

THÈSE

Présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ALGER

En vue de l'obtention du grade

de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

MENTION CHIMIE MINERALE

Par

Saliha SI LARBI — KRIM

Les isopolyanions du niobium V : Comportement de nouveaux niobates
de tetramethylammonium et de tetraethylammonium en solution aqueuse

Soutenu le 25 Avril 1975 devant la commission d'examen

M.M.	A. TAZAIRT	Président
	A. MESLI) Examineurs
	M. ABROUK	
	B. SPINNER	Rapporteur

LISTE DES ENSEIGNANTS ALGERIENS A LA FACULTE
DES SCIENCES D'ALGER.
ANNEE UNIVERSITAIRE 1974-1975.

RECTEUR : R. TOURI
DOYEN : D. ALLAB
VICE-DOYEN : A. DAHEL

Professeurs :

ALLAB	Physique
BELHANAFI	Biologie
BOUNAGA	Biologie
OUAHES	Chimie
TAZAIRT	Chimie

Maîtres de Conférences :

ABROUK	Chimie
ALLAB	Physique
AMOKRANE	Physique
ACHOUR	Chimie
BENDAOU	Physique
BENHASSINE	Chimie
BENZAGHOU	Mathématiques
BOUDJELKHA	Mathématiques
DJEDDOUR	Mathématiques
HADJ-SLIMANE	Physique
KERMICHE	Chimie
LADJOUZI	Physique
MEKLATI B.	Chimie
MEKLATI M.	Chimie
SANSAL	Physique
ZITOUNI	Mathématiques.

d

Monsieur Bernard SPINNER

Professeur à la Faculté des Sciences d'Alger

*en témoignage de ma
profonde reconnaissance*

mon mari

à mon fils

*à mes parents et beaux-parents
à mes neveux et nièces*

*en témoignage de ma
profonde affection*

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale du Département de Chimie de la Faculté des Sciences d'Alger, sous la direction de :

Monsieur Bernard SPINNEF

Qu'il trouve ici, l'expression de ma très profonde et sincère gratitude pour avoir suivi de très près ce travail.

Que Monsieur le Professeur A. TAZAIFT, de la Faculté des Sciences d'Alger, trouve l'expression de mes plus vifs remerciements de l'honneur qu'il me fait d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Monsieur A. MESLI, Maître de Conférences et Directeur de l'Institut de Chimie d'Oran, me fait l'honneur de venir à Alger, pour juger ce travail. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur M. ABFOUK, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Alger, qui a bien voulu examiner ce travail.

Je réitère mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. TAZAIFT et ses collaborateurs pour la contribution qu'ils ont bien voulu apporter à ce travail en mettant à ma disposition tous leurs appareils de laboratoire.

Mes sincères remerciements vont également à tous mes collègues, notamment ceux du laboratoire, qui m'ont aidée tout au long de ce travail, par leur sympathie et leurs encouragements.

Je remercie enfin, tout le personnel technique du Département de Chimie, en particulier : Mlle F. Z. AHMED-BIoud, MM. AMOUCHIS, TRAIFI, O. LIFI, TELMOUNE pour leur collaboration et leur amabilité à mon égard.

S O M M A I R E .

INTRODUCTION GENERALE	1
BIBLIOGRAPHIE	5
CHAPITRE I : EXPOSE DES METHODES UTILISEES.	
1. Méthode de la surface potentiométrique	7
a) Principe de la méthode	7
b) Applications	9
2. Détermination des constantes de stabilité	11
3. Recherche de nouvelles espèces ioniques par spectrophotométrie ultra-violette	17
BIBLIOGRAPHIE	19
CHAPITRE II : SYNTHESSES ET ANALYSES DE NOUVEAUX SELS DU NIOBIUM V : LES NIOBATES DE TETRA- METHYLAMMONIUM ET DE TETRAETHYL- AMMONIUM.	
1. Préparations et analyses	21
2. Diffraction des rayons X	22
3. Spectres infra-rouges	22
BIBLIOGRAPHIE	26
COMPLEMENTS SUR LES ANALYSES DES DEUX NIOBATES DE TETRAMETHYLAMMONIUM ET DE TETRAETHYLAMMONIUM.	
1. Compléments sur les dosages du niobium et de l'azote dans les cations tétraméthyl(-éthyl) ammonium	28
a) Dosage du niobium	28
b) Dosage de l'azote dans les cations tétra- méthyl(-éthyl)ammonium	28
c) Formules des niobates	30

2. Compléments sur l'analyse thermique	31
3. Compléments sur les spectres infra-rouges des deux niobates	33
4. Compléments sur les clichés de diffraction des rayons X	35

CHAPITRE III : DOMAINES D'EXISTENCE DE NOUVEAUX ISO-
POLYANIONS DU NIOBIUM V EN SOLUTION
AQUEUSE.

INTRODUCTION	37
--------------------	----

LES ISOPOLYANIONS DE CONDENSATION 6 ET 12.

1. Addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium ...	40
1-1. Courbes potentiométriques	40
1-2. Interprétation : abscisses $0 < x < 0,16$	42
1-3. Interprétation : abscisses $x > 0,16$	44
2. Addition de base à la solution de niobate de tétraéthylammonium	50
3. Acidification des solutions de niobates de tétraméthyl(-éthyl)ammonium	50

EQUILIBRE ENTRE LES ISOPOLYANIONS DE CONDENSATION 6 ET 4.

1. Partie expérimentale	54
2. Solutions de $\text{pH} < 12,83$	55
3. Solutions de $\text{pH} > 12,83$	53

BIBLIOGRAPHIE	64
---------------------	----

CONCLUSION GENERALE	65
---------------------------	----

INTRODUCTION GENERALE.

Les isopolyanions des éléments de transition de la V^{ème} et de la VI^{ème} colonne du tableau périodique présentent d'une part des analogies, d'autre part des différences :

-pour tous, les degrés de condensation augmentent avec l'acidité ; ceux du vanadium sont égaux à 1, 2, 4, et 10, ceux du niobium récemment mis en évidence à 1, 4, 6 et 12, ceux du molybdène à 1, 4, 7, 8 et 36, et enfin ceux du tungstène à 1, 4, 6, 8 et 12.

Du point de vue structural, tous ces ions sont formés d'octaèdres liés entre eux par au moins deux arêtes.

-les degrés de condensation de ces isopolyanions ne sont pas les mêmes au delà des tétramères : cette différence est due à la variation de la charge des atomes métalliques (+5 pour le vanadium et le niobium ; +6 pour le molybdène et le tungstène) et à la différence de leurs rayons ioniques. (L'ordre croissant des rayons ioniques est le suivant : Vanadium V, Molybdène VI, Tungstène VI, Niobium V, Tantale V).

Les relations structurales entre ces isopolyanions dues aux raisons sus-citées ont été étudiées au laboratoire.(1).

Les nouvelles condensations du molybdène et du tungstène en particulier des ions $(Mo_6O_{19})^{2-}$, $(W_{10}O_{32})^{4-}$, $(W_6O_{19})^{2-}$, $(Mo_{36}O_{112})^{8-}$ ont été récemment mis en évidence par GLEMSER et collaborateurs (2), FUCHS et collaborateurs (3) à partir des sels dont les cations ne sont plus minéraux, (alcalins, alcalinoterreux, . . .) mais des cations organiques (tétraalkylammonium).

La plupart de ces synthèses sont obtenues soit par double décomposition, soit à partir de l'ester métallique.

Ces auteurs avaient conclu que dans le cas du niobium, des espèces bien définies n'avaient pu être isolées.

Les mêmes condensations du molybdène et du tungstène ont

été mises en évidence en solution par SOUCHAY et collaborateurs (4) lors de l'acidification des sels alcalins, mais en présence d'un nouveau sel de fond, en particulier de chlorure ou de bromure de tétraalkylammonium.

L'ensemble de ces travaux nous a incités à rechercher les nouveaux isopolyanions du niobium qui semblent être négligés par ces auteurs, et ce, par deux voies différentes :

- la synthèse de nouveaux sels du niobium V,
- l'étude en solution de ces niobates en présence ou non de sel de fond.

Aussi, ce mémoire comprend 3 chapitres :

Le chapitre I est réservé à l'exposé des méthodes utilisées : méthode de la surface potentiométrique, des fonctions de Z et n utilisées pour calculer les constantes d'équilibre, nouvelle méthode de détermination d'un équilibre et de sa constante par spectrophotométrie ultra-violette que nous avons mise au point au laboratoire.

Au chapitre II, nous présenterons les méthodes de synthèse et d'analyses ainsi que les mesures physiques effectuées sur deux nouveaux niobates :

- celui de tétraméthylammonium
- celui de tétraéthylammonium.

L'étude en solution de ces sels sera traitée au *chapitre III*. Nous étudierons de façon systématique l'ensemble du domaine de pH par potentiométrie et par spectrophotométrie ultra-violette.

Les chapitres II et III font l'objet de deux mémoires envoyés l'un aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, l'autre à la Revue de Chimie Minérale.

La concision exigée actuellement dans la rédaction de ces mémoires nous a obligés à présenter les *détails* d'expérience et d'analyses sous forme de notes rédigées à la suite des chapitres II et III.

CHAPITRE I

EXPOSE DES METHODES UTILISEES .

.SURFACE POTENTIOMETRIQUE

.CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE PAR
POTENTIOMETRIE

.RECHERCHE PAR SPECTROPHOTOMETRIE :
DE LA CONDENSATION
DE LA CHARGE
DE LA CONSTANCE DE FORMATION DE NOUVELLES
ESPECES IONIQUES.

1. METHODE DE LA SURFACE POTENTIOMETRIQUE.

Cette méthode a été mise au point par LEFEBVRE(1) après les travaux de BYE (2, 3, 4) et SOUCHAY (5).

Les ions H^+ ou OH^- d'un acide ou d'une base forte sont additionnés à des solutions renfermant le composé A , à étudier et le solvant E (H_2O). La composition initiale du mélange est définie par :

- V : volume de la solution ; nous avons toujours considéré des volumes de 50 ml,

- A_0 : concentration initiale de A .

Nous traçons donc les réseaux de courbes de ph^* en fonction de x , x représentant le nombre de moles d'acide fort ou de base forte par atome de niobium, additionné à la solution.

Pour chaque valeur, nous devons déterminer les concentrations des différentes particules en présence, et ceci, grâce à la méthode de la surface potentiométrique.

a)- Principe de la méthode :

Pour une température et un coefficient d'activité constants, les équilibres étant réversibles, nous appliquons la relation de GIBBS-DUHEM : $n_i \sum d\mu_i = 0$
 n représente le nombre de moles du constituant i , μ son potentiel chimique.

Si a est le nombre de moles d'un composé A , eV celui d'un solvant et sachant que :

$$pA = -\log A$$

et

$$d\mu_A = - \frac{RT}{0,43} dpA$$

* On désigne par ph le cologarithme de la concentration des ions H^+ en présence de sel de fond.

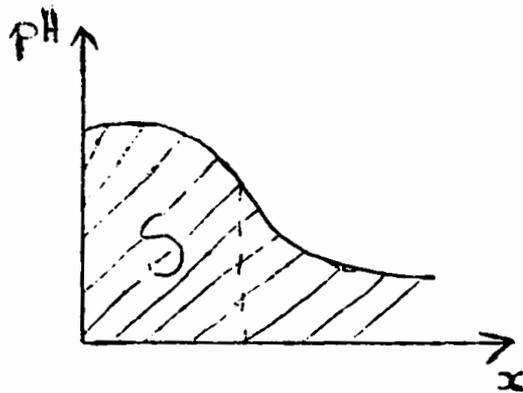
Nous avons :

$$adpA + xdpH - 0,43 eV d\log E = 0 \quad (1)$$

$x dpH$ est intégrable :

$$\int_0^x x \cdot dpH = [x \cdot pH]_0^x - \int_0^x pH \cdot dx$$

$\int_0^x pH \cdot dx$ représente l'aire délimitée par la courbe de titrage, les axes de coordonnées et la droite parallèle à l'axe des pH , relative à une abscisse x donnée.



S est appelée "surface potentiométrique" et nous posons :

$$\int_0^x pH \cdot dx = S$$

Après intégration, l'expression (1) devient :

$$S = a \log \frac{A_0}{A} + x \cdot pH - 0,43 eV \log \frac{E_0}{E} \quad (2)$$

Mais E se trouve toujours en excès, nous pouvons remplacer le rapport $\frac{E_0}{E}$ par le rapport des fractions molaires, à savoir $\frac{e}{e + N_x}$ et $\frac{e}{e + N_0}$ (N étant le nombre de particules

issues de A , aux abscisses 0 et x . Par un développement en série de $\log \frac{e}{e + N_0} = \log_1 \frac{1}{1 + \frac{N_0}{e}} \approx - \frac{N_0}{e}$

et $\text{Log} \frac{e}{e + N_x} \approx - \frac{N_x}{e}$ nous trouvons:

$$S = a \log \frac{f_0}{A} + x \cdot \text{pH} + 0,43 \frac{N_x - N_0}{c} \quad (3)$$

La variation de S en fonction de $\log c$ représente la différence δS , $N_0 - N_x$ des nombres de particules en solution entre les abscisses 0 et x.

$$\frac{\delta S}{\delta \log c} = \frac{N_0 - N_x}{c} \quad (4)$$

La relation (4) correspond à une série de titrages dans laquelle il faut faire varier le pH en fonction de x (nombre de moles d'acide ou de base par atome de niobium) pour diverses solutions du même sel mais de concentration variable.

Donc pour chacune des courbes tracées, nous calculons la surface potentiométrique relative à une abscisse x puis nous déduisons la variation de S en fonction de $\log c$.

La relation (4) introduite dans (3) permet de déterminer A , les autres coefficients étant alors connus.

b) Application:

Nous avons appliqué cette méthode aux isopolyanions du niobium.

L'addition de base forte (hydroxyde de tétraméthyl (éthyl) ammonium) à des ions dodécacondensés, est suivie par potentiométrie.

A partir du réseau de courbes potentiométriques, on peut tracer la variation de la surface potentiométrique en fonction de la concentration variable en niobium, et déterminer ΔN .

$S - x \cdot \text{pH}$, appelée aussi surface réduite, est égale dans notre cas à :

$$S_r = - \frac{1}{12} \log \frac{f_0}{A} + 0,43 \Delta N. \quad (5)$$

les rapports $\frac{f}{A_0}$ déterminés pour chaque valeur par cette relation ,
 représente la proportion des ions dodécacondensés en solution.
 Le nombre de particules présent est égal à $\frac{1}{12} \frac{A}{A_0}$.

n désigne le nombre de particules d'autres espèces dont la proportion est $1 - \frac{A}{A_0}$.

Le calcul de n s'effectue en retranchant le nombre de particules $Nb_{12} \left(\frac{1}{6} \frac{A}{A_0} \right)$ du nombre total N de particules en solution.

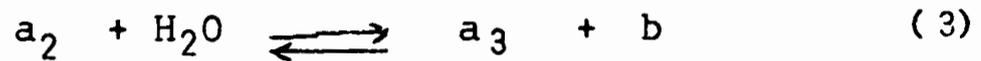
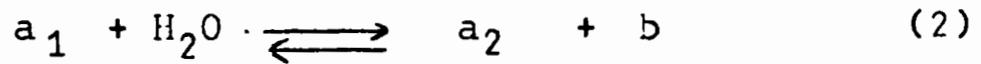
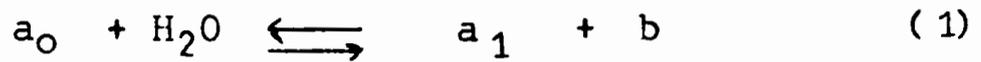
La condensation des nouvelles espèces est :

$$\gamma = \frac{1 - \frac{A}{A_0}}{n}$$

Si elle est constante au cours de l'addition de base, une seule espèce s'est formée ou est prédominante.

2. DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE :

Dans le cas des équilibres simultanés :



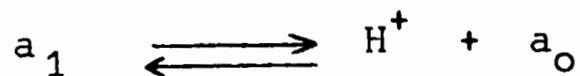
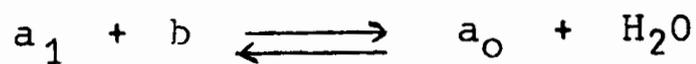
On peut écrire :

$$h_1 = \frac{|a_0|}{|a_1||b|}$$

$$h_2 = \frac{|a_1|}{|a_2||b|}$$

$$h_3 = \frac{|a_2|}{|a_3||b|}$$

En désignant les constantes de stabilité par k_i , d'après les deux équilibres suivants :



nous avons :

$$k_1 = \frac{|H^+||a_0|}{|a_1|} = \frac{10^{-14}|a_0|}{|a_1||b|}$$

et par conséquent :

$$k_1 = 10^{-14} h_1$$

$$k_2 = 10^{-14} h_2$$

$$k_3 = 10^{-14} h_3$$

Pour déterminer les valeurs des constantes de stabilité apparente, nous utiliserons les méthodes que J. BJERRUM (7) a mises au point après les travaux de N. BJERRUM. (8).

BJERRUM étudie la fonction \bar{n} qui n'est autre que la fonction Z mais appliquée dans notre cas à la molécule de condensation 6.

La fonction Z représente le nombre moyen d'atomes B liés à A au cours de la formation des composés de coordination (A : centre coordinateur, B : coordinats). Si B et A désignent les concentrations analytiques obtenues par dosage ou synthèse, a et b les concentrations réelles liées à la formation des complexes dans le mélange centre coordinateur-coordinats, alors,

$$Z = \frac{B - b}{A}$$

Appliquée dans notre cas au centre coordinateur Nb_2O_5 avec les coordinats OH^- , Z représente la charge moyenne par atome de niobium de tous les isopolyanions présents en solution.

Nous préférons quant au calcul de la fonction \bar{n} , pour suivre davantage l'expression, effectuer un changement d'origine.

En effet, nous additionnons à des solutions de niobate de tétraméthyl (-éthyl) ammonium de l'acide jusqu'à précipitation du niobium ou de la base (hydroxyde de tétraméthyl (-éthyl) ammonium).

A l'abscisse où sont uniquement présents les ions $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$, la fonction de formation définie ($\bar{n} = 6Z$) a donc la valeur correspondant à la charge de $6Nb$, soit $\bar{n} = 5$.

En additionnant x moles de OH^- à partir de cette abscisse, nous parcourons tout le domaine expérimenté. Nous considérerons la fonction de formation débutant à cette abscisse.

Sans hydrolyse des espèces niobiques, elle devrait atteindre la valeur 3 pour la formation des ions $Nb_6O_{19}^{8-}$. A représentant la concentration analytique du niobate hexacondensé, la fonction de formation sera :

$$\bar{n} = \frac{A(8-x) - b}{A} \quad \text{AVEC } -3 \leq x \leq 3$$

Si on pose :

$$h'_1 = h_3$$

$$H'_1 = h'_1$$

$$h'_2 = h_2$$

$$H'_2 = h'_2 \cdot h'_1$$

$$h'_3 = h_1$$

$$H'_3 = h'_3 \cdot h'_2 \cdot h'_1$$

alors :

$A = a_3(1 + h'_1 b + h'_1 h'_2 b^2 + h'_1 h'_2 h'_3 b^3)$ en tenant compte de la loi de la conservation de la matière du centre coordinateur "A" et du coordinat "B".

$$\bar{n} = \frac{b h'_1 + 2b^2 h'_1 h'_2 + 3b^3 h'_1 h'_2 h'_3}{1 + h'_1 b + b^2 h'_1 h'_2 + b^3 h'_1 h'_2 h'_3} = \frac{\sum_{i=1}^3 i H'_i b^i}{1 + \sum_{i=1}^3 H'_i b^i}$$

ADAMS (9) et WEGSCHEIDEP (10) démontrent que le rapport entre deux constantes successives peut être déterminé statistiquement : ainsi pour un composé "A" "B" où n croit de 1 à N, les N constantes d'équilibre successives sont proportionnelles à :

$$N, \frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-n+1}{n}, \frac{N-n}{n+1}, \dots, \frac{2}{N+1}, \frac{1}{N};$$

la tendance d'un atome du coordinat à se séparer est

proportionnelle à n , celle de capter un atome étant proportionnelle à $N - n$:

$$\frac{h'_n}{h'_{n+1}} = - \frac{(N-n+1)(n+1)}{n(N-n)}$$

Dans notre cas, y , représentant le facteur de proportionnalité et $N=3$, nous écrirons :

$$h'_1 = 3hy^2$$

$$h'_2 = h$$

$$h'_3 = \frac{h}{3y^2}$$

et la fonction de formation deviendra :

$$\bar{n} = \frac{3bhy^2 + 6b^2h^2y^2 + 3b^3h^3}{1 + 3bhy^2 + 3b^2h^2y^2 + b^3h^3}$$

Si nous appelons degré de formation α le rapport $\frac{\bar{n}}{N}$, nous remarquons que pour $\alpha = 0,5$, $\bar{n} = 1,5$ ($N=3$), la valeur du produit bh devient remarquable :

$$1,5(1 + 3bhy^2 + 3b^2h^2y^2 + b^3h^3) = 3bhy^2 + 6b^2h^2y^2 + 3b^2h^3$$

$$b^3h^3 + b^2h^2y^2 - bhy - yI = 0$$

équation vérifiée pour $bh = 1$.

La valeur de h pour la valeur correspondante au milieu de la courbe de formation ($\alpha = 0,5$) est égale à l'inverse de la concentration réelle du coordinat.

Si donc la valeur de y peut être calculée, nous aurons immédiatement les valeurs des constantes de formation ;

dérivons la fonction de formation par rapport à b :

$$\frac{d\bar{n}}{db} = \left(1 + \sum_{i=1}^{i=3} H_i' b^i \right) + \bar{n} \left(\sum_{i=1}^{i=3} i H_i' b^{i-1} \right) = \sum_{i=1}^{i=3} i^2 H_i' b^{i-1}$$

$$\frac{d\bar{n}}{db} (1 + H_1' b + H_2' b^2 + H_3' b^3) + \bar{n} (H_1' + 2H_2' b + 3H_3' b^2) =$$

$$H_1' + 4H_2' b + 9H_3' b^2$$

$$\frac{d\bar{n}}{db} = \frac{(1-\bar{n})H_1' + 2H_2' b(2-\bar{n}) + 3H_3' b^2(3-\bar{n})}{1 + bH_1' + b^2H_2' + b^3H_3'}$$

$$\frac{d\bar{n}}{d \ln b} = \frac{(1-\bar{n})(3y^2bh + 6(2-\bar{n})y^2b^2h^2 + 3(3-\bar{n})b^3h^3)}{1 + 3bhy^2 + 3b^2h^2y^2 + b^3h^3}$$

Pour $\alpha = 0,5$; $\bar{n} = N/2 = 1,5$; $bh = 1$; $\frac{d\bar{n}}{d \ln b}$ représente la

pente de la courbe correspondant à la fonction de formation de $\ln b$ au point où $\bar{n} = 1,5$.

En convertissant les logarithmes népériens en décimaux, la pente p_0 au point où $\bar{n}=1,5$ sera mesurée.

$$\left| \frac{d\bar{n}}{d \ln b} \right|_{\bar{n}=1,5} = p = - 0,4343 p_0$$

$$p = \left[\frac{3(1-\bar{n})y^2 + 6(2-\bar{n})y^2 + 3(3-\bar{n})}{1 + 3y^2 + 3y^2 + 1} \right]_{\bar{n}=1,5} = \frac{1,5y^2 + 4,5}{6y^2 + 2}$$

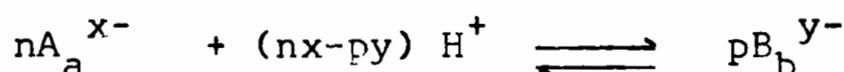
où, $y^2 = \frac{9 - 4p}{12p^3}$ valeur théorique.

Le tracé de la fonction \bar{n} , la mesure de p ($\bar{n}=1,5$) permettent donc de déterminer les constantes de formation des équilibres (1), (2), (3).

3. RECHERCHE DE NOUVELLES ESPÈCES IONIQUES PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLETTE.

Cette méthode a été mise au point au laboratoire et appliquée pour la première fois à la recherche d'isopolyanions peu condensés du niobium V.

Si un équilibre ionique a lieu entre deux espèces A et B de condensation a et b et de charges x et y suivant :



la constante de formation de l'espèce B est :

$$K = \frac{(C_B)^p}{(C_A)^n (H^+)^{nx-py}}$$

Si expérimentalement, le coefficient d'extinction molaire ϵ_A de l'espèce A caractérisée en solution par sa concentration C, sa condensation a et sa charge x connus, on peut écrire à tout instant de la réaction :

$$A = (\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B) l$$

$$C = aC_A + bC_B$$

$$A_0 = \epsilon_A C l$$

Des relations précédentes, il vient :

$$(aA - A_0) = (a\epsilon_B - b\epsilon_A) l C_B$$

$$(\epsilon_B l C - bA) = (a\epsilon_B - b\epsilon_A) l C_A$$

K est alors égal à :

$$K = \frac{(aA - A_0)^{p-1} l^{(n-p)}}{(a\epsilon_B - b\epsilon_A)^{p-n} (\epsilon_B lC - bA)^n (H^+)^{nx-ny}}$$

d'où

$$\epsilon_B lC - bA = \frac{(aA - A_0)^{p/n} l^{(1-p/n)}}{(a\epsilon_B - b\epsilon_A)^{p/n-1} (H^+)^{x-yp/n} K^{1/n}}$$

et

$$A = - \frac{(aA - A_0)^{p/n} l^{(1-p/n)}}{(a\epsilon_B - b\epsilon_A)^{p/n-1} (H^+)^{x-yp/n} K^{1/n} b} + \frac{\epsilon_B lC}{b}$$

Si on trace le graphe de la fonction :

$$A = f \frac{(aA - A_0)^{p/n}}{(H^+)^{x-yp/n}}$$

l'ordonnée à l'origine est : $\epsilon_B lC/b$ et la pente égale à $l^{1-p/n} (a\epsilon_B - b\epsilon_A)^{1-p/n} K^n b^{-1}$.

Si K est constant (c'est à dire que l'équilibre a bien lieu), cette fonction est une droite ; elle permet de déterminer ϵ_B par la mesure de l'ordonnée à l'origine et K par la mesure de la pente.

Le tracé de ces fonctions pour plusieurs longueurs d'onde permet de déterminer les valeurs correctes de K.

BIBLIOGRAPHIE.

1. J. LEFEBVRE Comptes rendus., t.241, 1955, p.1037.
2. J. BYE Ann. Chim., t.20, 1945, p.403.
3. J. BYE Bull. Soc. Chim. Fce., 1952, p.1075.
4. J. BYE Comptes rendus., 1954., p.238.
5. P. SOUCHAY Bull. Soc. Chim. Fce., 1949, p.122.
6. P. SOUCHAY et J. LEFEBVRE Equilibres et Féactivité des complexes en solution., Masson et C^{ie}, Paris, 1969.
7. J. B. BJERRUM Métal Ammine formation in aqueous solution, Copenhagen Kaase and son. 1957.
8. N. BJERRUM Studier over basiske Kroninforbindelser, Doctorat Thèse Copenhagen 1908.
9. E. Q. ADAMS Journal Américain Chem. Soc. t.38, 1916, p.1503.
10. R. WEGSCHEIDER Monatshefte Wien. t.16, 1895, p.153.
11. A. GOIFFON, P. GRANGER, C. BOCKEL et B. SPINNER Rev. Chim. Min., t.10, 1973, p.487.

CHAPITRE II.

SYNTHESES ET ANALYSES DE NOUVEAUX SELS DU NIOBIUM ^V :

LES NIBRATES DE TETRAMETHYLAMMONIUM

ET DE

TETRAETHYLAMMONIUM.

Les degrés de condensation 1, 4, 6 et 12 des isopoly-anions du niobium V ont été déterminés tant à partir des synthèses par voie aqueuse (sels de sodium (1), de potassium (2 et 3) et d'ammonium (4), que par des études en solution aqueuse (Potentiométrie (4; 6), ultracentrifugation (7) et spectroscopie Faman (8)). Une seule structure a été déterminée par diffraction X, il s'agit du niobate $K_7HNB_6O_{19} \cdot 12 H_2O$ de rapport F = 7/6 (9).

La substitution du cation alcalin par un cation volumineux (cation tétraalkylammonium, alkyl = méthyl, éthyl ..., trialkylammonium), a conduit dans le cas des isopolyanions du molybdène VI et tungstène VI, à des sels de degrés de condensation soit identiques mais d'acidités différentes de ceux des alcalins, soit à des nouveaux degrés de condensation (10 à 12).

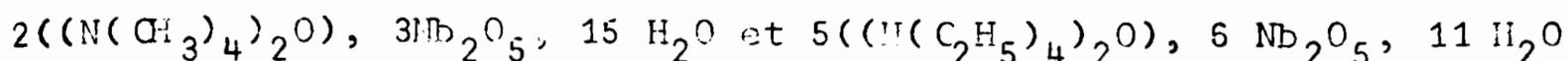
Dans le cas du niobium V, la substitution de OR dans les esters $Nb(OR)_5$, (F = C_2H_5 par exemple) a permis la synthèse de niobates de pyridine, d'hexaméthylènetétramine et de pipéridine (5) ces sels ne sont pas purs, car ils ne sont pas exempts de traces de solvants.

Nous avons préféré une nouvelle méthode de synthèse qui nous a conduit à deux niobates de rapports F différents suivant la nature du cation tétraméthyl (éthyl) ammonium.

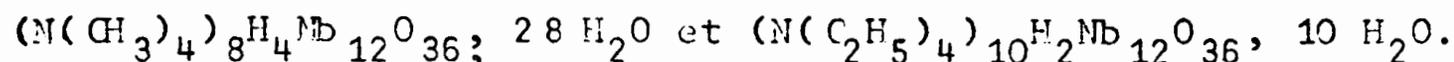
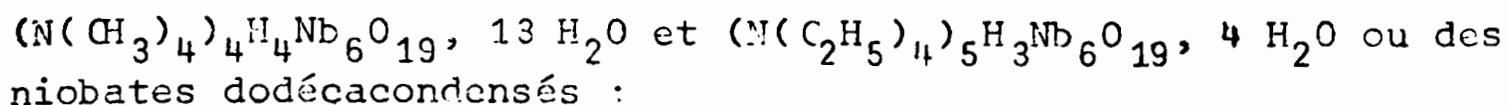
1. PREPARATION ET ANALYSES.

De l'hémipentoxyde de niobium V rendu préalablement réactif (contenant 80% d'eau) est solubilisé dans l'hydroxyde $N(CH_3)_4OH$ ou $N(C_2H_5)_4OH$ en solution à 10% dans des proportions voisines de deux moles de base par Nb_2O_5 ; un reflux durant 4 à 5 jours est nécessaire pour obtenir une solution limpide. Après évaporation au bain-marie, l'huile obtenue cristallise très lentement au dessiccateur en présence de H_2SO_4 sous forme d'une poudre microcristalline blanche; les traces de base sont éliminées par recristallisation dans le méthanol.

Leurs formules stoechiométriques :



peuvent être interprétées comme celles des niobates hexacondensés :



Les ions correspondants à ces deux types de condensation ont été mis en évidence en solution (3, 13, 14). Les condensations 6 et 12 sont donc possibles pour ces sels.

Leur analyse thermique (thermogravimétrie et analyse thermique différentielle) ne permet pas de caractériser des espèces stables obtenues par décomposition thermique : les pics d'ATD endothermiques (à 180° , 260° et 420°C) ne correspondent pas à des paliers nets de la courbe d'ATG. Le pic endothermique observé à 520°C est relatif à une recristallisation de Nb_2O_5 .

2. DIFFRACTION DES RAYONS X.

Ces niobates présentent des clichés de diffraction différents de ceux des niobates alcalins actuellement connus. Les valeurs des distances interréticulaires ont été reproduites dans le tableau 1, avec leurs intensités relatives.

3. SPECTRES INFRAROUGES.

Les spectres infrarouges réalisés sur Perkin-Elmer 577 sont reproduits sur la figure 1.

Les bandes (cm^{-1}) attribuées aux cations tétraméthyl et tétraéthyl ammonium sont respectivement :

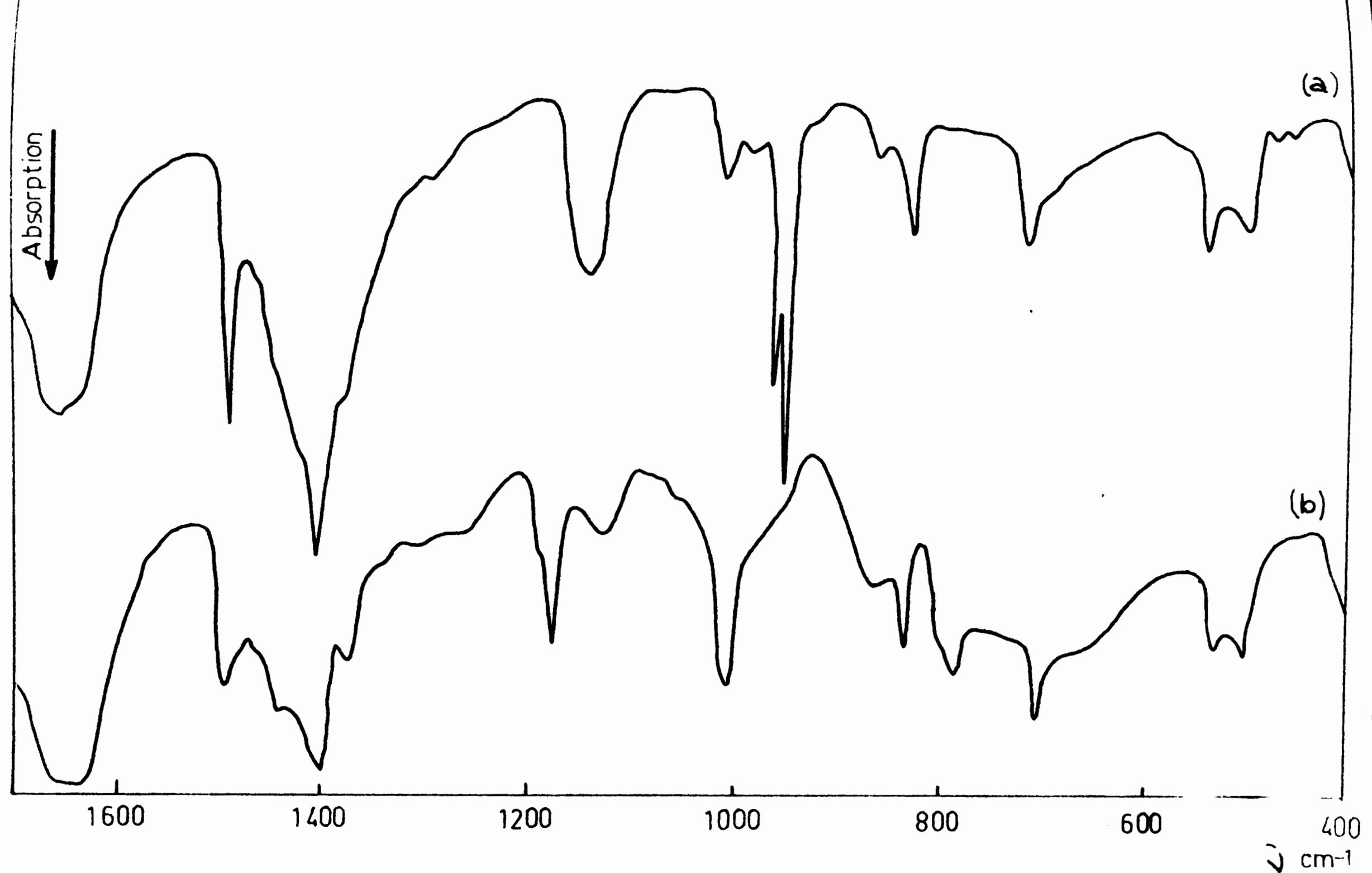


Figure 1 : Spectres infra-rouges des deux niobates de tétraméthylammonium (a) et de tétraéthylammonium (b)

3010 (F), 2960-2940 (bande large), 1490 (TF), 1406 (TF), 1400 (épaulement), 1290 (épaulement faible), 972 (épaulement), 957 (TF), 949 (TF), 920 (épaulement), 470 (faible) et 455 (épaulement) d'une part ; 2990 (F), 1490 (F) 1310 (épaulement), 1172 (TF), 785 (épaulement) d'autre part. Elles correspondent à celles fournies par la littérature (15).

Nous attribuons les bandes 3420 (large), 1660 (large), 1120 (large), 1008 (moyenne) du niobate de tétraméthylammonium, 3400 (large), 1650-1630 (large), 1125 (large) et 1002 (moyenne) du niobate de tétraéthyl ammonium aux vibrations νO_t-H , δH_2O , δO_p-H et δO_t-H .

Les bandes caractéristiques de la condensation 12 se trouvent dans les spectres de nos deux sels à des positions voisines de celles indiquées par MULLER (1) : 874 (F), 820 (F), 703 (TF), 545 (F), 505 (F) et 400 (moyenne).

En réalité, les spectres des hexaniobates et des dodécaniobates sont voisins et ne se différencient en général que par des bandes faiblement résolues.

Aussi, avons-nous tenu à confirmer les formules $(N(CH_3)_4)_8H_4Nb_{12}O_{36} \cdot 28 H_2O$ et $(N(C_2H_5)_4)_{10}H_2Nb_{12}O_{36} \cdot 10 H_2O$ par une étude en solution qui se révèle d'ailleurs très intéressante (16) : à cause de leur solubilité, il est possible d'atteindre des pH beaucoup plus acides qu'avec des niobates alcalins.

L'autre intérêt, tout aussi important, de la synthèse de ces deux sels est que ce sont les premiers niobates solubles à la fois dans l'eau et les principaux solvants non aqueux comme le méthanol, l'éthanol, le benzène, l'acétone, l'éther, le chloroforme et l'acétonitrile.

TABLEAU I.

Niobate de tétraméthyl ammonium			Niobate de tétraéthyl ammonium	
N°	Intensité	d Å	Intensité	d Å
1	F	12,43	TF	12,26
2	TF	12,0	TF	11,25
3	TF	9,88	TF	10,15
4	TF	9,81	F	9,50
5	f	8,33	F	8,92
6	tf	7,82	F	8,49
7	tf	7,75	F	8,03
8	f	7,62	F	7,89
9	f	7,36	F	7,88
10	tf	5,53	TF	7,25
11	tf	5,46	tf	7,24
12	tf	5,21	f	6,55
13	tf	4,14	f	6,18
14	tf	4,03	f	5,67
15	tf	4,00	m	5,36
16	f	3,91	tf	5,03
17	tf	3,84	tf	4,76
18	F	3,71	m	4,45
19	F	3,50	tf	4,37
20	f	3,47	m	4,22
21	f	3,33	f	4,12
22	f	3,18	f	4,03
23	f	3,08	F	3,96
24	f	3,05	m	3,91
25	f	3,03	TF	3,79

BIBLIOGRAPHIE,

1. M. MÜLLEE Rev. Chim. Miner., t. 7, 1970, p. 359.
2. J. E. GUERCHAIS et R. ROHMER Bull. Soc. Chim. Fce, t. 2, 1961, p. 317.
3. B. SPINNER Rev. Chim. Miner., t. 5, 1968, p. 839.
4. A. GOIFFON, R. GRANGER, C. BOCKEL et B. SPINNER
Rev. Chim. Miner., t. 10, 1973, p. 487.
4. J. E. GUERCHAIS et B. SPINNER Bull. Soc. Chim. Fce, t. 1, 1964, p. 57.
5. K. JAHR et J. FUCHS Angew. Chem., t. 11, 1963, p. 2472.
6. G. NEWMANN Acta Chem. Scand., t. 18, 1964, p. 278.
7. J. AVESTON, H. AVESTON et J. S. JOHSON Inorg. Chem., t. 3, 1964, p. 735.
8. A. GOIFFON et B. SPINNER Rev. Chim. Miner., t. 11, 1974, p. 272.
9. I. LINDQVIST Arkiv Kem., t. 5, 1952, p. 247.
10. J. FUCHS, I. KNÖPNORDEL et I. BRÜDGAN Z. Naturf., t. 29b, 1974, p. 473.
11. J. FUCHS Z. Naturf., t. 28b, 1973, p. 383.
12. J. FUCHS et K. H. JAHR Z. Naturf., t. 23b, 1968, p. 1380.
13. N. KHEDDAR et B. SPINNER Bull. Soc. Chim. Fce, t. 12, 1971, p. 4284.
14. N. KHEDDAR et B. SPINNER Rev. Chim. Miner., t. 8, 1971, p. 777.
15. P. G. GOTTGER et A. L. GEDDES Spectro. Chem. Acta, t. 21, 1965, p. 71.
16. S. SI LARBI et B. SPINNER Rev. Chim. Miner., 1975, à paraître.

**COMPLEMENTS SUR LES ANALYSES DES DEUX NIOBATES
DE TETRAMETHYLAMMONIUM ET DE TETRAETHYLAMMONIUM.**

1. COMPLEMENTS SUR LES DOSAGES DU NIOBIUM ET DE
L'AZOTE DANS LES CATIONS TETRAMETHYL (ETHYL)

AMMONIUM :

a) Dosage du niobium

Le niobium a été dosé par gravimétrie de Nb_2O_5 obtenu après calcination à $800^\circ C$ du produit pendant 24 heures.

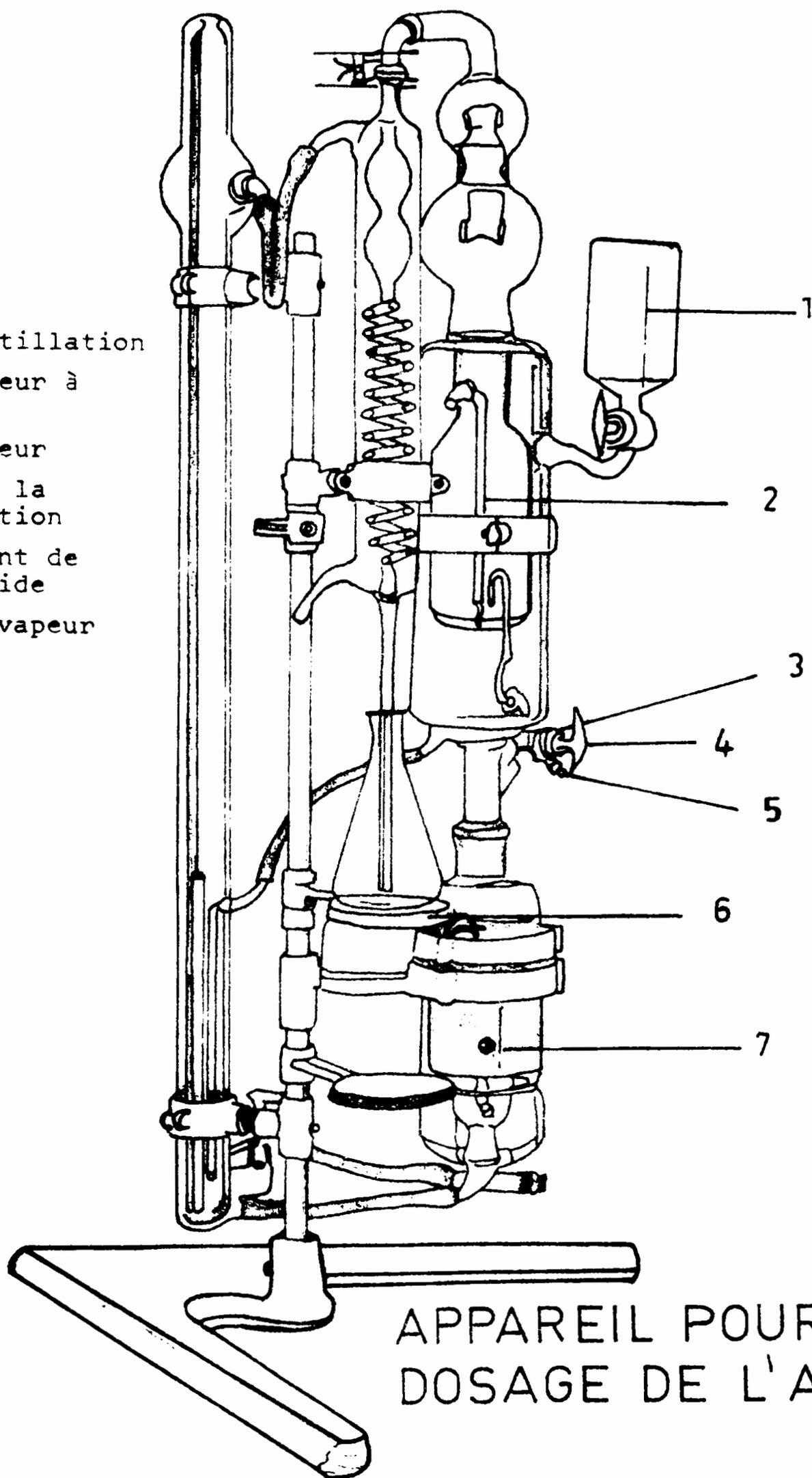
Niobate de	%exp. de Nb_2O_5		
Tétraméthyl ammonium	57,70	57,91	56,20
Tétraéthyl ammonium	50,38	50,17	50,60

b) Dosage de l'azote dans les cations de tétraméthyl
(ethyl) ammonium :

Nous avons utilisé l'appareil dont le schéma (fig.2) est représenté pour le dosage de l'azote selon la méthode KJELDAHL avec un générateur de vapeur électrique. Ce dosage ne s'effectue pas aussi rapidement que celui de l'azote de l'ammoniac. En effet, plusieurs distillations successives sont nécessaires pour obtenir des résultats exacts et reproductibles comme nous l'ont montré des dosages effectués sur des chlorures de tétraméthyl(-éthyl) ammonium.

Niobate de	%exp. de $N(CH_3)_4^+$ ou $N(C_2H_5)_4^+$		
Tétraméthyl ammonium	21,10	21,22	21,33
Tétraéthyl ammonium	40,70	40,56	40,21

Entonnoir
Ampoule de distillation
Robinet de vapeur à
trois voies
Robinet de vapeur
Prélèvement de la
vapeur et aération
Support pivotant de
l'ampoule d'acide
Générateur de vapeur



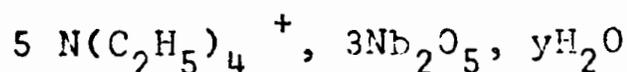
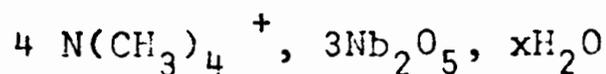
APPAREIL POUR LE
DOSAGE DE L'AZOTE

c) Formules des niobates:

Dans le tableau ci-après, nous avons indiqué les rapports molaires R du nombre de cations tétraméthyl (éthyl) ammonium par atome de niobium.

Niobate de	R					
Tétraméthyl ammonium	0,656	0,675	0,658	0,677	0,682	0,663
Tétraéthyl ammonium	0,828	0,813	0,832	0,813	0,829	0,821

Les niobates ont donc pour formules stoechiométriques



suivant les valeurs de R qui sont respectivement 0,666 et 0,833.

Par différence à 100 des pourcentages de niobium et de cation tétraméthyl (-éthyl) ammonium, nous avons déterminé les valeurs de x et y qui sont respectivement 17 et 8.

2.COMPLEMENTS SUR L'ANALYSE THERMIQUE :

La figure numéro 3 reproduit les courbes d'analyse thermique gravimétrique (A.T.G.) et d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) ainsi que celle de l'évolution de la température relative à la décomposition du niobate de tétraéthyl ammonium.

Le premier palier d'A.T.G., peu net à 180°C (pic d'A.T.D.) correspond à une perte de 4,5%. Il est relatif au départ probable de 8 molécules d'eau (en se référant à la formule stoechiométrique).

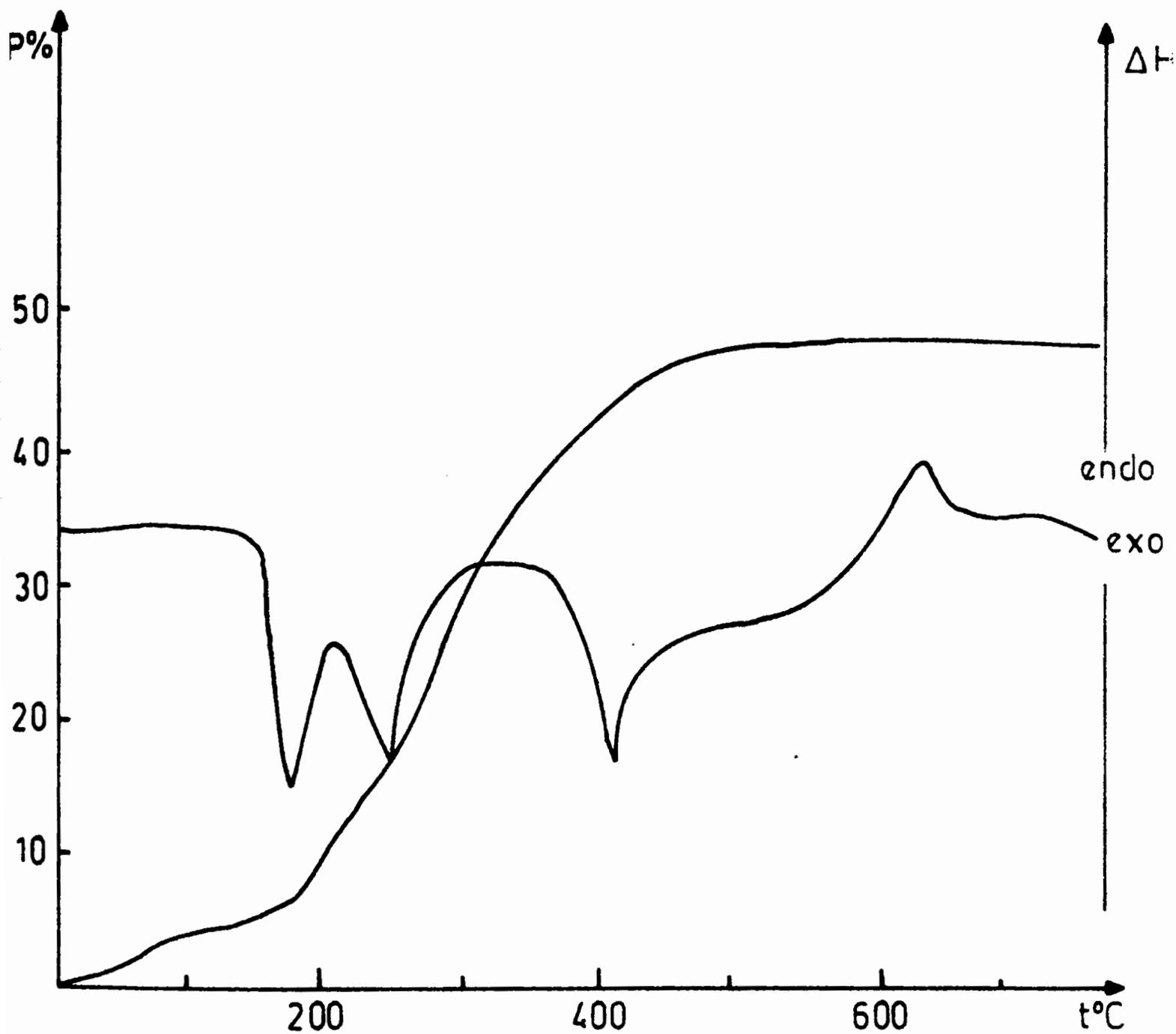
Les deuxième et troisième pics d'A.T.D. à 260°C et à 420°C ne correspondent pas à une espèce stable : pas de palier net d'A.T.G.

A partir de 500°C, le niobate s'est complètement transformé en Nb_2O_5 (palier horizontal d'A.T.G.)

A 620°C, le pic d'A.T.D. exothermique est relatif à un changement de structure de Nb_2O_5 en $Nb_2O_5 \gamma$.

Nous avons eu des difficultés pour obtenir des résultats reproductibles : ces niobates sont effectivement très hygroscopiques, notamment le niobate de tétraméthylammonium dont nous ne reproduisons pas les courbes, étant donnée l'importance de l'eau adsorbée.

Des précautions sont donc nécessaires (manipulation rapide du sel à l'air par exemple).



3 : Courbes d'analyse thermique gravimétrique et d'analyse thermique différentielle du niobate de tétraéthylammonium : $N(C_2H_5)_4 \cdot 10H_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 12CO_2 \cdot 10H_2O$

3. COMPLEMENTS SUR LES SPECTRES INFRA-ROUGES DES DEUX
NIOBATES.

Fréquences observées en cm^{-1} .

33

Niobate de		Attributions
tétraméthylammonium vcm^{-1}	tétraéthylammonium vcm^{-1}	
3420 (large)	3400-20 (large)	$\nu\text{O}_t\text{-H}$
3010 (F)		$\nu\text{O}_t\text{-H}$
2960-40 (large)	2990 (F)	$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$
1660-40 (large)	1650-30 (large)	$(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)^+$
1490 (TF)		1490 (F)
1406 (ep.)	1310 (ep.)	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1290 (ep. tf)		1172 (TF)
1120-1100 (large)	1125 (large)	$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$
1008 (m)		1002 (m)
957 (TF)	1002 (m)	$\delta\text{O}_p\text{-H}$
949 (TF)		920 (ep.)
920 (ep.)	870 (F)	$\delta\text{O}_t\text{-H}$
872 (F)		822 (F)
822 (F)	775 (ep.)	$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$
700 (TF)	700 (TF)	Nb_{12}
		Nb_{12}
		Nb_{12}
		$(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)^+$
		Nb_{12}

547 (F)	549 (F)	* Nb ₁₂
503 (F)	507 (F)	* Nb ₁₂
470 (ep.)		(N(CH ₃) ₄) ⁺
455 (ep.)		(N(CH ₃) ₄) ⁺
402 (F)	400 (F)	* Nb ₁₂

* Relatif aux deux sels.

4. COMPLEMENT SUR LES CLICHES DE DIFFRACTION DES RAYONS X :

Les clichés de poudre des solides ont été exécutés avec une chambre de GUINIER DE WOLF à quadruple focalisation de 114,6 mm de diamètre associée à un monochromateur courbe ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Nous les reproduisons ci dessous.

CHAPITRE III

DOMAINES D'EXISTENCE DE NOUVEAUX ISOPOLYANIONS DU NIOBIUM V
EN SOLUTION AQUEUSE.

INTRODUCTION.

Les condensations des isopolyanions du niobium V croissent avec l'acidification des solutions, comme dans le cas des ions du vanadium V, molybdène VI et tungstène VI. Toutefois, à la différence de ces ions, les valeurs de la condensation des ions du niobium n'ont pu être déterminées dans des solutions de pH acide, à cause de leur hétérogénéité : il se forme des niobates acides peu solubles.

Les diverses espèces ioniques présentes dans des solutions niobiques de concentration de 10^{-2} à 10^{-3} N ont des condensations égales à 1, 4, 6 et 12. Le tableau 1 résume la chimie de ces isopolyanions: ils figurent dans des cases à partir desquelles on peut déterminer leur domaine d'existence, le nombre de protons par atome de niobium nécessaire à leur formation à partir de l'espèce monomère ainsi que leur charge par atome de niobium. La proportion des ions $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$ n'est importante qu'en solution très diluée (10^{-4} N). Dans un même encadré ont été placés les ions simultanément présents, particularité des isopolyanions du niobium. L'existence d'espèces non stables (1) prouve que la polymérisation des ions hexacondensés en ions Nb_{12} peut s'effectuer par des intermédiaires plus ou moins protonés : $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{4-}$, $\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$ et $\text{H}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{10-}$. L'ensemble de ces espèces a été étudié à partir de la mise en solution des niobates alcalins en présence ou non de sel de fond (2 à 4).

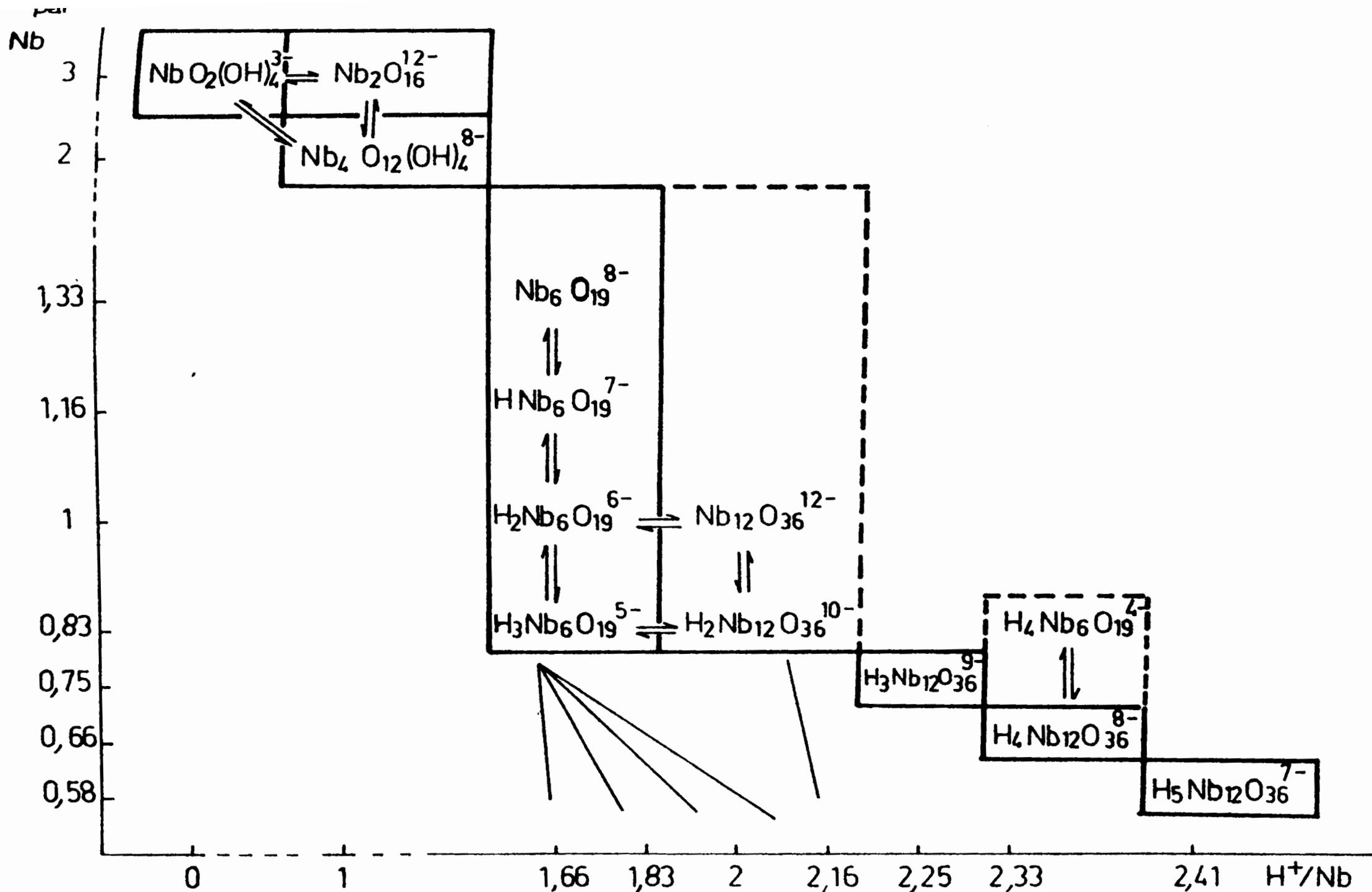


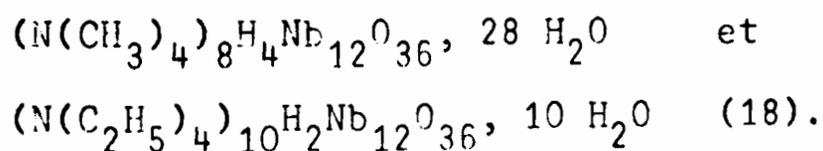
Tableau 1 : Domaines d'existence des isopolyanions du niobium V en fonction de la charge par atome de niobium et du nombre de protons par atome de niobium additionnés au monomère $NbO_2(OH)_4^{3-}$. Les domaines en pointillés sont métalliques.

Ces résultats ont permis de comprendre les mécanismes de l'édification structurale de ces isopolyanions (5), étude où l'existence du maximum d'espèces ioniques intermédiaires entre **les ions monomère** et très polymérisés est nécessaire.

Nous avons pensé que la substitution du cation alcalin par un cation plus volumineux tel que le cation tétraméthylammonium ou tétraéthylammonium conduirait à l'existence, soit de nouveaux isopolyanions, soit à de nouveaux équilibres entre les isopolyanions de condensation connue. Dans le cas du molybdène VI et du tungstène VI, de telles substitutions ont **permis** la mise en évidence de nouveaux ions tels que :

$$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}, \text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}, \text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-} \text{ et } \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}.$$

Dans ce but, nous avons récemment isolé deux nouveaux niobates de tétraméthyl (- éthyl) ammonium dont l'analyse chimique et une étude infra-rouge ont conduit à formuler :



Le premier but de ce travail est de vérifier si Les ions de ces sels sont bien dodécacondensés. Nous rechercherons ensuite l'ensemble des isopolyanions du niobium résultant de l'acidification ou de l'addition de base aux solutions de ces deux niobates. Nous discuterons enfin de l'influence de la substitution du cation et du sel de fond sur les équilibres des isopolyanions niobiques.

LES ISOPOLYANIONS DE CONDENSATION 7 ET 12.

Pour vérifier la condensation 12 de ces deux sels de tétraméthyl (-éthyl) ammonium en recherchant la condensation de leurs ions, il nous a semblé plus logique d'ajouter de la base aux solutions de ces sels, afin de voir diminuer le degré de condensation, en particulier vers 6, degré des solutions d'hexaniobates particulièrement bien connues.

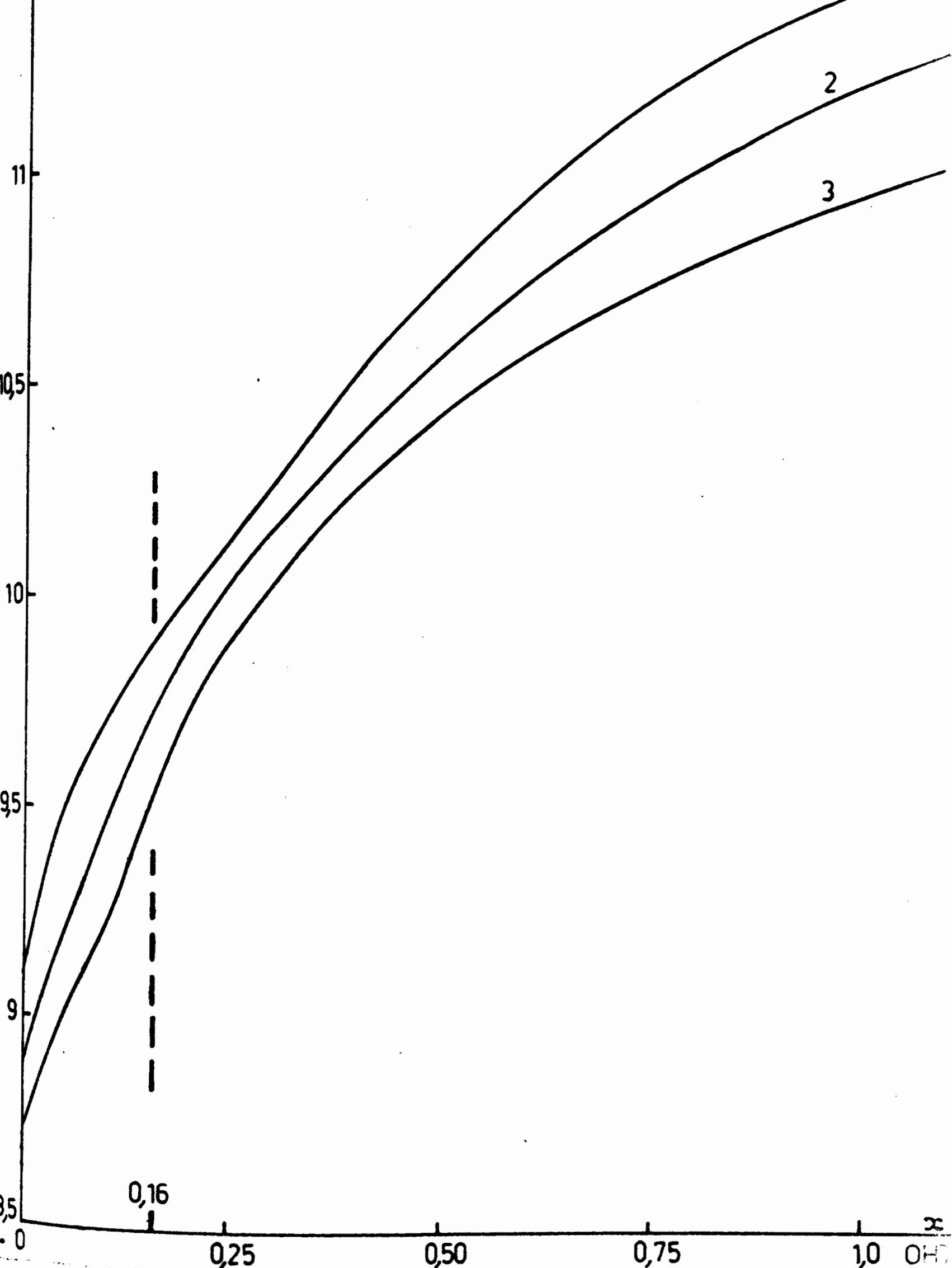
Nous présenterons les résultats déduits de mesures effectuées sur des solutions de niobate de tétraméthylammonium de rapport P (nombre de cation par atome de Nb) = 0,66, car leurs solutions sont plus acides que celles des niobates de tétraéthylammonium (R = 0,83). Ils seront comparés à ceux déduits des expériences sur le niobate de tétraéthylammonium.

1. Addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium .

1.1. *Courbes potentiométriques.*

Sur la figure 1, nous avons représenté le réseau de courbes potentiométriques relatif à l'addition de l'hydroxyde de tétraméthylammonium à des solutions de niobate de tétraméthylammonium de concentration N/150, N/300 et N/600 en niobium. L'attente de l'équilibre est obtenue après agitation des solutions durant 48 heures : le pH ne varie pas plus de 0,02 unités.

On voit que ces courbes jusqu'à l'abscisse 0,16 s'écartent entre elles, indice d'une variation de la condensation des ions présents en solution.



1 : Réseau de courbes potentiométriques obtenu par addition d'hydroxyde tétraméthylammonium au niobate de tétraméthylammonium de concentration N/150 (courbe 1), N/300 (Courbe 2), N/600 (courbe 3).

D'autre part, un point d'inflexion peu marqué pour les solutions concentrées, plus important si les solutions sont diluées, a lieu à l'abscisse 0,16. C'est l'indice de la formation d'une espèce stable en proportion importante à cette abscisse.

1.2. Interprétation (abscisses $0 < x < 0,16$)

La méthode de la surface potentiométrique mise au point par Lefebvre (9), Bye (10) et Souchay (11) nous permet de déterminer la variation de la condensation des ions présents entre les abscisses 0 et 0,16. Les mesures de la surface potentiométrique S, c'est à dire l'aire comprise entre la courbe de titrage, l'axe des ordonnées et la droite parallèle à cette dernière, mais à l'abscisse x, ou plus précisément de la surface réduite S_r définie par : $S_r = S - xph$ (*) nous permet de calculer les variations de ΔN (différence entre le nombre total de particules en solution à l'abscisse x et à l'origine), à l'aide des relations :

$$S_r = - a \log A/A_0 + 0,43 \Delta N \quad \text{et}$$

$$\Delta N = \int_0^x dph/d\log c \quad dx-$$

où A et A_0 représentent le nombre de moles du constituant de départ de condensation a aux abscisses x et $x = 0$.

Dans notre cas, les rapports expérimentaux $\Delta ph / \Delta \log c$ sont pratiquement indépendants de c et ne varient qu'avec l'abscisse. La mesure de l'aire comprise entre la courbe $-dph/d\log c = f(x)$ et l'axe des abscisses nous fournit les valeurs de ΔN qui sont reproduits dans le tableau 2.

(*) on désigne par ph le cologarithme de la concentration des H^+ en présence de sel de fond.

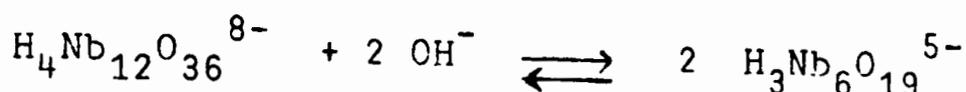
Tableau 2.

X	ΔN	S_r	$\frac{F}{F_0}$	$1 - \frac{F}{F}$	n	γ
0.0208	0.0178	0.0028	0.751	0.249	0.0385	6.46
0.0416	0.0322	0.0070	0.561	0.439	0.0687	6.39
0.0625	0.0478	0.0148	0.376	0.624	0.0998	6.25
0.083	0.0624	0.0216	0.262	0.738	0.1250	5.90
0.1041	0.0723	0.0368	0.153	0.847	0.1429	5.93
0.125	0.0806	0.0462	0.107	0.893	0.1550	5.76

Valeurs mesurées de S_r et de ΔN et calcul de la condensation γ des nouvelles espèces niobiques.

n représente le nombre de particules de l'espèce autre que celle de condensation a ; sa proportion est égale à : $1 - A/A_0$; leur condensation γ sera calculée en effectuant les rapports : $1 - A/A_0 / n$. Seul un calcul où $a = 12$ nous a conduit à un calcul de valeurs cohérentes de γ .

Entre les abscisses 0 et 0,16 l'addition de base conduit à l'équilibre :



Nous retrouvons à l'abscisse 0,16 l'espèce $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$ qui est la seule présente en solution : n tend en effet vers 0,166. (tableau 2).

Ce résultat était déjà celui constaté dans les solutions de niobate de potassium (addition en retour de KOH) (4, p.857). Toutefois, à concentration égale, ces ions se forment à un pH supérieur d'une unité dans le cas des solutions de tétraméthylammonium.

1.3. Interprétation (abscisse $x > 0,16$).

Dans ce domaine, le réseau se dilate progressivement ; aucun point d'inflexion n'est visible. Cette observation suggère la présence simultanée et non la formation successive des ions pouvant exister.

Ces ions sont tous hexacondensés. En effet, l'ensemble des points expérimentaux de la fonction Z se placent sur une même courbe (Z est le nombre moyen d'atomes B liés à A : $(B - b)/A$ (13, 14) ; dans notre cas, Z représente la charge moyenne par atome de Nb de tous les isopolyanions présents, B et b le nombre de coordinats OH^- additionnés à Nb_2O_5 , liés ou non.

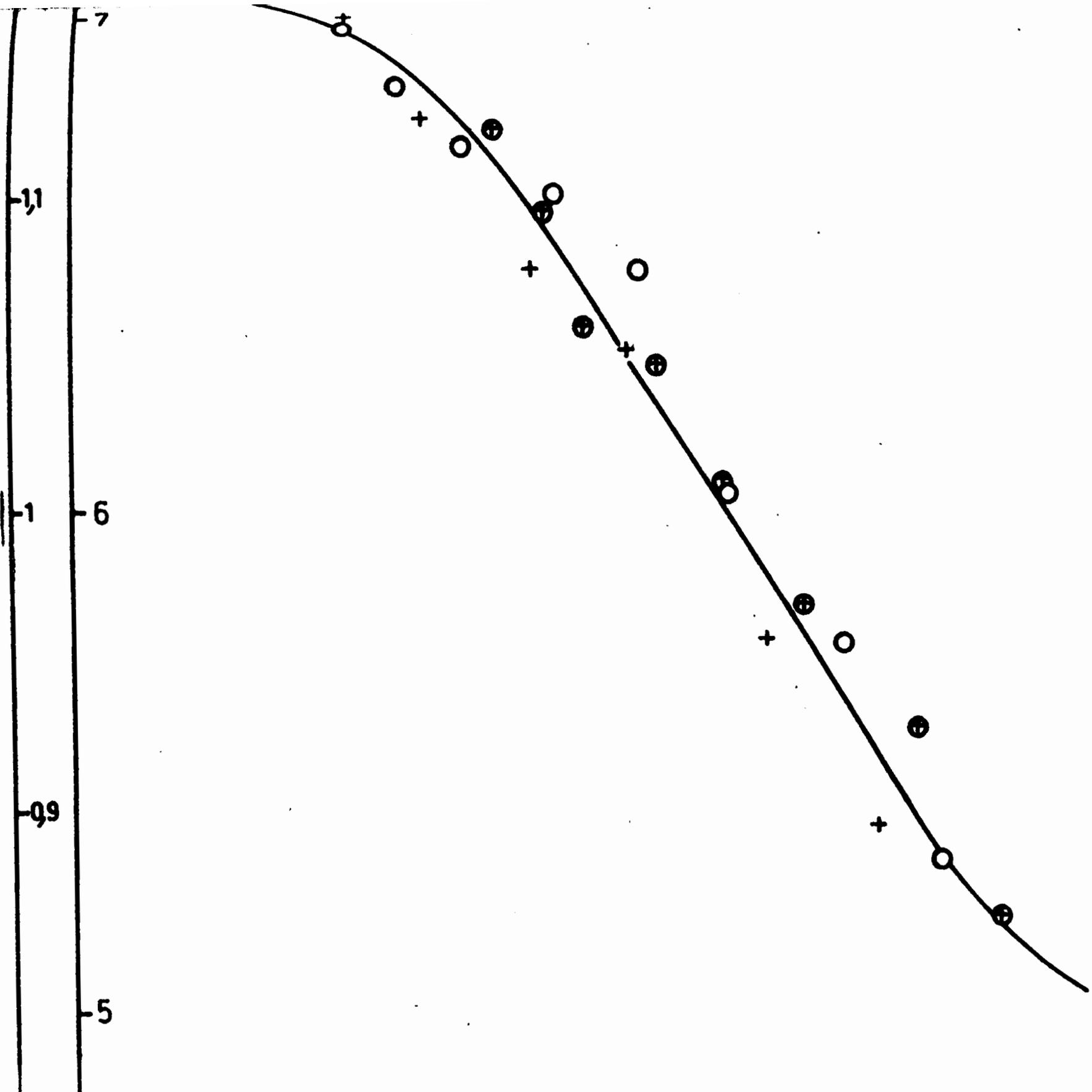
X	$C_{Nb} = 66 \cdot 10^{-4} N$		$C_{Nb} = 33 \cdot 10^{-4} N$		$C_{Nb} = 16.5 \cdot 10^{-4} N$	
	pH	Z	pH	Z	pH	Z
0.916	10.14	0.894	10.04	0.88	9.94	0.863
1	10.34	0.957	10.21	0.955	10.08	0.927
1.083	10.58	1.026	10.41	1.005	10.28	0.968
1.16	10.74	1.077	10.56	1.077	10.42	1.004
1.25	10.92	1.125	10.70	1.10	10.53	1.046
1.33	11.04	1.165	10.85	1.117	10.65	1.059
1.41	11.19	1.177	10.96	1.137	10.72	1.096
1.5	11.32	1.185	11.05	1.160	10.80	1.121

Valeurs de Z en fonction du pH à trois concentrations. Ces valeurs concordent avec les valeurs calculées de Z dans le cas de la condensation $\gamma = 6$.

	$C = 17.8 \cdot 10^{-4} N$		$C = 89 \cdot 10^{-4} N$		$C = 44.5 \cdot 10^{-4} N$		$C = 22.25 \cdot 10^{-4} N$	
X	pH	Z	pH	Z	pH	Z	pH	Z
0.833	9.66	0.830	9.47	0.829	9.26	0.828	9.13	0.826
0.813	9.62	0.810	9.42	0.810	9.20	0.809	9.04	0.808
0.793	9.58	0.790	9.37	0.790	9.16	0.789	8.94	0.789
0.773	9.53	0.771	9.30	0.770	9.08	0.770	8.88	0.769
0.753	9.48	0.751	9.24	0.751	9.00	0.750	8.78	0.750
0.733	9.40	0.731	9.15	0.731	8.91	0.731	8.70	0.730
0.713	9.30	0.711	9.06	0.711	8.84	0.711	8.61	0.711
0.693	9.22	0.692	8.96	0.691	8.70	0.691	8.48	0.691
0.673	9.11	0.672	8.86	0.672	8.54	0.672	8.36	0.671
0.653	8.97	0.652	8.67	0.652	8.40	0.652	8.16	0.652
0.633	8.80	0.632	8.48	0.632	8.30	0.632	7.97	0.632
0.613	8.56	0.612	8.20	0.612	7.95	0.612	7.68	0.612
0.593	7.80	0.582	7.68	0.582	7.42	0.582	7.16	0.582

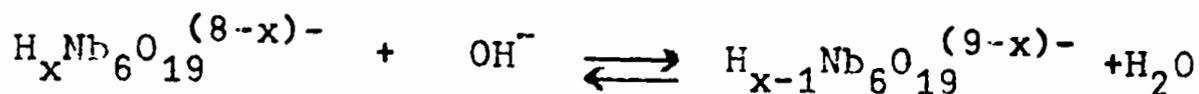
Valeurs de Z à quatre concentrations différentes pour le dodécaniobate $(N(C_2H_5)_4)_{10}H_2Nb_{12}O_{36} \cdot 10 H_2O$.

onctions Z et $\bar{n} = f(p(\text{OH}^-))$



Il s'agit des isopolyanions : $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$; $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$.
 qui se forment suivant les équilibres simultanés résumés

suivant :



Même à pH 11,5 , les ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ne sont pas formés quantitativement : la fonction Z n'atteint , en effet, pas la valeur 1,33 qui correspondrait à leur unique présence en solution.

Pour déterminer les constantes de stabilité apparente de ces ions, nous utilisons la méthode de J.BJERRUM (15) : la fonction de formation \bar{n} n'est autre que la fonction Z appliquée dans notre cas à des ions de condensation 6 ($\bar{n} = 6Z$). Cette fonction débutera à partir de $\bar{n} = 5$ ($Z = 0,83$) relatif à l'existence unique des ions $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$; La valeur de la pente $p_0 = 1,88$ déterminée pour $\bar{n} = 6,5$ nous a conduit à des valeurs des pk_i égales respectivement à : 10,29 ; 10,69 et 11,09 ($\pm 0,1$). Les courbes de la figure 3 représentent les proportions calculées, à partir des pk_i , des isopolyanions simultanément présents en solution entre les pH 9,9 et 13. Au-delà de pH 12 , ces proportions ne sont indiquées qu'en pointillés, car elles ne résultent que d'un calcul effectué à partir de mesures sur des solutions de pH inférieur à 11,5.

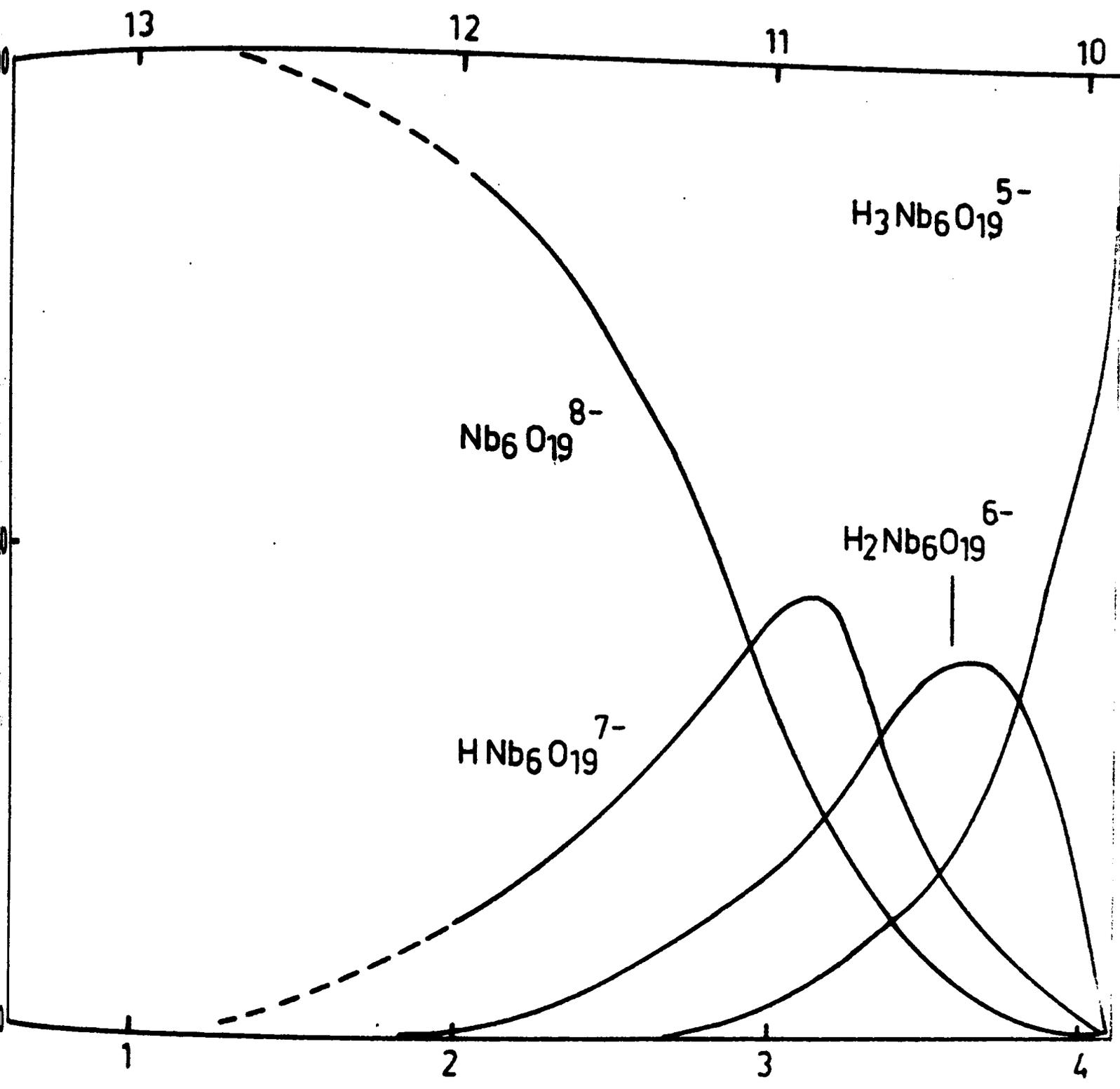
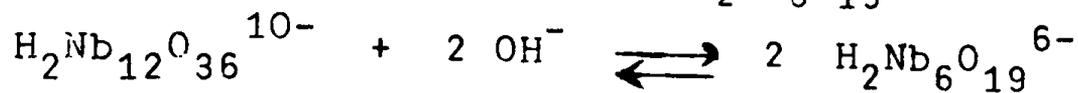


Figure 3 : Proportion des isopolyanions simultanément présents en solution $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$. ($x=0 ; 1 ; 2 ; 3$)

2. Addition de base à la solution de niobate de tétraéthylammonium.

L'utilisation de la méthode de la surface potentiométrique nous a permis par des calculs semblables aux précédents, de vérifier la formation des ions $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ suivant :



Les constantes de stabilité des ions $\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ sont : 10,56 et 10,4

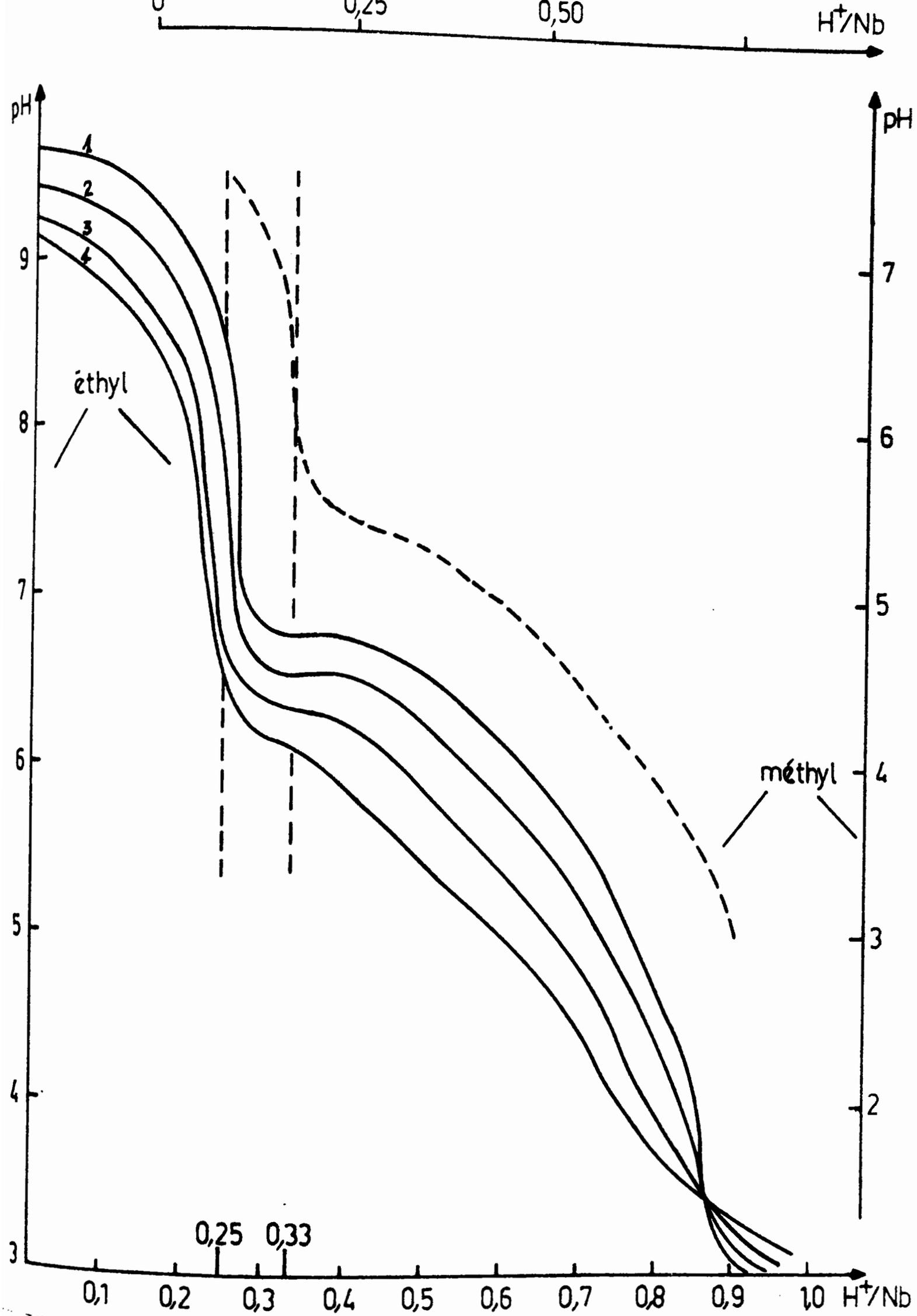
Le domaine où les isopolyanions hexacondensés coexistent est encore plus restreint que le précédent.

3. Acidification des solutions de niobates de tétraméthyl(-éthyl)ammonium.

A la différence des solutions de niobates alcalins, les solutions de ces sels atteignent rapidement l'équilibre après addition d'acide. De plus, les précautions très importantes exigées pour éviter la formation de louches (4, p.843) ne sont plus nécessaires : les solutions restent très limpides jusqu'à un pH de l'ordre de 5 à 6, domaine qui est atteint pour la première fois dans le cas des solutions niobiques.

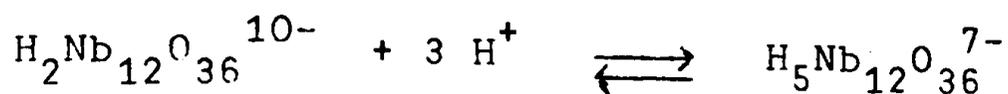
Sur la figure 4, nous avons représenté les courbes de neutralisation des 2 niobates, mais avec des axes de coordonnées différents : l'hémipentoxyde de niobium précipite après addition de 0,83 H^+/Nb pour le sel de tétraéthylammonium, de 0,66 H^+/Nb pour l'autre sel.

On remarque deux points d'inflexion dans chaque cas, l'un étant particulièrement net.



4 : Réseau de courbes potentiométriques obtenu par addition d'acide HCl à des solutions de tétraméthyl (-éthyl) ammonium de concentrations respectives : 178.10⁻⁴ N (courbe 1), 89.10⁻⁴ N (courbe 2), 44,5.10⁻⁴ N (courbe 3) et 22,25.10⁻⁴ N (courbe 4).

Dans le cas de la solution du sel de tétraéthylammonium, le point d'inflexion a lieu après addition de 0,25 H⁺/Nb ; le calcul de Z montre la formation des ions H₅Nb₁₂O₃₆⁷⁻ suivant l'équilibre :



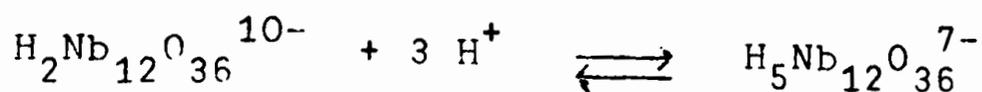
La diminution du pH après addition d'environ 0,3 à 0,33 H⁺/Nb est très faible; tout se passe comme si les solutions "se saturaient" en ions H₆Nb₁₂O₃₆⁶⁻ bien que les solutions restent limpides. Un tel phénomène avait été observé après addition de 0,75 H⁺/Nb à une solution de niobate de potassium de rapport R = 8/6 (4, p.844) (abscisse qui dans notre cas serait égale à 0,25).:le pH reste pratiquement constant jusqu'à la formation des ions H₅Nb₁₂O₃₆⁷⁻ qui, dès que leur formation est complète, précipitent.

Le louche léger formé après addition de 0,33 H⁺/Nb reste en suspension jusqu'à l'abscisse 0,66, au-delà duquel il s'épaissit pour finalement faire précipiter le pentoxyde de niobium à x = 0,83. On peut encore définir l'espèce ionique H₁₀Nb₁₂O₃₆²⁻ par sa charge par atome de niobium, mais sa condensation peut être égale à 12 ou à un multiple de 12.

Quant aux solutions de niobate de tétraméthylammonium, un point d'inflexion net pour x=0,16 précède celui de l'abscisse 0,33 moins net, mais à partir duquel un louche de plus en plus dense se forme.

A l'abscisse x = 0,16, se forment les ions H₆Nb₁₂O₃₆⁶⁻ alors qu'à x= 0,33 les ions H₈Nb₁₂O₃₆⁴⁻ ne sont plus solubles à un pH inférieur à 5.

Dans le cas de la solution du sel de tétraéthylammonium, le point d'inflexion a lieu après addition de 0,25 H⁺/Nb ; le calcul de Z montre la formation des ions H₅Nb₁₂O₃₆⁷⁻ suivant l'équilibre :



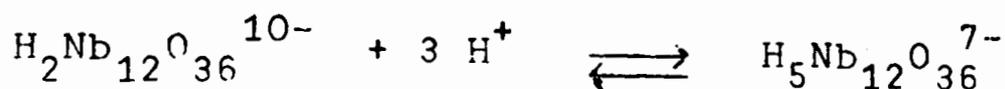
La diminution du pH après addition d'environ 0,3 à 0,33 H⁺/Nb est très faible; tout se passe comme si les solutions "se saturaient" en ions H₆Nb₁₂O₃₆⁶⁻ bien que les solutions restent limpides. Un tel phénomène avait été observé après addition de 0,75 H⁺/Nb à une solution de niobate de potassium de rapport R = 8/6 (4, p.844) (abscisse qui dans notre cas serait égale à 0,25): le pH reste pratiquement constant jusqu'à la formation des ions H₅Nb₁₂O₃₆⁷⁻ qui, dès que leur formation est complète précipitent.

Le louche léger formé après addition de 0,33 H⁺/Nb reste en suspension jusqu'à l'abscisse 0,66, au-delà duquel il s'épaissit pour finalement faire précipiter le pentoxyde de niobium à x = 0,83. On peut encore définir l'espèce ionique H₁₀Nb₁₂O₃₆²⁻ par sa charge par atome de niobium, mais sa condensation peut être égale à 12 ou à un multiple de 12.

Quant aux solutions de niobate de tétraéthylammonium, un point d'inflexion net pour x=0,16 précède celui de l'abscisse 0,33 moins net, mais à partir duquel un louche de plus en plus dense se forme.

A l'abscisse x = 0,16, se forment les ions H₆Nb₁₂O₃₆⁶⁻ alors qu'à x= 0,33 les ions H₈Nb₁₂O₃₆⁴⁻ ne sont plus solubles à un pH inférieur à 5.

Dans le cas de la solution du sel de tétraéthylammonium, le point d'inflexion a lieu après addition de 0,25 H⁺/Nb ; le calcul de Z montre la formation des ions H₅Nb₁₂O₃₆⁷⁻ suivant l'équilibre :



La diminution du pH après addition d'environ 0,3 à 0,33 H⁺/Nb est très faible; tout se passe comme si les solutions "se saturaient" en ions H₆Nb₁₂O₃₆⁶⁻ bien que les solutions restent limpides. Un tel phénomène avait été observé après addition de 0,75 H⁺/Nb à une solution de niobate de potassium de rapport R = 8/6 (4, p.844) (abscisse qui dans notre cas serait égale à 0,25). Le pH reste pratiquement constant jusqu'à la formation des ions H₅Nb₁₂O₃₆⁷⁻ qui, dès que leur formation est complète, précipitent.

Le louche léger formé après addition de 0,33 H⁺/Nb reste en suspension jusqu'à l'abscisse 0,66, au-delà duquel il s'épaissit pour finalement faire précipiter le pentoxyde de niobium à x = 0,83. On peut encore définir l'espèce ionique H₁₀Nb₁₂O₃₆²⁻ par sa charge par atome de niobium, mais sa condensation peut être égale à 12 ou à un multiple de 12.

Quant aux solutions de niobate de tétraéthylammonium, un point d'inflexion net pour x=0,16 précède celui de l'abscisse 0,33 moins net, mais à partir duquel un louche de plus en plus dense se forme.

A l'abscisse x = 0,16, se forment les ions H₆Nb₁₂O₃₆⁶⁻ alors qu'à x = 0,33 les ions H₈Nb₁₂O₃₆⁴⁻ ne sont plus solubles à un pH inférieur à 5.

Contrairement aux solutions de niobate de tétraéthylammonium, aucune distinction entre deux qualités de louche n'est visible.

L'acidification de ces solutions nous a donc permis de mettre clairement en évidence les nouvelles espèces dodécanyobates : $H_5Nb_{12}O_{36}^{7-}$, $H_6Nb_{12}O_{36}^{6-}$, $H_8Nb_{12}O_{36}^{4-}$ et $(H_{10}Nb_{12}O_{36}^{2-})_n$.

EQUILIBRE ENTRE LES ISOPOLYANIONS DE CONDENSATION 5 ET 6.

C'est en solution très basique (pH >14) qu'a lieu la transformation des isopolyanions hexacondensés en espèces $Nb_4O_{12}^{8-}$ récemment mises en évidence dans des solutions de niobate de potassium (17).

En réalité, seuls les isopolyanions $Nb_6O_{19}^{8-}$ sont présents en solution à un pH bien défini, les équilibres de formation des isopolyanions hexacondensés étant tous déplacés vers la droite .

Il s'agit tout d'abord de rechercher le pH de la solution où sont seuls présents les ions $Nb_6O_{19}^{8-}$ avant de poursuivre l'étude en milieu plus basique. La limite supérieure du pH que nous avons pu obtenir est celle des solutions d'hydroxyde de tétraméthylammonium (pH = 13,78).

L'ensemble des mesures a été effectué par spectrophotométrie U.V. (appareil Beckman Acta III).

1. Partie expérimentale

Les spectres ont été reproduits figures 5 et 6. A chaque courbe est associé le pH mesuré (si le pH est inférieur à 11,5) ou calculé, étant donné qu'on peut négliger l'hydrolyse des isopolyanions devant la concentration totale des ions OH^- .

Nous avons tracé l'ensemble des résultats sur deux figures différentes : sur la figure 5, les pH des solutions varient entre 10,12 et 12,83; les spectres U.V. ne présentent pas de points isobestiques, alors que la figure 6, qui est relative aux spectres des solutions de pH supérieurs, en présente 2, l'un à 240 nm, l'autre à 228 nm. L'existence de ces points isobestiques dans un domaine précis de pH suggère une étude **séparée dans chaque** domaine.

2. Solutions de pH < 12,83.

Le spectre de la solution de pH égal à 10,12 est celui d'une solution de niobate de tétraéthylammonium à laquelle il a été ajouté $0,16 \text{ H}^+/\text{Nb}$ pour former les ions $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$. Les spectres U.V. des solutions correspondant à la décondensation sont pratiquement superposés à la courbe relative au pH 10,12 et ne permettent pas d'interprétation particulière.

Nous avons vérifié que l'ensemble des courbes intermédiaires relatives aux solutions de pH 10,12 à 12,83 correspondent aux solutions des seuls ions hexacondensés dont les pk_i ont été calculés ci-dessus. L'utilisation des valeurs des coefficients d'extinction molaire ϵ_i des espèces Nb_6 (15) a permis de vérifier les valeurs de ces constantes de stabilité et de préciser la valeur de pk_3 égale à $10,3 \pm 0,1$.

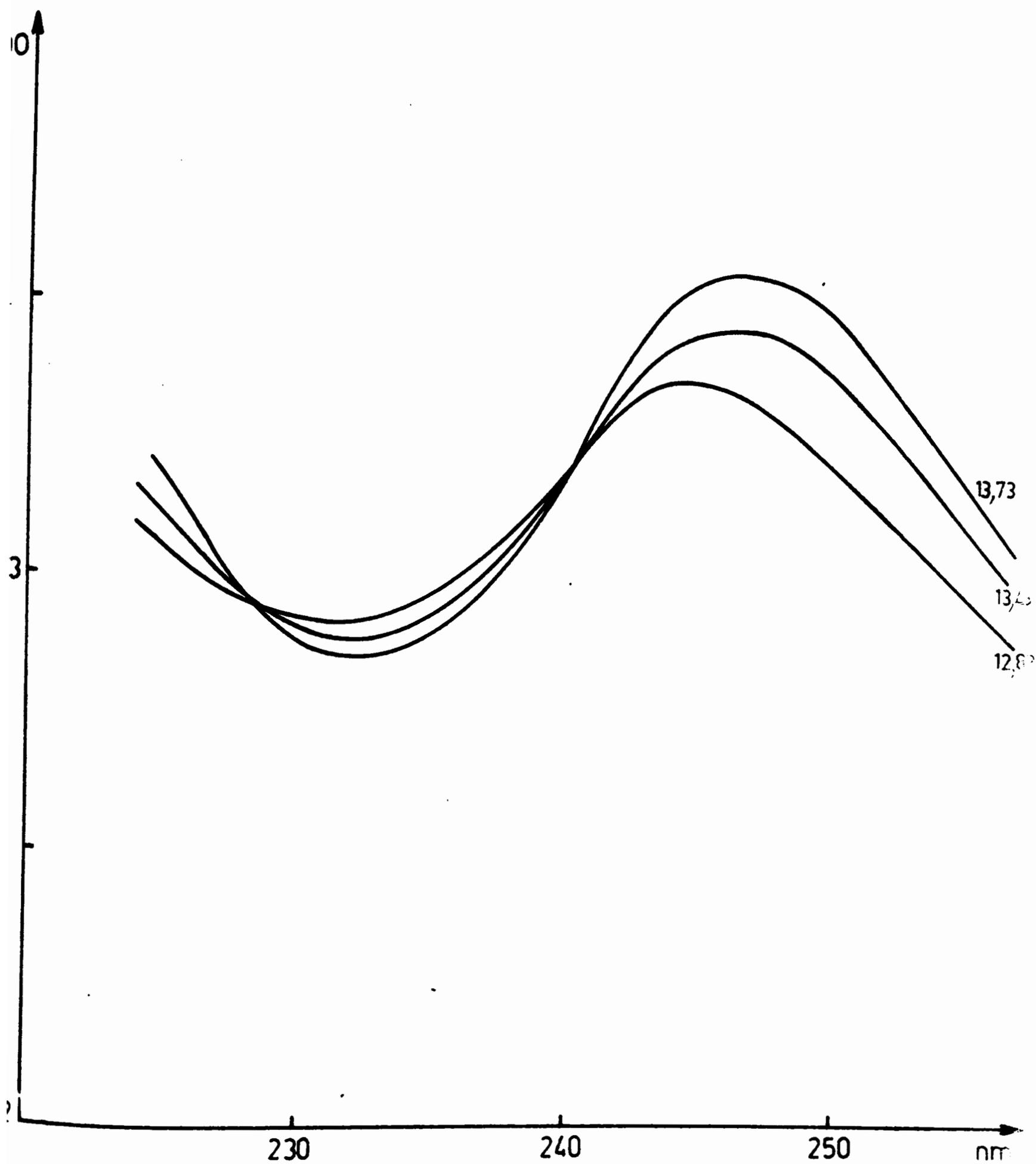


Figure 6 :

Courbes spectrophotométriques relatives à des solutions de niobate de tétraéthylammonium de concentration $46 \cdot 10^{-5} N$ de $pH > 12,83$.

A pH 13,73 seules sont présentes les deux espèces $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{12-}$ et $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ dont les proportions respectives sont 42 et 58%. Dans les solutions de sel de potassium, c'est à pH 14,47 que sont largement prédominants les ions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ (97%)(14).

Les courbes relatives à des solutions de pH supérieur à 13,73 ne passent plus par les points isobestiques. Elles sont décalées vers les absorptions importantes. Un tel résultat avait été observé dans le cas des sels de potassium et interprété quantitativement par la formation des espèces nouvelles $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ et $\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$ (la proportion de cette dernière n'est significative qu'en solution très diluée).

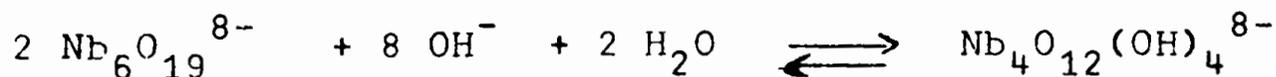
Nos mesures limitées par le pH des solutions d'hydroxyde de tétraméthylammonium peuvent s'interpréter par la formation de de tels ions à côté des ions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ et $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

3. Solutions de pH >12,83.

Ce domaine limité par les spectres des solutions de pH 12,83 et 13,73 (l'ensemble des spectres passe par les 2 points isobestiques) précède un domaine très étroit de mesures dont les courbes se différencient très nettement des précédentes.

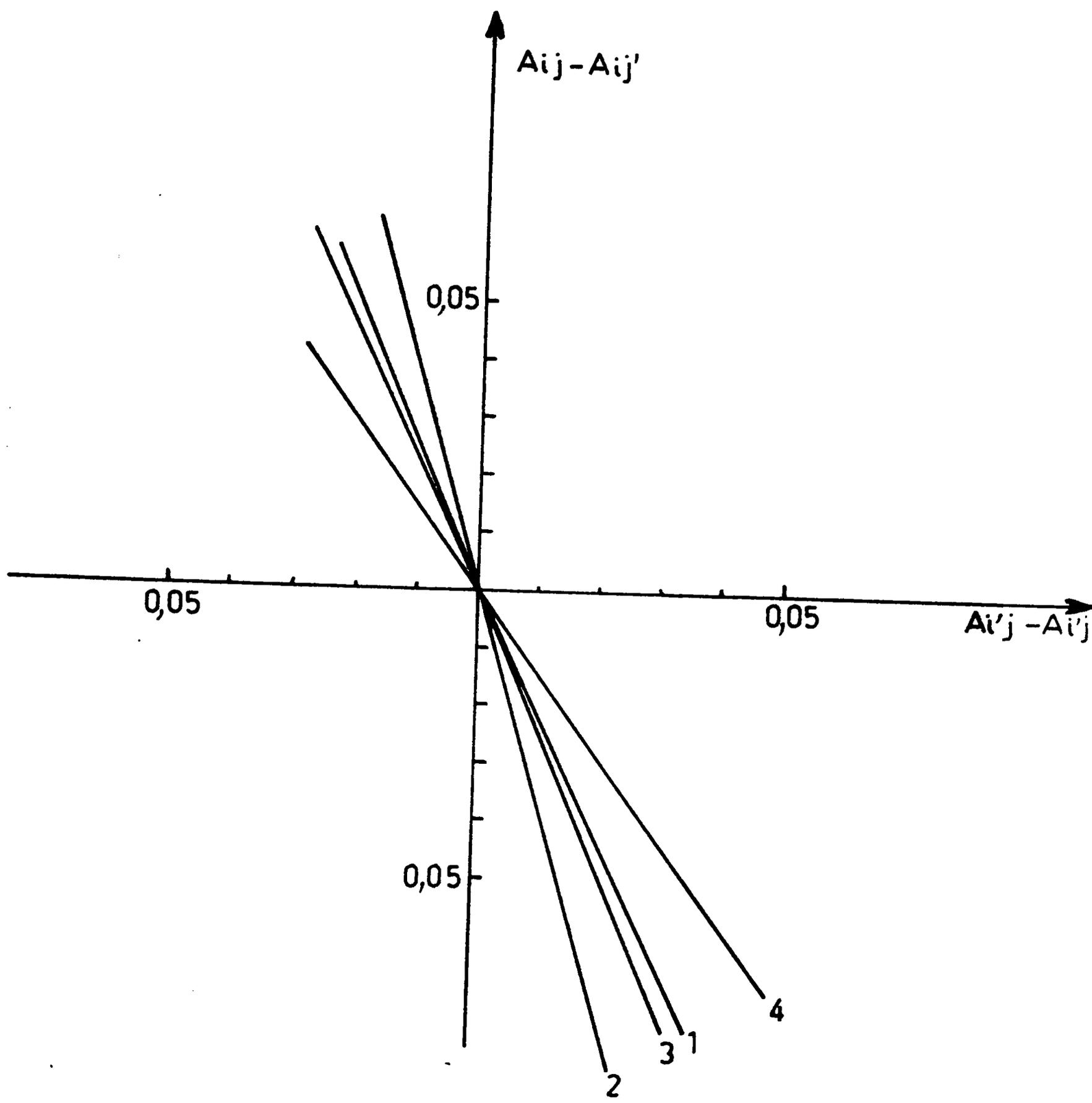
Un seul équilibre a lieu entre $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et une nouvelle espèce ; Colleman et coll. (17) ont montré qu'il y avait une relation entre les absorptions A_{ij} (i est l'indice relatif à la longueur d'onde choisie, j celui de la solution contenant j ions/Nb dans des solutions de concentration en Nb constante). La fonction suivante: $A_{ij} - A_{ij'} = f (A_{i'j} - A_{i'j'})$ doit être linéaire et passer par l'origine dans le cas de l'équilibre entre deux seules espèces. L'étude de ces fonctions dans notre cas montre bien qu'elles sont linéaires en passant par l'origine.

Le nouvel anion en équilibre avec $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ dans les solutions alcalines de sel de potassium est : $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ suivant l'équilibre (16):



Nous avons vérifié que c'est bien cet équilibre qui est à l'origine de la transformation des spectres U.V., en recalculant les valeurs des coefficients d'extinction molaire ϵ_4 de cette espèce tétracondensée et la constante de formation de cet équilibre qui ne doit pas varier dans ce domaine de pH.

En effet, la constante K est égale à $c_4^3 / c_6^2 (\text{OH}^-)^8$ en désignant par c_4 et c_6 les concentrations respectives des ions tétracondensés et hexacondensés . L'absorption A pour



$i = 250$
 $i' = 232$
 $j = 12,83$

Fonctions $A_{ij} - A_{ij}' = f(A_{i'j} - A_{i'j}')$
 $i = 250$
 2) $i' = 236$
 $j = 12,83$

$i = 246$
 3) $i' = 230$
 $j = 12,83$

$i = 246$
 4) $i' = 234$
 $j = 12,83$

λ_{nm}	f_o	f à pH=12,73	Pentes	ϵ_4	K
250	0,243	0,320	0,0540	2250	0,114
248	0,331	0,352	0,0520	2280	0,125
246	0,338	0,354	0,0623	2250	0,113
244	0,340	0,352	0,0608	2200	0,175
234	0,296	0,288	0,0801	1670	0,138
232	0,992	0,285	0,0298	1650	0,098

Détermination de la constante d'équilibre K à des longueurs d'onde différentes.

chaque solution est égale à $(\epsilon_0 c_0 = \epsilon_4 c_4) 0,1$ où ϵ_0 est le coefficient d'extinction molaire des ions $Nb_6O_{19}^{8-}$ et 0,1 l'épaisseur en cm des cuves utilisées.

La concentration en niobium est constante et égale à $C = 6c_0 + 4c_4$. L'expression de K peut être transformée en

$$K = \frac{(6A - 6A_0)^3}{(0,6\epsilon_4 - 0,4\epsilon_0)(0,1\epsilon_4 C - 4A)^2 (OH^-)^8}$$

où A_0 représente l'absorption à une longueur d'onde donnée des seuls ions $Nb_6O_{19}^{8-}$.

Une expression de A peut être définie à partir de la relation ci-dessus :

$$A = - \frac{(6A - 6A_0)^{3/2}}{4(0,6\epsilon_4 - 0,4\epsilon_0)^{1/2} (OH^-)^4 K^{1/2}} + \frac{0,1\epsilon_4 C}{4}$$

et la représentation de la fonction :

$$A = f (6A - 6A_0)^{3/2} / (OH^-)^4$$

devra être une droite de pente : $-\frac{1}{4(0,6\epsilon_4 - 0,4\epsilon_0)^{1/2} K^{1/2}}$

et d'ordonnée à l'origine : $0,025\epsilon_4 C$.

Le tracé de telles fonctions pour plusieurs longueurs d'onde (figure 7) nous a permis de retrouver les valeurs de ϵ_4 et K égal à $0,12 \pm 0,05$. Cette valeur est plus faible que celle déterminée dans le cas des solutions de niobate de potassium ($0,25 \pm 0,03$).

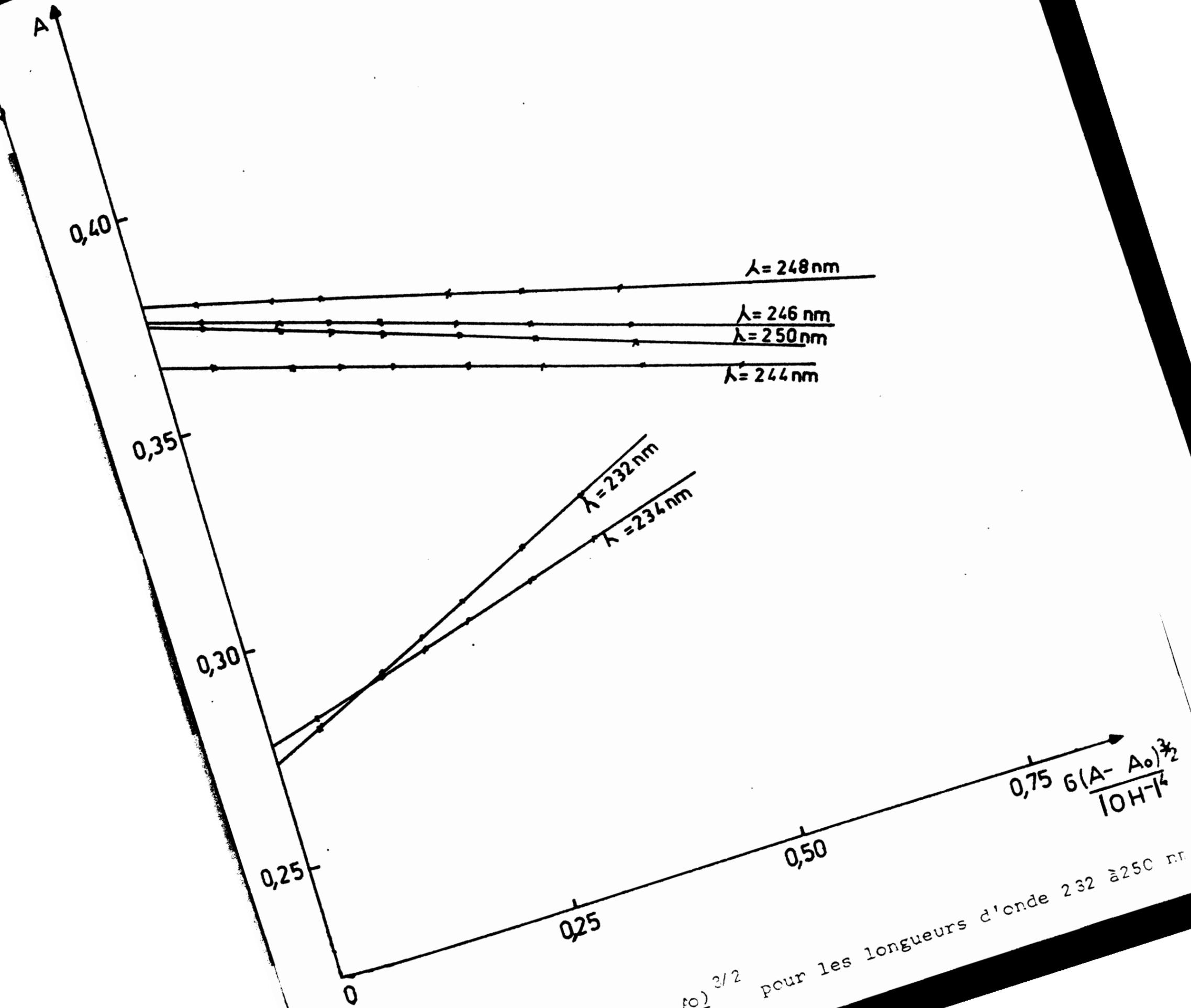


Fig. 7 : Fonctions : $A = f \frac{6(A - A_0)^{3/2}}{[OH^-]^4}$ pour les longueurs d'onde 232 à 250 nm.

CONCLUSION.

Si la mise en solution des deux nouveaux niobates de tétraméthyl (-éthyl) ammonium et si l'étude de leurs ions dans le domaine de pH : 14 à 5 en présence de sel de cation correspondant ont permis de retrouver la plupart des isopolyanions niobiques de condensation 4,6 et 12, les ions très acides $H_x Nb_{12} O_{36}^{(12-x)-}$ (x= 5; 6;8 et 10) ont pu être caractérisés pour la première fois. Les solutions de ces deux niobates présentent en effet la particularité intéressante de rester limpides jusqu'à pH 6 à 5 sans trop de précautions (c'est à pH 10 à 9 que les solutions alcalines commencent à former des louches).

Le domaine d'existence simultanée des isopolyanions hexa condensés devient plus étroit quand la dimension du cation (et de celui du sel de fond) augmente : ainsi dès pH 12,83, les espèces tétramères se forment à partir des ions $Nb_6 O_{19}^{8-}$ seuls présents en solution; la transformation de la condensation 6 en 12 s'effectue sur des espèces niobiques d'acidité très voisines.

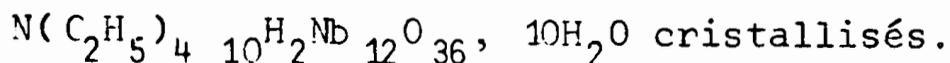
La présence de cations encore plus volumineux, tel le cation tert-butyl ammonium devrait encore d'avantage accentuer ces différences de comportement en solution: la recherche préalable de sels nouveaux n'est plus nécessaire, étant donné la solubilité importante des niobates que nous avons choisi dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. KHEDDAR et B. SPINNER Rev. Chim. Miner., t. 8, 1971, p. 777.
Bull. Soc. Chim. Fce, t. 12, 1971, p. 4284.
2. G. NEUMAN Acta Chem. Scand., t. 18, 1964, p. 258.
3. Y. DARTIGUENAVE, M. LEHNE et R. ROHMER
Bull. Soc. Chim. Fce, t. 1, 1965, p. 62.
4. B. SPINNER Rev. Chim. Miner., t. 5, 1968, p. 839.
5. A. GOIFFON et B. SPINNER 3^e Congrès Intern. Thermodynamique,
Vienne, 1973.
6. J. FUCHS, I. KNÖPNORDEL et I. BURDGAN Z. Naturforsch., t. 29b, 1974,
p. 473.
7. J. FUCHS Z. Naturforsch., t. 28b, 1973, p. 389.
8. J. FUCHS, K. F. JAHR Z. Naturforsch., t. 23b, 1968, p. 1380.
9. J. LEFEBVRE C. R. Acad. Sci., t. 241, 1955, p. 1037.
10. J. BYE Annal. Chim., t. 20, 1945, p. 403.
Bull. Soc. Chim. Fce, t. 9, 1952, p. 1075.
C. R. Acad. Sci., t. 240, 1954, p. 238.
11. P. SOUCHAY Bull. Soc. Chim. Fce, t. 1, 1949, p. 122.
12. L. G. SILLEN Acta Chem. Scand., t. 8, 1954, p. 299.
13. L. G. SILLEN et T. LEE Equilibrium in analytical chemistry
J. Wiley and Sons, N.Y. 1969.
14. J. BJERRUM Metal amines formation in solution
Haase, Copenhagen, 1957.
15. S. SI LARBI et B. SPINNER C. R. Acad. Sci., sous presse.
16. A. GOIFFON, R. GRANGER, C. BOCKEL et B. SPINNER
Rev. Chim. Miner., t. 10, 1973, p. 487.
17. J. COLLEMAN, L. VARGA et S. MARTIN Inorg. Chem., t. 9, 1970, p. 1015.

La méthode de synthèse utilisée par certains auteurs n'a pas permis d'obtenir jusqu'à présent des niobates avec les cations de tétraméthyl et tétraéthylammonium.

Notre travail nous conduit à synthétiser deux nouveaux niobates : $N(CH_3)_4 \cdot 8H_4Nb_{12}O_{36} \cdot 28H_2O$ et

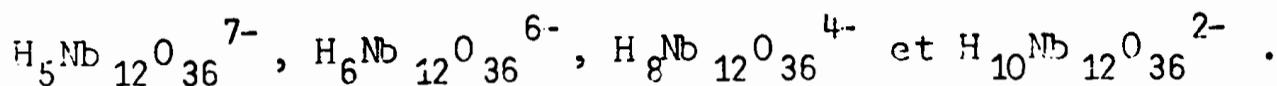


A partir d'une solution d'hydroxyde correspondant à chacun des deux sels à laquelle nous avons additionné de l'hémi-pentoxyle de niobium rendu réactif, les deux niobates ainsi obtenus cristallisent lentement.

Nous les avons caractérisés à partir de leur spectre de diffraction X et leur spectre infra-rouge.

Leur condensation ne pouvait être définie de façon certaine d'après ces derniers spectres puisque les hexa et les dodécaniobates se différencient mal par leur spectre infra-rouge. Cela est facilement compréhensible car la structure des deux dodécaniobates résulte de l'assemblage avec une arête commune de deux entités Nb_6O_{19} . Aussi, avons nous entrepris une étude en solution aqueuse de ces deux sels.

L'addition d'acide et de base dans un domaine de pH compris entre 12 et 5 a permis non seulement de retrouver des espèces ioniques connues (Les ions hexaniobiques $H_xNb_6O_{19}^{8-x}$ avec $x = 0, 1, 2, 3$, et les espèces dodécaniobiques $Nb_{12}O_{36}^{12-}$, $H_2Nb_{12}O_{36}^{10-}$, $H_3Nb_{12}O_{36}^{9-}$ et $H_4Nb_{12}O_{36}^{8-}$), mais aussi de caractériser pour la première fois des ions stables en milieu acide :



Leur mise en évidence n'avait pas été possible jusqu'à présent dans les solutions de niobates alcalins, car en plus des

cinétiques plus importantes, ces solutions présentent des louches voir même des précipités dès pH 9.

C'est par spectroscopie ultraviolette que nous avons déterminé les domaines d'existence, la condensation et la charge d'espèces moins polymérisées stables à pH supérieur à 12. Les ions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ se forment dès pH 13,73 à partir des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

Si l'un des points essentiels de nos résultats est l'obtention, et ce, pour la première fois de deux niobates très solubles à la fois dans l'eau et dans la plupart des solvants non aqueux, nos conclusions dans l'étude en solution corroborent les quelques résultats récents obtenus dans la chimie des isopolyanions des éléments de la colonne VI : la présence de cations volumineux comme les cations tétraméthyl et tétraéthyl ammonium favorise l'existence d'espèces très acides ; de plus, et c'est un fait nouveau, elle resserre le domaine d'existence simultanée des isopolyanions de condensation 6 (les pK des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-x}$ avec $x = 0, 1, 2, 3$ ont été calculés dans chaque cas) et décale vers les pH acides le domaine d'existence des espèces tétracondensées.

Il nous paraît logique de poursuivre ce travail par la recherche des espèces polyniobiques existant en milieu non aqueux et de nouveaux niobates de cations encore plus volumineux.