relative à la solution initiale d'Os III présente pour le premier cycle 2 pics nets :  $E_c = -35 \text{ mV}$ ,  $E_a = 65 \text{ mV}$  (Fig. 39 a). Les cycles suivants sont superposables. Le système réversible  $OsCl_6^{2-} \xrightarrow{e} OsCl_6^{3-}$  est prépondérant.

Au cours de l'addition de  $OsO_2Cl_4^{2-}$  apparaissent 2 nouveaux pics nets à  $E_c = 130 \text{ mV}$  et  $E_a = 230 \text{ mV}$  (Fig. 39 b). Tant que  $OsO_2Cl_4^{2-}$  n'est pas excédentaire les différents cycles restent superposables pour une même solution. Les deux nouveaux pics sont attribués au couple  $Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2 / Os^{III}Cl_4(H_2O)_2$ . La présence de  $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ , bien que non manifestée par des pics nets, est probable (Fig. 39 b). Le tracé des courbes intensité-potentiel à une microélectrode de platine tournante lors de l'addition d'osmium VI à une solution d'Os III (milieux HCl 2,2 et 6,2 mol.1<sup>-1</sup>) n'apporte pas d'informations complémentaires.

# 4.3. <u>Réactions d'amphotérisation au cours de la réduction électrochimique</u> de l'Os VI.

La réduction coulométrique de  $0s0_2Cl_4^{2-}$  à  $E_i = -0,1$  V dans les milieux considérés au chapitre III fournit autant d'exemples de réactions d'amphotérisation

2 Os III + Os VI  $\longrightarrow$  3 Os IV

La réduction de  $O_{s}^{VI}O_{2}Cl_{4}^{2}$  produit à l'électrode  $O_{s}^{III}Cl_{4}(H_{2}O_{2})$  qui réagit ensuite avec l'Os VI résiduel pour donner  $O_{s}^{IV}Cl_{4}(H_{2}O)_{2}$ . Ce mécanisme est prouvé par le fait que l'Os IV est plus facilement réductible que l'Os VI.

Lorsque la concentration en HCl est suffisante, une réaction d'anation peut intervenir, l'osmium III étant moins inerte que l'osmium IV. La production de Os  $^{IV}Cl_5(H_2O)^-$  se fait par amphotérisation de Os  $^{III}Cl_5(H_2O)^{2-}$ avec Os  $^{VI}O_2Cl_4^{2-}$ 

5 - OXYDATION DES CHLOROOSMATES (III) PAR LE TETROXYDE OSO4.

L'addition de tétroxyde  $OsO_4$  à une solution de chloroosmates (III) provoque, comme dans le cas de l'addition d'Os VI, une coloration jaune caractéristique de l'Os IV ; l'essai a été effectué en milieu HCl 3,3 mol.1<sup>-1</sup>

et la réaction suivie par spectrophotométrie. L'addition supplémentaire de  $OsO_A$  ne provoque pas l'apparition d'osmium VI.

La stoechiométrie de la réaction est donnée par l'équation

Os VIII + 4 Os III  $\longrightarrow$  5 Os IV

La réaction est rapide et totale dans le milieu considéré. Les espèces présentes dans la solution étudiée réagissent selon l'équation

 $OsO_4 + 8 H^+ + 5 C1^+ + 4 OsC1_5 (H_2O)^{2-} \longrightarrow 5 OsC1_5 (H_2O)^- + 3 H_2O$ 

Comme précédemment, la réaction d'amphotérisation peut se doubler d'une réaction d'anation d'autant plus rapide que la concentration en HCl est élevée.

Une interprétation plus précise de la réduction coulométrique à  $E_i = -0,15$  V de OsO<sub>4</sub> en milieu HCl est maintenant possible.

Au cours de la réduction en milieu HCl 3,3 mol.1<sup>-1</sup>, apparaît dans les spectres U V visible (Fig. 12) une absorption intense à 350 nm caractéristique de Os  ${}^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ ; pour des taux de réduction plus élevés, l'absorption caractéristique de OsCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> est notée. L'osmium IV disparaît en fin de réduction au profit des espèces d'Os III : OsCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2-</sup> et OsCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Les courbes intensité - potentiel corroborent ces attributions. Dans des conditions semblables, des phénomènes analogues sont observés lors de la réduction de l'Os VI.

La réduction électrochimique en milieu HCl 1,02 mol. 1<sup>-1</sup> fait apparaître transitoirement les espèces Os  $^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+$  et Os  $^{IV}Cl_4(H_2O)_2$  qui absorbent vers 370 nm et finalement l'osmium III qui est présent essentiellement sous la forme de OsCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. La faible intensité du courant d'électrolyse alors que la concentration de l'osmium IV (estimée d'après l'absorption U V vers 370 nm) est encoré importante, nous conduit aux mêmes conclusions que dans le cas de l'osmium VI : la réduction électrochimique de OsO<sub>4</sub> produit l'espèce Os  $^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+$  (non réductible en osmium III) qui se transforme par anation en l'espèce Os  $^{IV}Cl_4(H_2O)_2$  (réductible en osmium III). La vitesse d'électrolyse pour la réduction de l'Os IV en Os III est en définitive réglée par la vitesse d'anation.

Les solutions d'osmium III, et plus particulièrement celles contenant OsCl $_{6}^{3-}$ , sont très sensibles à l'oxydation par l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub>. Comme nous l'avons vérifié pour une solution de Os<sup>III</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2-</sup> (milieu HCl 3,3 mol.1<sup>-1</sup>), cette oxydation donne des espèces d'osmium IV identiques à celles obtenues par voie électrochimique.

# DISCUSSION

L'étude des réactions de substitution des espèces d'Os IV, obtenues en réduisant l'Os VI par voie chimique ou électrochimique, met en évidence exclusivement des réactions d'anation par Cl<sup>-</sup> dans la gamme de concentration en Cl<sup>-</sup> utilisée ; aucune réaction d'aquation pour l'Os IV n'a été observée à 25°C pendant un temps raisonnable d'expérimentation.

Les espèces d'Os IV mises en jeu dans les réactions d'anation sont données sur le schéma suivant :

mer et fac  $Os^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+ \xrightarrow{C1} cis$  et trans  $Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2 \xrightarrow{C1} Os^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ 

Une remarque importante est à faire observer : l'anation par Cl<sup>-</sup> a été suivie sur des solutions d'Os IV "pures" c'est-à-dire *en l'absence d'espèces* d'Os III (les résultats expérimentaux en présence d'Os III sont discutés plus loin). Dans ces conditions, Os <sup>IV</sup>Cl<sup>2-</sup> n'est jamais mis en évidence à 25°C.

Bien que peu de mesures cinétiques quantitatives aient été effectuées, il est indéniable que les aquachlorocomplexes de l'Os IV sont des complexes particulièrement inertes, comme l'attestent les mesures d'échange isotopique avec le radioisotope  ${}^{36}$ Cl effectuées pour OsCl $_6^{2-}$  (33,34).

> Des mesures des vitesses d'aquation et d'anation pour la réaction  $Os^{IV}Cl_6^2 + H_2O \longrightarrow Os^{IV}Cl_5(H_2O)^- + Cl^-$

ont été effectuées à 80°C (35). Malgré des réactions parasites, elles concordent avec celles d'échange isotopique (34). La réaction d'anation est approximativement du premier ordre par rapport à  $|C1^-|$ , mais subit une forte influence de la part des ions H<sup>+</sup> (35). L'inertie des chloroosmates (IV) est analogue à celle des chloroiridates (IV) avec toutefois un caractère plus marqué (4). Elle se double d'une stabilité thermodynamique vraisemblablement assez élevée comparativement à celle des chlorocomplexes de l'osmium III, de l'iridium III et du rhodium III. En effet, l'observation exclusive de réactions d'anation, même aux plus faibles concentrations en HCl, indique que l'état thermodynamiquement stable dans ces conditions favorise les espèces les plus substituées en C1<sup>-</sup>.

L'existence aux concentrations en  $H^+$  expérimentales de l'ion pentachlorohydroxoosmate (IV)  $Os(OH)Cl_5^{2-}$  (42 a, 48) n'est pas observée. Cette espèce, dont le spectre a été publié récemment (50), n'est stable que pour des pH voisins de 4. La forme dimère de  $Os(OH)Cl_5^{2-}$ , l'ion  $\mu$ -oxo-decachlorodiosmate(IV)  $|Os_2OCl_{10}|^{4-}$ , n'est pas davantage obtenue dans la gamme de concentrations étudiée : les caractéristiques du spectre d'absorption indiquées dans la littérature (35, 45), ne correspondent pas du tout à celles de nos espèces.

Aucune preuve formelle de l'existence des isomères de position *mer* et fac pour Os  $^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+$ , cis et trans pour Os  $^{IV}Cl_4(H_2O)_2$  n'a été obtenue. Toutefois leur présence simultanée n'est pas à exclure.

Les réactions de substitution des chloroosmates (III) par Cl<sup>-</sup> et  $H_2O$  apparaissent analogues à celles des chloroiridates (III) (5-11), des chlororhodates (III) (12-20) et des chlororuthénates (III) (21-29). Toutefois, les concentrations en Cl<sup>-</sup> employées et le procédé électrochimique de préparation (réduction de l'osmium IV) ne permettent pas d'obtenir des espèces comportant moins de 3 Cl<sup>-</sup> par atome métallique. Les résultats expérimentaux suggèrent le schéma réactionnel suivant;

meret fac 
$$Os^{III}Cl_3(H_2O)_3 \xrightarrow[H_2O]{(H_2O)_3} cis et trans OsCl_4(H_2O)_2 \xrightarrow[H_2O]{(H_2O)_2} OsCl_5(H_2O)^2 \xrightarrow[H_2O]{(H_2O)_2} OsCl_6 OsCl_$$

Le caractère essentiel des chloroosmates (III) par rapport aux chloroosmates (IV) est une labilité beaucoup plus élevée. Les observations qualitatives sur les cinétiques de réaction concordent avec les mesures effectuées dans le cas des chloroiridates (III) (6, 8, 10) et des chlororhodates (III) (20). Une augmentation de  $|CI^-|$  et de  $|H^+|$  favorise les vitesses d'anation. Le mécanisme serait donc du type dissociatif SN 1 limite (64). Par contre, les vitesses d'aquation sont indépendantes de  $|CI^-|$  et de  $|H^+|$ . Le mécanisme est dans ce cas du type SN 1. Une catalyse par  $H^+$  est exclue, la base C1<sup>-</sup> étant trop faible (64).

La mise en évidence de réactions d'aquation est compatible avec une moindre stabilité thermodynamique des chloroosmates (III) par rapport aux complexes homologues de l'osmium IV. Les domaines d'existence des espèces en fonction de la concentration en Cl<sup>-</sup> se recoupent largement ; il n'est pas rare que, pour une concentration donnée, au moins trois espèces coexistent.

Pour les ions de degrés d'oxydation élevés, la stabilité peut se rationnaliser en première approximation en termes électrostatiques (modèle ionique : interactions ion - ion et ion - dipole essentiellement coulombiennes). L'interaction coulombienne plus importante pour Os<sup>4+</sup> que pour Os<sup>3+</sup> peut expliquer la stabilité plus grande des chloroosmates (IV) par rapport aux chloroosmates (III). Os<sup>3+</sup> et, qui plus est Os<sup>4+</sup>, possèdent un caractère A

- 140 -

selon SCHWARZENBACH (65). Ils appartiennent tous les deux à la classe (a) (66). Toutefois, au fur et à mesure de la substitution des  $H_2^{O}$  par des ions Cl<sup>-</sup>, le caractère B augmente avec le pouvoir donneur du ligand. L'utilisation d'un modèle ionique devient inopérant dans ce cas. Il faut alors envisager un modèle du type orbitale moléculaire, ce qui est très problématique à ce stade de l'étude. Néanmoins, on sait que les ligands halogénure en général et chlorure en particulier sont liés au métal par plus d'une liaison  $\sigma$  car des orbitales P du chlorure donnent par recouvrement avec des orbitales d vides du métal des orbitales moléculaires du type  $\pi$ . De tels coordinats " $\pi$  -basiques" stabilisent les degrés d'oxydation élevés comme Os<sup>4+</sup> et Os<sup>3+</sup>. Dans la théorie H.S.A.B. (67), Os<sup>4+</sup> et Os<sup>3+</sup> sont des acides durs associés à des bases dures H<sub>2</sub>O et Cl<sup>-</sup>.

Il est difficile d'interpréter à partir d'un modèle électrostatique la labilité ou l'inertie des complexes d'osmium IV et d'osmium III. En effet, l'inertie des complexes augmente d'une façon générale avec la charge formelle de l'ion métallique ; ce fait est caractéristique d'un mécanisme de substitution SN 1. Les chlorocomplexes de l'osmium III et de l'osmium IV suivent cette ligne générale. Toutefois, la connaissance de la géométrie des complexes est indispensable pour interpréter convenablement les cinétiques de réaction des substitutions nucléophiles (un coordinat comme Cl tend à labiliser le coordinat situé en position trans par rapport à lui : effet trans).

Les résultats expérimentaux démontrent que les réactions d'anation des chloroosmates (IV) sont beaucoup plus rapides *en présence de chloroosmates* (*III*). La labilité plus grande de ces derniers conduit à envisager une action catalytique de l'osmium III sur les substitutions nucléophiles des chloroosmates (IV).

La vitesse de la réaction d'anation

 $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^- + Cl^- \longrightarrow Os^{IV}Cl_6^{2-} + H_2O$ 

est très faible. Par contre les vitesses des réactions

$$Os^{III}C1_{5}(H_{2}O)^{2-} + C1 \xrightarrow{\longrightarrow} Os^{III}C1_{6}^{3-} + H_{2}O$$

sont beaucoup plus grandes. La réduction électrochimique à - 0,1 V de  $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^-$  produit  $Os^{III}Cl_5(H_2O)^{2-}$  dans un milieu favorable (|HC1| élevée) à une réaction d'anation rapide qui donne  $Os^{III}Cl_6^{3-}$ .  $Os^{III}Cl_6^{3-}$  forme alors avec  $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^-$  un complexe binucléaire à pont chlore  $|Os^{IV}Cl_5-Cl-Os^{III}Cl_5|^{4-}$ . A ce stade deux mécanismes sont possibles :

- un mécanisme par coordination : La liaison Cl - Os<sup>III</sup> est affaiblie

par coordination avec 1'Os IV ; la coupure de cette liaison par aquation libère Os<sup>III</sup>Cl<sub>5</sub> $(H_2O)^{2-}$  et Os<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup>,

- un mécanisme d'oxydo-réduction par sphère interne : un transfert électronique Os<sup>III</sup>  $\xrightarrow{e}$  Os<sup>IV</sup> s'opère et l'aquation coupe la liaison Os<sup>III</sup> C1.

Dans les deux cas,  $0s^{III}Cl_5(H_20)^{2-}$  est régénéré et subit une anation rapide qui boucle le cycle catalytique. Les deux mécanismes sont donc totalement équivalents quant aux produits finals de réactions. Le cycle catalytique peut se schématiser de la manière suivante :



Bien que les résultats expérimentaux n'indiquent pas clairement une action catalytique de l'osmium III dans les milieux modérément concentrés en HCl (HCl variant de 1 à 3 mol.1<sup>-1</sup>), un processus catalytique analogue à celui décrit ci-dessus peut intervenir dans le cas des réactions :

 $Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2 + Cl^- \longrightarrow Os^{IV}Cl_5(H_2O)^- + H_2O$   $Os^{IV}Cl_3(H_2O)_3^+ + Cl^- \longrightarrow Os^{IV}Cl_4(H_2O)_2 + H_2O$ avec un catalyseur dont la composition peut varier : Os^{III}Cl\_6^-, Os^{III}Cl\_5(H\_2O)^{2-}.

Les études électrochimiques sur les systèmes oxydo-réducteurs Os IV/Os III en milieu chlorhydrique sont peu abondantes (51, 68). La méconnaissance des espèces chimiques réellement présentes en solution est à l'origine de conclusions erronées. Les résultats de voltamétrie cyclique, voltampérométrie et de coulométrie mettent en évidence les couples oxydo-réducteurs réversibles suivants :

$O_{s}^{IV}Cl_{6}^{2-}$	+ e	<u> </u>	$Os^{III}C1_6^{3-}$	Е <sub>о</sub>	≃ 0,0 V	(HCl 1 N)
$0s^{IV}C1_{5}(H_{2}O)^{-1}$	+ e	·	$0s^{111}Cl_5(H_20)^{2-}$	Eo	≃+0,08 V	(HC1 6,17 N)
$0s^{IV}C1_4(H_2O)_2$	+ e	<del>~~~~</del>	$\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{-}$	Eo	≃+ 0,19 V	(HC1 2,22 N)

Il n'est pas facilé d'atteindre les valeurs exactes des potentiels normaux. En effet, la variation de la concentration en Cl<sup>-</sup>s'accompagne d'une forte variation de la force ionique difficile à compenser. Aussi les mesures ne sont-elles valables que pour un milieu donné (69). L'inertie des complexes d'osmium IV et d'osmium III aux réactions de substitution donne aux couples Os IV/Os III une indépendance du point de vue électrochimique, car les réactions de transfert électronique sont très rapides devant les réactions d'anation ou d'aquation.

L'espèce Os<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> s'oxyde irréversiblement en Os<sup>IV</sup>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup> à + 0,63 V. Cette dernière espèce n'est pas réductible dans le domaine d'électroactivité de l'électrode de platine, mais l'est par contre dans celui de l'électrode de mercure (70). Toutefois, la composition chimique des partenaires de ce couple Os IV/Os III n'a pu être vérifiée. Os<sup>IV</sup>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup> est oxydable vers + 0,9 V en Os<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> et Os<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ce qui n'est pas le cas pour les autres espèces d'osmium IV.

Les différentes espèces d'osmium III sont d'autant plus facilement oxydables que les complexes sont plus substitués en Cl<sup>-</sup>. Ainsi, l'oxydation de Os<sup>III</sup>Cl<sup>3-</sup><sub>6</sub> en Os<sup>IV</sup>Cl<sup>2-</sup><sub>6</sub> avec un agent oxydant comme l'oxygène moléculaire se fait avec une vitesse plus grande que celle de Os<sup>III</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2-</sup>. Lorsque l'agent oxydant est un composé d'osmium de degré d'oxydation élevé comme par exemple OsO<sub>4</sub> ou OsO<sub>2</sub>Cl<sup>2-</sup><sub>4</sub>, il se produit des réactions d'amphotérisation :  $2 \text{ Os}^{III}\text{Cl}_{6}^{3-} + \text{ Os}^{VI}\text{O}_{2}\text{Cl}_{4}^{2-} + 4 \text{ H}^{+} \longrightarrow \text{Os}^{IV}\text{Cl}_{6}^{2-} + 2 \text{ Os}^{IV}\text{Cl}_{5}(\text{H}_{2}\text{O})^{-}$  $2 \text{ Os}^{III}\text{Cl}_{5}(\text{H}_{2}\text{O})^{2-} + \text{Os}^{VI}\text{O}_{2}\text{Cl}_{4}^{2-} + 4 \text{ H}^{+} \longrightarrow \text{Os}^{IV}\text{Cl}_{4}(\text{H}_{2}\text{O})_{2} + 2 \text{ Os}^{IV}\text{Cl}_{5}(\text{H}_{2}\text{O})^{-}$ 

- 143 -

Les techniques utilisées ne permettent pas de proposer avec certitude un mécanisme d'oxydo-réduction. Lorsque l'oxydant et le réducteur sont inertes vis-à-vis de la substitution, comme c'est le cas ici le mécanisme par sphère externe apparaît comme le plus probable (71). Toutefois, la présence d'un coordinat Cl pouvant former un pont est favorable à un mécanisme par sphère interne ; le passage de Cl du réducteur à la forme réduite de l'oxydant n'est vérifiable que par l'emploi de techniques spéciales. Une anation modérément rapide associée à un mécanisme à sphère externe est équivalente quant au résultat.

L'amphotérisation Os VIII - Os III suit un mécanisme analogue à celui de la réaction Os VI - Os III, mais une anation rapide est associée à l'amphotérisation :

 $0s0_4 + 8H^+ + 5C1^- + 4Os^{III}C1_5(H_2O)^2 \rightarrow 5Os^{IV}C1_5(H_2O)^- + 3H_2O$ 

C'est un fait bien connu que les chlorocomplexes des platinoïdes possèdent de multiples capacités catalytiques (cf.les références 16 à 31 de l'introduction). Les recherches jusqu'à présent entreprises sur la catalyse de réactions par des complexes de l'iridium III, du rhodium III et du ruthénium III font généralement intervenir des produits commerciaux de composition MCl<sub>3</sub>,3 H<sub>2</sub>O (M = Rh, Ir, Ru). La dissolution de ces produits donne un mélange d'espèces mal définies qui résultent d'une série de réactions de solvolyse et d'anation. Or, l'établissement d'un cycle catalytique n'est souvent attribuable qu'à une espèce bien précise qu'il importe de détecter. Ainsi, l'hydratation de l'acétylène est catalysée en milieu très acide par les aquachlororhodates (III) (72). L'effet catalytique est appréciable pour une zone de concentration en Cl bien précise et négligeable ailleurs. PALMER et HARRIS (20) à partir de leurs travaux sur les aquachlororhodates (III) ont pu déterminer que le cis - $RhCl_4(H_2O)_2$  représente alors la majeure partie du rhodium total. En conséquence, les espèces pentachloro et trichloro sont inactives et seul le complexe cis - tétrachloro possède une action catalytique pour l'hydratation de l'acétylène. Par contre,  $RhCl_6^{3-}$  et  $RhCl_5 (H_2O)^{2-}$  sont d'excellents catalyseurs d'activation de l'hydrogène moléculaire (73). Il est vraisemblable que les capacités catalytiques des aquachloroosmates (III), jusqu'alors inexploitées faute d'une méthode de préparation, pourront être étudiées et interprétées à partir de nos travaux.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Analyse des solutions d'osmium IV et d'osmium III.

Les transformations des solutions d'osmium IV et d'osmium III au cours de leur "vieillissement" et pendant les coulométries à potentiel imposé sont analysées selon les mêmes procédés et techniques qu'au chapitre III. Les conditions expérimentales sont indiquées en légende des figures et tableaux.

- Réaction d'amphotérisation entre l'osmium VI et l'osmium III.

A 6,3 .  $10^{-5}$  mole d'Os III, en solution dans 150 cc de HCl 6,2 N, sous atmosphère d'argon purifié, sont ajoutés successivement 4,4 4,9 5,2 et 4,8 mg de  $K_2OsO_4$ ,2  $H_2O$ . La solution est agitée vigoureusement jusqu'à dissolution totale. Elle est ensuite analysée par spectrophotométrie et voltamétrie (microélectrode tournante ou stationnaire). Le mode opératoire est rigoureusement identique en milieu HCl 2,2 N.



- (1) I.V. PROKOFEVA, N.V. FEDORENKO, Russ. J. Inorg. Chem., 1968, 13, 705.
- (2) a K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN et coll., Abstracts of Reports of the Jubilee Scientific Technical Conference of the M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology, Moscow, 1970, 93.
  b K.A. BOLSHAKOV, N.M. SINITSIN, N.M. BODNAR, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, 1974, 38.
- (3) E.N. SLOTH, C.S. GARNER, J. Chem. Phys., 1954, 22, 2064.
   J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1440.
- (4) M.R. MARTINEZ, Ph. D. Thesis, Los Angeles, 1958.
- (5) C.K. JORGENSEN, Acta Chem. Scand., 1956, 10, 500.
- (6) I.A. POULSEN, C.S. GARNER, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 2032.
- (7) V.I. KRANTSOV, G.M. PETROVA, Zh. Neorg. Khim., 1864, 9, 1010.
- (8) J.C. CHANG, C.S. GARNER, Inorg. Chem., 1965, 4, 209.
- (9) W.J. VAN OOY, J.P.W. HOUTMAN, Radiochim. Acta, 1967, 7, 115.
- (10) A.A. EL-AWADY, E.J. BOUNSALL, C.S. GARNER, Inorg. Chem., 1967, 6, 79.
- (11) A.J.P. DOMINGOS, A.M.T.S. DOMINGOS, J.M. PEIXOTO CABRAL, J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 2563.
- (12) D. COZZI, F. PANTANI, Ibid., 1958, 8, 385.
- (13) W.C. WOLSEY, C.A. REYNOLDS, J. KLEINBERG, Inorg. Chem., 1963, 2, 463.
- (14) W. ROBB, G.M. HARRIS, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 4472.
- (15) K. SWAMINATHAN, G.M. HARRIS, Ibid., 1966; 88, 4411.
- (16) W. ROBB, M.M. DE V. STEYN, Inorg. Chem., 1967, 6, 616.
- (17) K.L. BRIDGES, J.C. CHANG, Ibid., 1967, 6, 619.
- (18) W. ROBB, M.M. DE V. STEYN, H. KRUGER, Inorg. Chim. Acta, 1969, 3, 383.
- (19) M.J. PAVELICH, G.M. HARRIS, Inorg. Chem., 1973, 12, 423.
- (20) D.A. PALMER, G. M. HARRIS, Ibid., 1975, 14, 1316.
- (21) H.H. CADY, R.E. CONNICK, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 4242. 1958, 80, 2646.
- (22) R.E. CONNICK, D.A. FINE, Ibid., 1960, 82, 4187 1961, 83, 3414.
- (23) R.E. CONNICK, Advances in the chemistry of the coordination compounds, Macmillan Co., New York, 1961.

- (24) S.K. SHUKLA, J. Chromatog., 1962, 8, 96.
- (25) E.E. MERCER, W.A. MC ALLISTER, Inorg. Chem., 1965, 4, 1414.
- (26) T.E. HOPKINS, A. ZALKIN, D.H. TEMPLETON, M.G. ADAMSON, Ibid., 1966, 5, 1427.
- (27) R.E. CONNICK, M.G. ADAMSON, Abstract n° 9, Division of Inorganic Chemistry, 150 th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City (N.J.), 1965.
- (28) E. OHYOSHI, A. OHYOSHI, M. SHINAGAWA, Radiochim. Acta, 1970, 13, 10.
- (29) E.A. NEIKOVA, C. VASSILEV, Dokl. Bolg. Akad. Nauk, 1971, 24, 1641.
- (30) V.I. SHLENSKAYA, Z.A. KURATASHVILI, I.G. TIKHONOV, Vestn. Mosk. Univ., Khim., 1973, 14, 122.
- (31) V.I. SHLENSKAYA, G.V. PICHUGINA et coll., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1974, 268.
- (32) I.P. ALIMARIN, V.P. KHVOSTOVA et coll., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, 1974, 31.
- (33) L.L. LARSON, C.S. GARNER, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2180.
- (34) R. DREYER, I. DREYER, Z. Chem., 1964, 4, 106.
- (35) R.R. MIANO, C.S. GARNER, Inorg. Chem., 1965, 4, 337.
- (36) J.C. VAN LOON, F.E. BEAMISH, Anal. Chem., 1964, 36, 1771.
- (37) G.H. FAYE, Ibid., 1965, 37, 296.
- (38) R.B. JOHANNESEN, G.A. CANDEIA, Inorg. Chem., 1963, 2, 67.
- (39) G.B. SCHMIDT, Exchange Reactions Proc. Symp., Upton, N.Y., 1965, 219.
- (40) J. HRABIKOVA, J. DOLEZAL, J. ZYKA, Anal. Lett., 1974, 7, 819.
- (41) R. CHARONNAT, op. cit., a-p. 253, b-p.266.
- (42) a F.P. DWYER, J.W. HOGARTH, J. Proc. Roy. N.S. Wales, 1951, 84, 194.
  b F.P. DWYER, J.W. HOGARTH, Inorg. Syn., 1957, 5, 206.
- (43) R. COLTON, R.H. FARTHING, Aust. J. Chem., 1968, 21, 589.
- (44) H. SCHAFER, K.H. HUNEKE, J. Less common Metals, 1967, 12, 331.
- (45) K.F. VON TEBBE, H.G. VON SCHNERING, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1973, 396, 66.
- (46) F. KRAUSS, D. WILKEN, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1924, 137, 360.

- (47) J.K. SYRKIN, W.J. BIELOWA, Zh. Neorg. Khim., 1958, 3, 2016.
- (48) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. HANUZA, W. WOJCIECHOWSKI, J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 2707.
- (49) W.P. GRIFFITH, J. Chem. Soc., 1969, 211.
- (50) W. PREETZ, G. SCHATZEL, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1976, 423, 117.
- (51) F.P. DWYER, J.E. HUMPOLETZ, R.S. NYHOLM, Proc. Roy. Soc. N.S. Wales, 1947, 80, 242.
- (52) R.S. NICHOLSON, I. SHAIN, Anal. Chem., 1964, 36, 706.
- (53) P.J. ELVING, E.C. OLSEN, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2697.
- (54) H. LAITINEN, K.R. OLDHAM, W.A. ZIEGLER, Ibid., 1953, 75, 3048.
- (55) Z. GALUS, R.N. ADAMS, J. Phys. Chem., 1963, 67, 866.
- (56) H. MATSUDA, Y. AYABE, Z. Elektrochem., 1959, 63, 1164.
- (57) H.E. SWANSON, M. COOK MORRIS, R.P. STINCHFIELD, E.H. EVANS, Natl. Bur. Stds. (U.S.), 1963, Monograph 25, Sect. 2.
- (58) A.G. TURNER, A.F. CLIFFORD, Nature, 1958, 182, 1369.
- (59) C.K. JORGENSEN, Mol. Phys., 1959, 2, 309.
- (60) E. BLASIUS, W. PREETZ, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1965, 335, 16.
- (61) HOWELL, J. Chem. Soc., 1927, 168.
- (62) J.B. HEADRIDGE, Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists, Academic Press, 1969, p. 46.
- (63) C.K. JORGENSEN, Absorption spectra and chemical bonding in complexes, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- (64) F. BASOLO, R.G. PEARSON, op. cit., chapitre 3.
- (65) G. SCHWARZENBACH, "The general, selective, and specific formation of complexes by metallic cations", Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 1961, 3, 257 265.
- (66) S. AHRLAND, J. CHATT, N.R. DAVIES, "The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions", Quart. Rev., 1958, 11, 265.
- (67) R.G. PEARSON, "Hard and Soft Acids and Bases", Benchwork Papers, Dowden, Hutchinson and Ross, Inc., Pennsylvania, 1973.
- (68) M.B. BARDIN, V.P. GONCHARENKO, P.M. KETRUSH, Zh. Anal. Khim., 1975, 30, 770.

- (69) L. MEITES, op. cit., p. 292.
- (70) R.E. COVER, M.S. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1960.
- (71) P. SOUCHAY, J. LEFEBVRE, Equilibres et réactivité des complexes en solution, Masson, Paris, 1969, chapitre XIII.
- (72) B.R. JAMES, G.L. REMPEL, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 863.
- (73) B.R. JAMES, G.L. REMPEL, Can. J. Chem., 1966, 44, 233.

# RESUME ET CONCLUSION



Notre étude a permis essentiellement d'établir les mécanismes de réduction électrochimique de l'osmium VI en milieu basique ( $|OH^-|>0,1 \text{ mol. 1}^{-1}$ ) et de l'osmium VIII et VI en milieu acide chlorhydrique ( $|HC1|>0,1 \text{ mol. 1}^{-1}$ ).

En milieu alcalin, l'osmium VI existe uniquement sous la forme d'un mélange de deux espèces  $OsO_2(OH)_4^{2-}$  et  $OsO_3(OH)_3^{3-}$  reliées par l'équilibre :

 $Oso_2(OH)_4^{2-} + OH^- \longrightarrow Oso_3(OH)_3^{3-} + H_2O$ 

La constante d'équilibre et les spectres électroniques des deux espèces ont été calculés à partir des mesures spectrophotométriques :

$$K = \frac{\left|O_{sO_{3}}(OH)_{3}^{3-}\right| |H^{+}|}{\left|O_{sO_{2}}(OH)_{4}^{2-}\right|} = 0,965.10^{-15} \text{ mol. 1}^{-1}$$

La mise en évidence de l'ion trihydroxotrioxoosmate  $(3^{\perp})$  milite en faveur de l'existence de l'hypothétique "acide osmique"  $H_{\rho}OsO_{\rho}$ .

La réduction électrochimique des deux espèces d'osmium VI au potentiel de - 1 volt/e.c.s. avec une cathode de mercure ou de platine produit en définitive une espèce soluble d'osmium IV et un précipité  $OsO_2$ , 2 H<sub>2</sub>O. L'étude spectrophotométrique de la solution en cours de réduction a permis d'établir la formation transitoire d'une espèce soluble attribuée au degré d'oxydation cinq. L'osmium V sous forme ionisée et précipitée se forme par une réaction d'amphotérisation

Os IV + Os VI = 2 Os V

qui semble en fait être une olation (élimination d'eau à partir de groupements hydroxo de l'osmium IV et de l'osmium VI). Un précipité d'osmium V de formule brute  $Os_2O_5$ , m H<sub>2</sub>O a été effectivement isolé et son évolution thermique étudiée. Nos résultats ont permis de reconsidérer les interprétations antérieures des courbes polarographiques de réduction de l'osmium VI et d'oxydation de l'osmium IV.

L'osmium VI en milieu HCl  $(0,5 \text{ mol. 1}^{-1} < |\text{HCl}| < 6 \text{ mol. 1}^{-1})$  existe sous la forme d'un mélange de deux espèces  $0s0_2Cl_4^2$  et  $0s0_2Cl_3(H_2O)^2$  reliées par l'équilibre

 $Os_{2}C_{4}^{2} + H_{2}O = Os_{2}C_{3}(H_{2}O) + C_{1}$ 

Les spectres électroniques des deux espèces et la constante d'équilibre ont été calculés à partir des mesures spectrophotométriques :

- 153 -

$$K = \frac{|0s0_2C1_3(H_20)^{-}| |C1^{-}|}{|0s0_2C1_4^{2-}|} = 0,127 \text{ mol. 1}^{-1}$$

Aux plus faibles concentrations en HCl, il se produit une précipitation de  $Os^{VI}O_2(OH)_2(H_2O)_2$  et une dismutation en Os VIII et Os V. Aux concentrations très élevées, l'ion Cl<sup>-</sup> manifeste son pouvoir réducteur :  $Os^{VI}O_2Cl_4^{2-}$  est réduit en  $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^-$  selon le mécanisme probable :

$$Os^{VI}O_2C1_4^{2-} + 2C1^{-} + 4H^{+} \longrightarrow Os^{IV}C1_4(H_2O)_2 + C1_2$$
$$Os^{IV}C1_4(H_2O)_2 + C1^{-} \longrightarrow Os^{IV}C1_5(H_2O)^{-} + H_2O$$

L'emploi d'une cathode de mercure pour étudier la réduction électrochimique en milieu acide de l'osmium VIII et de l'osmium VI est inadapté car le mercure réduit en osmium III les degrés d'oxydation supérieurs. Les diverses techniques électrochimiques utilisées (voltamétrie à une microélectrode tournante ou stationnaire, coulométrie) ont été mises en oeuvre en travaillant avec une électrode de platine inattaquable et ont été couplées à la spectrophotométrie.

Les courbes intensité - potentiel de l'osmium VIII en milieu acide  $(HClO_4, H_2SO_4, HCl)$  et de l'osmium VI en milieu HCl présentent une seule vague cathodique dont l'allure dépend du pH, de la nature et de la concentration de l'anion associé. En milieu  $H_2SO_4$  et HCl (pH <1) la réduction coulométrique à potentiel imposé de OsO<sub>4</sub> produit intermédiairement des chloro ou des sulfato complexes d'osmium IV et, en définitive des complexes analogues d'osmium III. L'osmium IV résulte d'une réaction d'amphotérisation entre l'osmium III et l'osmium VIII

Os VIII + 4 Os III  $\longrightarrow$  5 Os IV

La réduction électrochimique à - 0,15 V/e.c.s. de l'osmium VI en milieu HCl ( $|ECl| > 1 \mod t, t^{-1}$ ) donne transitoirement de l'osmium IV et finalement de l'osmium III. La prise en considération des résultats de l'ensemble des mesures spectrophotométriques et électrochimiques permet d'établir une schématisation cohérente des réactions de transfert électronique et de substitution, pour les diverses espèces chlorées de l'osmium VI, IV et III.



#### Os VI

Os IV

Os III

Les paramètres essentiels conditionnant la réduction des 2 espèces d'osmium VI,  $0s0_2Cl_4^{2-}$  et  $0s0_2Cl_3(H_2O)_2^{-}$  sont :

- les réactions d'amphotérisation rapides et quantitatives entre  $OsO_2Cl_4^{2-}$  et les espèces d'osmium III :  $OsCl_4(H_2O)_2^{-}$ ,  $OsCl_5(H_2O)^{2-}$  et  $OsCl_6^{3-}$ . - l'obtention en milieu peu concentré d'une espèce d'osmium IV

 $OsCl_3(H_2O)_3^+$  non réductible en osmium III.

- la vitesse des réactions d'aquation et d'anation de l'osmium IV et III.

Les chlorocomplexes de l'osmium IV obtenus subissent uniquement des réactions d'anation par Cl<sup>-</sup>qui, en l'absence d'osmium III, sont très lentes. Par contre, les chloroosmates (III) sont beaucoup plus labiles et donnent lieu à des réactions d'anation et d'aquation dont la vitesse est fonction de la concentration en HCl et du degré de substitution des espèces. L'action catalytique de l'osmium III sur les substitutions nucléophiles des chloroosmates (IV) a été mise en évidence pour la réaction :

- 155 -

 $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^- + Cl^- \xrightarrow{OsCl_6^{3-}} Os^{IV}Cl_6^{2-} + H_2O$ 

Cette étude originale du mécanisme de réduction de l'osmium VI en milieu HCl a permis de mettre en évidence de nouvelles espèces chlorées d'osmium VI, IV et III, de déterminer les propriétés électrochimiques de différents couples oxydo-réducteurs et de dégager les traits généraux des réactions de substitution des chloroosmates. Il est bien évident que chacun des caractères du schéma proposé reste lui-même la source d'expérimentations plus approfondies visant à préciser davantage les phénomènes.

- 156 -

A l'intérêt théorique de telles investigations s'ajoute une perspective appliquée qui, pour moins apparente qu'elle soit a priori, n'est assurément pas négligeable. Il est bien connu que les chlorocomplexes des platinoides ont des applications importantes en catalyse homogène. Jusqu'à présent, ce sont les chlororuthénates (III) et les chlororhodates (III) qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux, essentiellement en raison de leur facile obtention à partir de produits commerciaux. La préparation électrochimique aisée des complexes analogues de l'osmium doit permettre la mise en évidence des propriétés catalytiques potentielles des chloroosmates (III) et de plusieurs composés dérivés.

# PARTIE EXPERIMENTALE



## 1 - REACTIFS

Les solutions d'électrolytes utilisées sont préparées à partir des produits R.P. PROLABO et CARLO ERBA (NaOH, HCl) et diluées aux concentrations appropriées avec de l'eau distillée désionisée et dégazée.

Le tétrachlorure de carbone et le chlorure de césium sont des produits MERCK "pour analyse".

#### 2 - METHODES ANALYTIQUES

# - Concentration analytique en osmium.

Elle est déterminée par spectrophotométrie sous forme d'"osmiate" à 300 nm (1). La concentration en soude est ajustée à 1 mol.l<sup>-1</sup>. La densité optique à 300 nm varie linéairement avec la concentration en osmium VI dans le domaine utilisé  $(3.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} - 6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1})$ . La valeur du coefficient molaire d'absorption est :

# $\bar{\epsilon}$ (300 nm) = 1225

L'oxygène moléculaire oxyde lentement les solutions d'osmium VI (2). L'addition de thiosulfate qui réduit l'osmium VIII en osmium VI (3) assure l'unicité du degré d'oxydation de l'osmium.

La concentration en osmium total des solutions aqueuses d'osmium VIII est évaluée par cette méthode après ajustement à l'alcalinité idoine et réduction par le thiosulfate de sodium en léger excès. Les autres dosages d'osmium total se ramènent aisément à ce cas :

- les précipités de degré d'oxydation inférieur à VI sont oxydés à l'ébullition par l'acide perchlorique concentré ; le tétroxyde volatil est piégé dans une solution de soude refroidie par de la glace (1).
- les solutions acides de degré d'oxydation inférieur à VI (pour lesquelles la concentration en osmium est différente de celle initialement introduite) sont neutralisées par de la soude concentrée et oxydées à chaud en osmium VIII par le persulfate de potassium.

# - Détermination du degré d'oxydation.

Le degré d'oxydation des précipités est déterminé par le procédé de COLTON et FARTHING légèrement modifié (4). Le solide est oxydé à chaud par un excès d'une solution titrée de sulfate de cérium (IV) dans  $H_2SO_4$  2 M. Un barbotage d'azote permet d'éliminer OsO<sub>4</sub>. Le Ce(IV) en excès est ensuite dosé potentiométriquement par une solution titrée de Fe<sup>2+</sup>. Les mesures de potentiel à courant nul s'effectuent sur un potentiomètre Tacussel IS 70.

Le degré d'oxydation des solutions est obtenu par coulométrie à potentiel imposé à l'aide de la formule

$$Q = n' F N_{O} = \int_{0}^{\infty} I dt$$

Q = quantité d'électricité en coulombs

I = intensité du courant d'électrolyse exprimée en ampères

t = temps d'électrolyse en secondes

N<sub>o</sub>= nombre de moles de substance électroactive présentes au début de. l'électrolyse

F = Faraday (96 490 C)

n'= nombre d'électrons échangés

Les mesures (vide infra) sont réalisées selon le processus classique (5). L'intégration de la courbe intensité corrigée en fonction du temps est effectuée graphiquement.

## 3 - ETUDES ELECTROCHIMIQUES

Toutes les études électrochimiques sont réalisées à l'abri de la lumière dans une cellule thermostatée à 25°C de contenance maximale 200 ml comprenant une électrode auxiliaire de platine, une électrode de référence au calomel saturé et une électrode indicatrice appropriée. La cellule est également équipée d'une tubulure d'admission d'argon purifié. Entre les expériences, la cellule est nettoyée à chaud par de l'eau régale et soigneusement rincée avec de l'eau distillée et désionisée.

Les études coulométriques ont nécessité l'emploi d'une cellule particulière. Le compartiment de l'électrode de travail est séparé de celui de l'électrode auxiliaire par une paroi de verre fritté. Les solutions dans le compartiment de travail sont agitées par un barreau en teflon et par un barbotage d'argon qui, dans le cas de HCl, est présaturé dans une solution de même normalité que celle de l'électrolyte. Dans les milieux autres que HCl, l'électrode de référence est placée dans un compartiment séparé du reste de la solution par une paroi de verre fritté. L'électrode de référence est toujours une électrode au calomel saturé dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0,24 V. Les résultats obtenus sont exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

L'électrode indicatrice utilisée pour les études voltampérométriques est une microélectrode de platine Tacussel Pt 30 de diamètre utile 1 mm. Entre les expériences, l'électrode est conservée dans  $HNO_3$  6 N. Avant usage, elle est soigneusement lavée et maintenue à 0 V pendant 10 mm dans une solution désaérée de  $HClO_4$  0,1 N (6).

Pour les études coulométriques, la microélectrode est remplacée par une électrode cylindrique de platine (hauteur = 50 mm, diamètre = 10 mm) qui est nettoyée avant chaque expérience par le traitement décrit ci-dessus.

La microélectrode de platine est stationnaire en voltamétrie cyclique et en rotation de 600 tours par minute autrement. Tous les voltamogrammes sont tracés avec une polarisation cathodique.

L'appareil utilisé pour déterminer les courbes intensité - potentiel est l'ensemble polarographique Tacussel type PRG 2. L'"Electroscan 30" Beckman est employé pour la voltamétrie cyclique. L'inversion du papier est opérée manuellement.

Les coulométries sont réalisées avec un potenstiostat Tacussel PRT 100 – 1 X. La tension délivrée est contrôlée par un millivoltmètre S 6. Un galvanomètre destiné à la mesure du courant d'électrolyse est introduit dans le circuit de la contre-électrode.

## 4 - MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES

Les spectres d'absorption sont tracés à l'aide d'un appareil enregistreur double faisceau à monochromateur prisme Jouan R 185.

Un jeu de cuves en quartz de 0,1 - 0,2 - 0,5 et 1 cm d'épaisseur a été utilisé.

## 5 - ANALYSE NUMERIQUE

Les calculs ont été effectués au Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE sur ordinateur CII 10 070 en langage Algol.

# 6 - ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les diagrammes de poudre sont établis par la méthode DEBYE-SCHERRER. La chambre utilisée est une chambre à focalisation Nonius montée sur un générateur Siemens Krystalloflex IV.

(1) J.C. BAVAY, Thèse, Lille, 1972.

(2) J. PERICHON, S. PALOUS, R. BUVET, Bull. Soc. Chim., 1963, 985.

(3) D.J. RYABCHIKOV, J. Appl. Chem. (URSS), 1944, 17, 326.

(4) R. COLTON, R.H. FARTHING, Aust. J. Chem., 1968, 21, 589.

(5) L. MEITES, Op. Cit., p. 523.

(6) I.M. KOLTHOFF, N. TANAKA, Anal. Chem., 1954, 26, 632.

# ANNEXE

#### DETERMINATION DU NOMBRE D'ESPECES ABSORBANTES

L'étude par spectrophotométrie de systèmes chimiques pour lesquels plusieurs constituants coexistent en solution a pris un nouvel essor dans les années soixante grâce à l'utilisation des ordinateurs. En effet, dans le cas de systèmes complexes, la détermination du nombre d'espèces absorbantes est loin d'être évidente, même par une méthode graphique (1).

#### - Mise en équation

Le calcul du nombre d'espèces devient possible dès que l'on fait l'hypothèse que *la loi de BEER est vérifiée pour tous les composants pris indépendamment*. Pour un système à plusieurs constituants, on peut écrire :

$$a_{\lambda} = \sum_{k=1}^{S} \varepsilon_{\lambda k} \cdot C_{k}$$
 [1]

 $\begin{array}{l} a_\lambda & : \mbox{ valeur de l'absorption à la longueur d'onde } \lambda \\ {}^{\varepsilon}{}_{\lambda\,k} & : \mbox{ coefficient d'extinction du constituant k à la longueur d'onde } \lambda \\ C_k & : \mbox{ concentration du k}^e \mbox{ constituant } \end{array}$ 

s : nombre total de constituants

Si on réalise n expériences au cours desquelles les concentrations des diverses espèces du système varient (ceci peut se réaliser, par exemple, en changeant la concentration du ligand ou le pH), l'équation 1 devient :

$$a_{\lambda j} = \sum_{k=1}^{S} \varepsilon_{\lambda k} \cdot C_{kj}$$
 [2]

 $a_{\lambda j}$ : valeur de l'absorption à la longueur d'onde  $\lambda$  pour la j<sup>ième</sup> expérience  $C_{kj}$ : concentration du constituant k dans la j<sup>ième</sup> expérience.

L'équation 2 définit un produit de matrices qui peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}$$

dans lequel A, B, C sont des matrices de dimensions respectives  $p \ge n$ ,  $p \ge n$ ,  $p \ge n$ .

p est le nombre de longueurs d'ondes différentes auxquelles on a choisi de faire des mesures.

Puisque le rang de A est égal au rang de B ou de C et puisque le rang de B et celui de C ne peuvent être plus grands que s, le rang de A ne peut être plus grand que s. Pourvu que p et n soient supérieurs ou égaux à s, le rang de C sera en fait toujours égal à s tandis que celui de B ne sera inférieur à cette valeur que si (2) :

- un ou plusieurs constituants ont un coefficient d'extinction nul à toutes les longueurs d'ondes

- le spectre de un ou plusieurs composants peut s'emprimer à l'aide d'une combinaison linéaire de celui des autres.

Ces deux cas constituent pratiquement les seules limitations raisonnables de la méthode. En général, le rang de A sera égal au nombre de constituants du système (2, 3). La détermination du nombre d'espèces absorbantes se ramène donc au problème classique du calcul du rang d'une matrice.

#### - détermination du rang

Les éléments d'une matrice d'absorption sont des mesures expérimentales. Par conséquent, ils sont entâchés d'erreurs dont il faut tenir compte pour le calcul du rang, quelle que soit la méthode utilisée. Le choix de celleci est conditionné par la définition d'un critère statistique tenant compte des erreurs de manière satisfaisante.

Les premières solutions apportées à ce difficile problème (2, 4,5) n'ont qu'un intérêt documentaire car les méthodes employées nécessitent des calculs très laborieux.

Plus récemment ont été publiées des méthodes moins difficiles à mettre en oeuvre. KATAKIS (6) calcule le rang par le procédé d'élimination de GAUSS et introduit un nouvel algorithme tenant compte de la propagation des erreurs. Un autre moyen d'obtenir le rang consiste à former la matrice carrée symétrique égale au produit de A par sa transposée <sup>t</sup>A.

 $D = A \cdot A$ 

et à examiner les valeurs propres et les vecteurs propres (7, 8, 9, 10). Le procédé de HUGUS et EL-AWADY qui déterminent le rang de A en recherchant par la méthode de JACOBI les valeurs propres de D a été utilisé (11), mais beaucoup moins que celui développé par WALLACE et KATZ (cf par exemple les références 12 et 13). En conséquence, nous avons adopté ce dernier.

- 164 -

## - principe de la méthode de WALLACE et KATZ (14).

WALLACE et KATZ associent à la matrice des absorptions A une matrice T dont les éléments  $t_{ij}$  sont les erreurs estimées sur les éléments  $a_{ij}$ de A. Par une suite d'opérations élémentaires, A est réduite en une matrice équivalente ne contenant que des zéros au dessous de la diagonale principale. Dans le même temps, T est transformée à l'aide d'une équation de propagation des erreurs. Le nombre de lignes non nulles de A fournit le rang de cette matrice. Les éléments de la matrice réduite situés sur ou au-dessus de la diagonale sont considérés comme nuls après comparaison à l'aide d'un critère statistique avec les éléments correspondants de la matrice T transformée.

Afin de minimiser la vitesse de propagation des erreurs, on commence par placer le plus grand élement en valeur absolue en position 11 dans les matrices A et T à l'aide d'une permutation de lignes et de colonnes. La nouvelle matrice A est alors transformée en A' en réalisant sur tous les éléments sauf ceux de la première ligne, l'opération :

$$a'_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{i1}}{a_{11}} a_{1j}$$

De même, on obtient T' par l'opération :

$$\mathbf{t'}_{ij} = \left[ \mathbf{t}_{ij}^{2} + \mathbf{t}_{1j}^{2} (\frac{\dot{a}_{i1}}{a_{11}})^{2} + \mathbf{t}_{i1}^{2} (\frac{\dot{a}_{ij}}{a_{11}})^{2} + \mathbf{t}_{11}^{2} (\frac{\dot{a}_{i1}}{a_{11}})^{2} \right]^{1/2}$$

Les sous-matrices formées en abandonnant la première ligne et la première colonne de A' et T' subissent ensuite le même traitement. Ce processus est poursuivi jusqu'à ce que tous les éléments de la matrice A transformée situés au-dessous de la diagonale principale soient nuls.

Le critère le plus communément utilisé (12) est qu'un élément de la diagonale principale de la matrice A réduite est différent de zéro si sa valeur absolue est supérieure ou égale à trois fois celle de l'élément correspondant de la matrice T réduite. Le nombre de lignes de la matrice A réduite statistiquement différentes de zéro fournit le rang de A.

## - influence des erreurs expérimentales

Les éléments t sont les erreurs estimées sur les valeurs expéij rimentales a<sub>ij</sub>. Nous avons envisagé deux matrices d'erreurs différentes pour nos calculs :

- la première notée ME 1 est constituée en considérant que l'erreur sur les mesures est constante quelle que soit la valeur mesurée (14).

- la seconde notée ME 2 possède au contraire des éléments t<sub>ij</sub> fonction de l'erreur photométrique  $\Delta T$  (T transmission) et de a<sub>ij</sub> (12)

$$t_{ij} = 0,43429.\Delta T$$
 . antilog a ii

 $t_{ii} = E$ 

Le rang de A est dans le premier cas, une fonction de E et, dans le second, de  $\Delta T$ . Les divers tableaux de résultats indiquent donc pour chaque matrice d'erreur, le rang R en fonction de E (E variant de 0,001 à 0,020) et de  $\Delta T$ ( $\Delta T$  variant de 0,002 à 0,040). Le nombre d'espèces absorbantes est déduit de ces calculs en adoptant pour E et  $\Delta T$  les valeurs les plus raisonnables (0,003 à 0,006). Le programme de calcul en langage ALGOL a été testé pour plusieurs systèmes et en particulier pour des solutions de rouge de méthyle à différents pH (14).

- (1) J.S. COLEMAN, L.P. VARGA, S.H. MASTIN, Inorg. Chem., 1970, 9, 1015.
- (2) R.M. WALLACE, J. Phys. Chem., 1960, 64, 899.
- (3) J.C. STERNBERG, H.S. STILLO, R.H. SCHWENDEMAN, Anal. Chem., 1960, 32, 84.
- (4) S. AINSWORTH, J. Phys. Chem., 1961, 65, 1968;

Ibid., 1963, 67, 1613.

- (5) G. WEBER, Nature, 1961, 190, 27.
- (6) D. KATAKIS, Anal. Chem., 1965, 37, 876.
- (7) J.L. SIMMONDS, J. Opt. Soc. Amer., 1963, 53, 968.
- (8) G. WERNIMONT, Anal. Chem., 1967, 39, 554.
- (9) J.J. KANKARE, Ibid., 1970, 42, 1322.
- (10) Z.Z. HUGUS, A.A. EL-AWADY, J. Phys. Chem., 1971, 75, 2954.
- (11) M.J. SCHWING-WEILL, Bull. Soc. Chim., 1973, 823.
- (12) L.P. VARGA, F.C. VEATCH, Anal. Chem., 1967, 39, 1101.
- (13) W.D. WAKLEY, L.P. VARGA, Ibid., 1972, 44, 169.
- (14) R.M. WALLACE, S.M. KATZ, J. Phys. Chem., 1964, 68, 3890.