

THESE

Présentée

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

En vue de l'obtention du grade

de

ABD/41

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
MENTION CHIMIE MINERALE

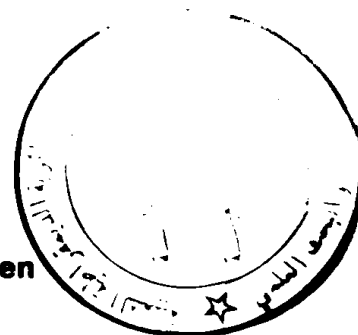
Par

Kaïssa ABDMEZIEM

576/1194

Réactions entre l'hydroxyde du niobium V et ceux de tétraalkylammonium : Etude à l'état solide, en solution aqueuse et en présence d'agent chélatant.

Soutenue le 2 Juillet 1976 devant la Commission d'Examen



MM. M. MEKLATI, Président

T. ACHOUR }
O. BENALI BAITICH } Examineurs

B. SPINNER, Rapporteur

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

Monsieur B. SPINNER, Maître de Conférences au Centre Universitaire de Perpignan.

Je tiens à lui exprimer ici ma respectueuse gratitude pour l'aide et les conseils qu'il m'a toujours prodigués. Il m'a aussi sans cesse encouragée pour mener à bien ce travail, ce dont je lui suis particulièrement reconnaissante.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes sincères remerciements à Monsieur M. MEKLATI, Maître de Conférences, pour avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je prie Monsieur H.T. ACHOUR, Maître de Conférences, de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur O. BENALI-BAITICH, Maître de Conférences, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Que mes parents, mes soeurs et mes frères ainsi que mes camarades de laboratoire, sachent combien j'ai apprécié le soutien moral et l'aide efficace qu'ils m'ont apportés tout au long de ce travail. Qu'ils soient assurés de mes sentiments affectueux et de ma sincère reconnaissance.

Je remercie vivement tous mes collègues du Département de Chimie et tout le personnel technique, notamment: Mlle F.Z. AHMED-BIOUD, Messieurs: H. HAIMOUCHAS, A. DRAIFI, O. TELMOUNE et N. CHEIKH pour leur sympathie à mon égard et leur contribution à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

De nouveaux sels du niobium V : les nonaniobates de tétraméthyl(tétraéthyl)ammonium..

I- Introduction	5
II- Synthèse et analyses chimiques.....	7
III- Analyse radiocristallographique.....	9
IV- Analyse par spectroscopie infra-rouge.....	14
V- Etude thermogravimétrique.....	16
VI- Conclusion.....	19

CHAPITRE II

De nouveaux isopolyanions du niobium V : les solutions aqueuses des nonaniobates de tétraméthyl et tétraéthylammonium.

I- Introduction	22
II- Rappels sur la méthode de la surface potentiométrique.....	25
III- Acidification des solutions de nonaniobates de tétraméthyl et de tétraéthylammonium.....	27
1° Cas du nonaniobate de tétraméthylammonium.....	30
2° Cas du nonaniobate de tétraéthylammonium.....	32

IV- Addition de base aux solutions de nonaniobate de tétraméthylammonium.....	37
1° Domaine compris entre $x=0$ et $x= 0,194 \text{ OH}^-/\text{Nb}$	37
2° Domaine: $x > 0,194 \text{ OH}^-/\text{Nb}$	40
V- Etude par spectroscopie ultra-violette des solutions basiques de nonaniobate de tétraméthylammonium.....	46
VI- Conclusion.....	57

CHAPITRE III

Chélates du niobium V avec la 8 hydroxyquinoléine.

I- Introduction	61
II- Synthèses:	
1° A partir des nonaniobates.....	63
2° A partir du pentaéthoxyde de niobium.....	63
III- Analyses chimiques et radiocristallographiques....	64
IV- Analyse par spectroscopie infra-rouge.. ..	66
V- Conclusion.....	69

CONCLUSION GENERALE..... 70

BIBLIOGRAPHIE..... 74

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

DE NOUVEAUX SELS DU NIOBIUM V :

LES NONANIOBATES DE TETRAMETHYL ET DE TETRAETHYL-AMMONIUM

Ce n'est que récemment, en substituant au cation alcalin un cation plus volumineux, qu'ont été synthétisés, dans notre laboratoire, les premiers niobates solubles à la fois dans l'eau et dans les solvants non aqueux. Ce sont les dodécaniobates 8/12 de tétraméthylammonium et 10/12 de tétraéthylammonium (11). Cette propriété chimique, ouvrant la voie à de nouvelles synthèses, nous a permis de préparer deux nouveaux niobates.

II - SYNTHÈSE ET ANALYSES CHIMIQUES

Les dodécaniobates 8/12 de tétraméthylammonium et 10/12 de tétraéthylammonium sont obtenus par réaction entre les hydroxydes de niobium V et de tétraméthyl (éthyl) ammonium, dans les conditions récemment décrites dans la littérature (11).

Environ 5g de niobate de tétraméthyl ammonium 8/12 sont solubilisés dans 100 cm³ d'alcool éthylique. Après un reflux de quelques heures, nous obtenons une solution claire. L'addition de quelques gouttes d'eau est alors indispensable pour qu'il précipite au bout de 24 heures un solide blanc qui est recristallisé dans l'eau.

Dans le cas du niobate de tétraéthyl ammonium, la même synthèse nécessite un délai beaucoup plus long (un mois environ). Par contre, si l'alcool éthylique est remplacé par un alcool de degré supérieur (alcool butylique), le sel se forme en quelques heures.

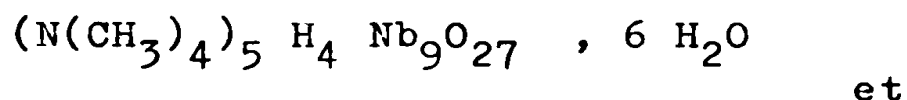
Ces sels sont particulièrement solubles dans l'eau: on arrive à solubiliser, sans chauffage, environ 3g dans 100 cm³.

Leurs analyses chimiques, résumées dans le tableau ci-dessous :

Les études structurales ont montré, qu'en raison du rayon ionique élevé du niobium V, seule la coordination octaédrique est possible dans les anions oxygénés de cet élément. Les structures connues de ces anions résultent d'assemblages d'octaèdres MX_6 où $M = Nb$ et $X = O$ ou OH . En outre, un résultat important de ces études est que les anions les plus stables sont ceux qui présentent un édifice compact, ne comportant aucune cavité.

Il a été récemment démontré, dans notre laboratoire, par une étude théorique (15) que seuls les anions nonacondensés $Nb_9O_{27}^{9-}$, $Nb_9O_{28}^{11-}$, $Nb_9O_{29}^{13-}$ et $Nb_9O_{30}^{15-}$ peuvent exister sous forme compacte. L'anion $Nb_9O_{27}^{9-}$ présente la plus forte compacité; c'est à dire des coordinations O communs au maximum d'octaèdres; il est le plus stable.

En supposant que nos deux sels ne soient pas davantage polymérisés, les formules les plus probables sont:



et



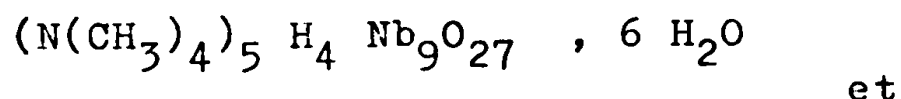
III - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide d'une chambre GUILIER de WOLF de 114,6 mm de diamètre, associée à un générateur NONIUS ENRAF 601 C (anticathode : $Cu \quad K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les études structurales ont montré, qu'en raison du rayon ionique élevé du niobium V, seule la coordination octaédrique est possible dans les anions oxygénés de cet élément. Les structures connues de ces anions résultent d'assemblages d'octaèdres MX_6 où $M = Nb$ et $X = O$ ou OH . En outre, un résultat important de ces études est que les anions les plus stables sont ceux qui présentent un édifice compact, ne comportant aucune cavité.

Il a été récemment démontré, dans notre laboratoire, par une étude théorique (15) que seuls les anions nonacondensés $Nb_9O_{27}^{9-}$, $Nb_9O_{28}^{11-}$, $Nb_9O_{29}^{13-}$ et $Nb_9O_{30}^{15-}$ peuvent exister sous forme compacte. L'anion $Nb_9O_{27}^{9-}$ présente la plus forte compacité; c'est à dire des coordinats O communs au maximum d'octaèdres; il est le plus stable.

En supposant que nos deux sels ne soient pas davantage polymérisés, les formules les plus probables sont:



III - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide d'une chambre GUILIER de WOLF de 114,6 mm de diamètre, associée à un générateur NONIUS ENRAF

Tableau 1

Nonaniobate de tétraméthylammonium

I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$
TF	12,3	M	4,11	f	3,24	f	2,636
F	10,2	f	4,08	M	3,22	f	2,616
TF	10,0	f	4,04	M	3,20	f	2,597
F	8,5	M	3,96	f	3,16	f	2,581
F	8,0	f	3,90	M	3,12	f	2,565
F	7,9	f	3,88	M	3,09	M	2,567
F	7,8	F	3,79	M	3,07	M	2,561
F	7,57	f	3,73	f	2,991	f	2,469
f	6,54	f	3,67	f	2,986	tf	2,459
f	6,16	f	3,64	M	2,954	f	2,419
M	5,63	f	3,59	H	2,945	TF	2,387
M	5,53	F	3,54	M	2,869	F	2,359
H	5,31	M	3,50	M	2,816	f	2,269
f	4,73	M	3,47	f	2,761	tf	2,229
f	4,69	f	3,44	F	2,753	M	2,193
f	4,47	H	3,37	tf	2,720	M	2,179
f	4,35	f	3,33	f	2,696	F	2,167
f	4,29	f	3,31	f	2,678	tf	2,152
f	4,24	f	3,28	M	2,655	f	2,136
f	4,21	f	3,26	tf	2,637	f	2,120

I	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$
f	2,036	tf	1,809	f	1,635	tf	1,471
f	2,028	tf	1,790	tf	1,625	tf	1,470
f	2,018	tf	1,773	tf	1,616	f	1,457
f	1,975	tf	1,752	f	1,601	tf	1,441
tf	1,965	f	1,732	f	1,578	f	1,427
tf	1,951	tf	1,725	tf	1,565	tf	1,420
f	1,909	tf	1,690	tf	1,562	tf	1,412
tf	1,896	tf	1,684	tf	1,556	tf	1,402
tf	1,861	tf	1,679	M	1,536	tf	1,394
f	1,846	tf	1,672	tf	1,496	tf	1,365
tf	1,835	f	1,657	tf	1,486	tf	1,359
tf	1,816	f	1,647	tf	1,476		

I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$
tf	2,396	f	2,159	tf	2,011	tf	1,641
f	2,369	f	2,149	tf	1,992	tf	1,575
tf	2,354	f	2,144	tf	1,953	tf	1,521
tf	2,339	tf	2,125	M	1,920	tf	1,486
f	2,310	tf	2,116	tf	1,886	tf	1,471
f	2,268	f	2,109	tf	1,843	tf	1,437
tf	2,252	f	2,085	tf	1,799	tf	1,421
tf	2,225	tf	2,056	tf	1,748	tf	1,408
f	2,192	f	2,036	tf	1,710	tf	1,375
tf	2,169	tf	2,030	tf	1,692		

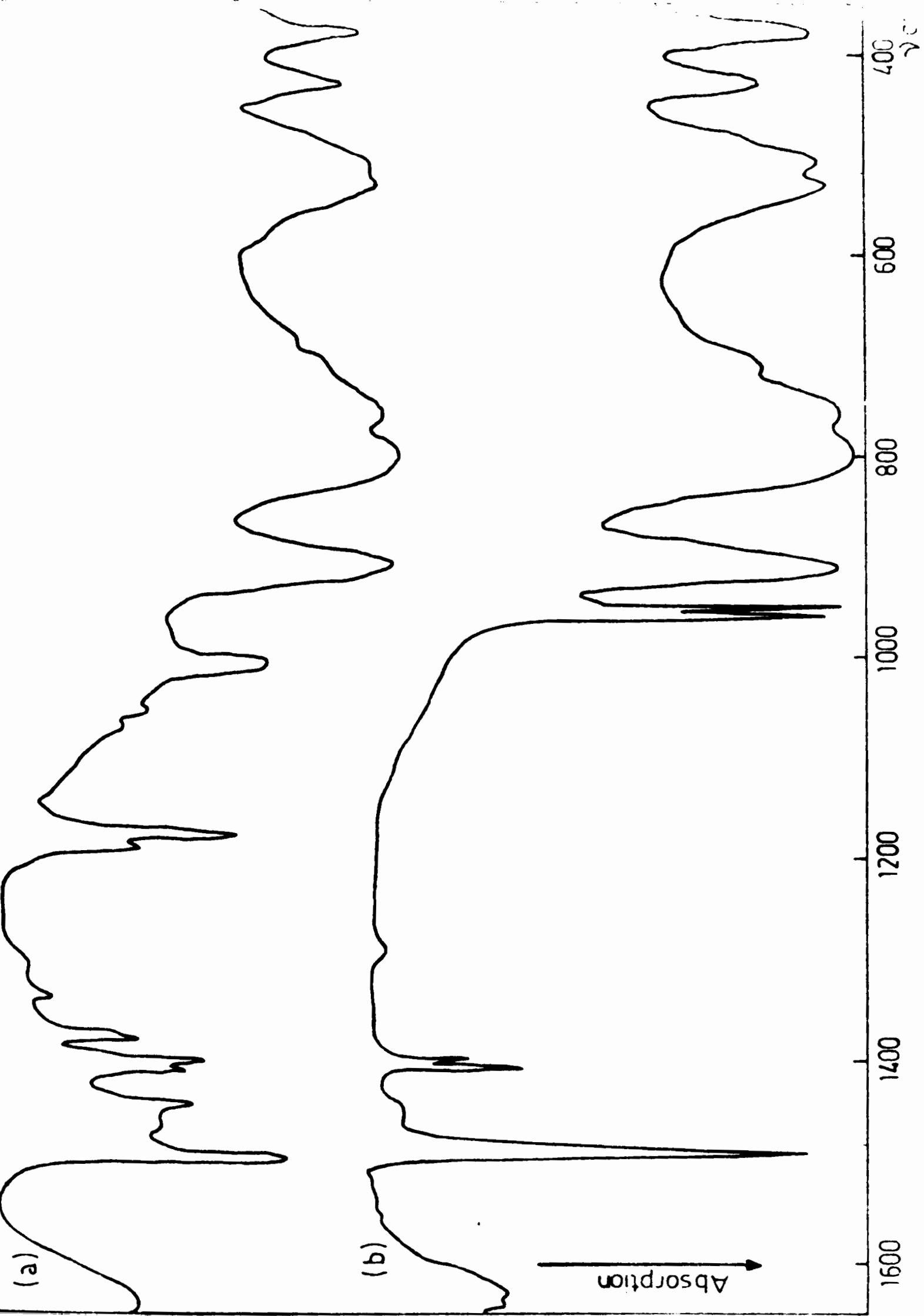


Figure 1 - Spectres infra-rouge des nonariates de l'acrylate (a) et de leur produit de décomposition (b).

température ambiante.

V - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

Les études thermiques de nos sels sont effectuées au moyen d'un DERIVATOGRAPH. Cet appareil permet l'enregistrement simultané des courbes d'analyse thermique gravimétrique, d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique différentielle.

La référence utilisée est l'alumine .

La vitesse d'échauffement a été réglée à $10^{\circ}\text{c min}^{-1}$ et la limite supérieure fixée à 1000°c .

L'évolution des nonaniobates de tétraméthyl et tétraéthylammonium en fonction de la température, est représentée sur les figures 2 et 3 respectivement.

En se référant à la formule stoechiométrique, les premiers départs à 120°c peuvent être attribués à l'élimination des 6 molécules d'eau.

Aux températures supérieures, l'analyse des deux thermogrammes ne nous a pas permis de préciser le processus de décomposition de nos échantillons. Cependant, nous remarquons qu'une perte globale de masse à 400°c semble correspondre au départ de l'eau et des cations tétraméthyl et tétraéthylammonium.

400°c , nous observons un

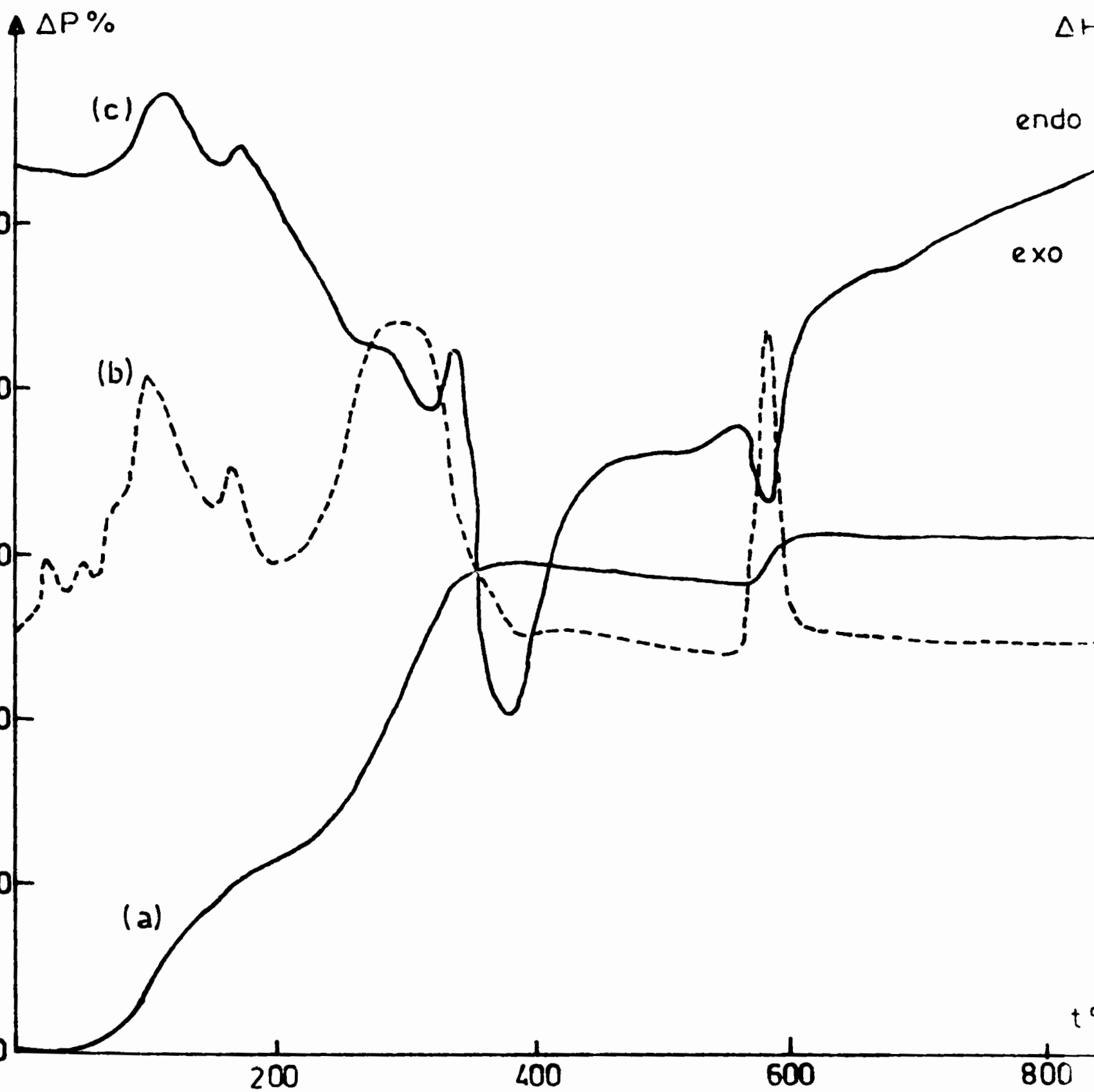


Figure 2 - Courbes d'analyse thermique gravimétrique (a), d'analyse thermique différentielle (b) et d'analyse thermogravimétrique différentielle (c) du nonylnitrate de tétra-*n*-éthylammonium.

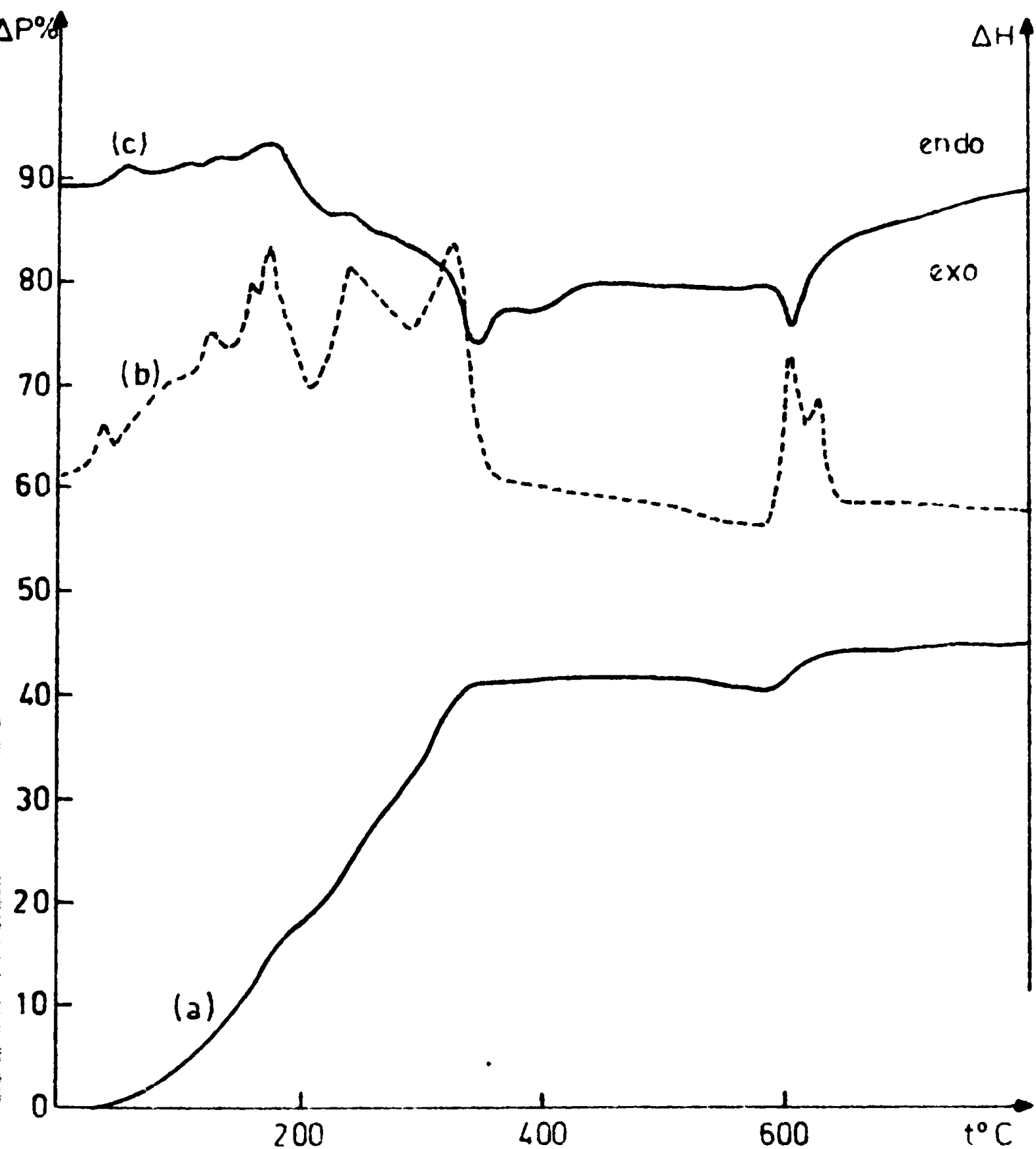


Figure 3 - Courbes d'analyse thermique gravimétrique (a), d'analyse thermique différentielle (b) et d'analyse thermogravimétrique différentielle (c) au chauffage à 10°C/min de l'échantillon.

s'expliquer que par une fixation d'oxygène , nécessaire à la transformation d'un oxyde de niobium non stoechiométrique en un pentoxyde de niobium V, lequel élimine une faible quantité d'eau à 600°C.

A 1000°C , nos échantillons sont entièrement transformés en Nb_2O_5 . Le pourcentage de produit restant est en bon accord avec les formules stoechiométriques proposées:

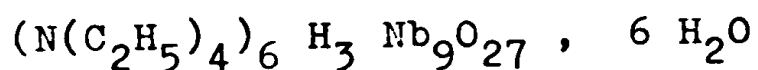
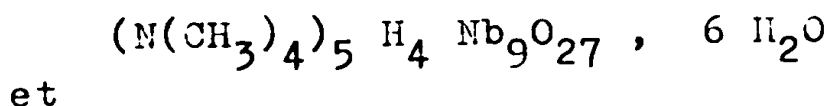
	% Nb_2O_5 par analyse thermogravimétrique	% Nb_2O_5 théorique
niobate tétraméthylamm.	67,9 ± 0,3	68,2
niobate tétraéthylamm.	55,5 ± 0,3	55,3

VI - CONCLUSION

Notre travail montre que dans le cas des niobates, comme dans le cas des tungstates ou des molybdates , la substitution du cation alcalin par un cation volumineux, permet la synthèse de sels de degrés de condensation différents de ceux des alcalins.

En particulier, la substitution du cation alcalin par les cations tétraméthyl(éthyl) ammonium , nous a permis de préparer les deux premiers nonaniobates stables à la température ambiante.

est que les deux sels que nous avons préparés sont, de tous les niobates, ceux qui possèdent la plus forte solubilité dans l'eau: nous pouvons en solubiliser jusqu'à 3g dans 100cm³. Cette propriété chimique nous a permis de confirmer les formules proposées :



par une étude en solution qui fait l'objet du chapitre II.

CHAPITRE II

DE NOUVEAUX ISOPOLYANIONS DU NIOBIUM V:
LES SOLUTIONS AQUEUSES DES NONANIOMATES
DE TETRAMETHYL ET TETRAETHYLAMMONIUM.

I - INTRODUCTION

La condensation des isopolyanions des éléments de transition des colonnes V et VI, en particulier vanadium V, molybdène VI, tungstène VI et niobium V, augmente avec l'acidification des solutions de leurs sels (1 et 2). Ainsi, plusieurs études en solution de niobates alcalins, en présence ou non de sel de fond, ont permis de déterminer la nature et la proportion des espèces présentes en fonction du pH (17, 18, 10 et 9). La figure 4 regroupe les principaux résultats:

- Pour $\text{pH} < 7$, seuls existent des ions dodécacondensés: $\text{H}_x\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{(12-x)-}$ ($x = 3, 4 \text{ et } 5$).
- Pour $7 < \text{pH} < 8,5$, les ions dodécacondensés coexistent avec l'ion hexacondensé $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$.
- Pour $8,5 < \text{pH} < 14$, il y a équilibre entre différents ions hexacondensés $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$ ($x = 0, 1, 2 \text{ et } 3$). A pH 14 seul existe l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (9).
- En milieu plus alcalin, $14 < \text{pH} < 14,5$, l'espèce $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ est en équilibre avec l'ion tétracondensé $\text{H}_4\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{8-}$ (9).
- A $\text{pH} > 14,5$, et pour des solutions très diluées, l'ion $\text{H}_4\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{8-}$ est en équilibre avec l'ion monomère $\text{H}_4\text{NbO}_6^{3-}$ qui se retransforme en ion tétracondensé dans les solutions plus concentrées en niobium (9).

- 1: $\text{NbO}_2(\text{OH})_2^{3-}$
- 2: $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$
- 3: $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$
- 4: Nb_6O_{19}
- 5: $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$
- 6: $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$
- 7: $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$
- 8: $\text{H}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{9-}$
- 9: $\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}$
- 10: $\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}$

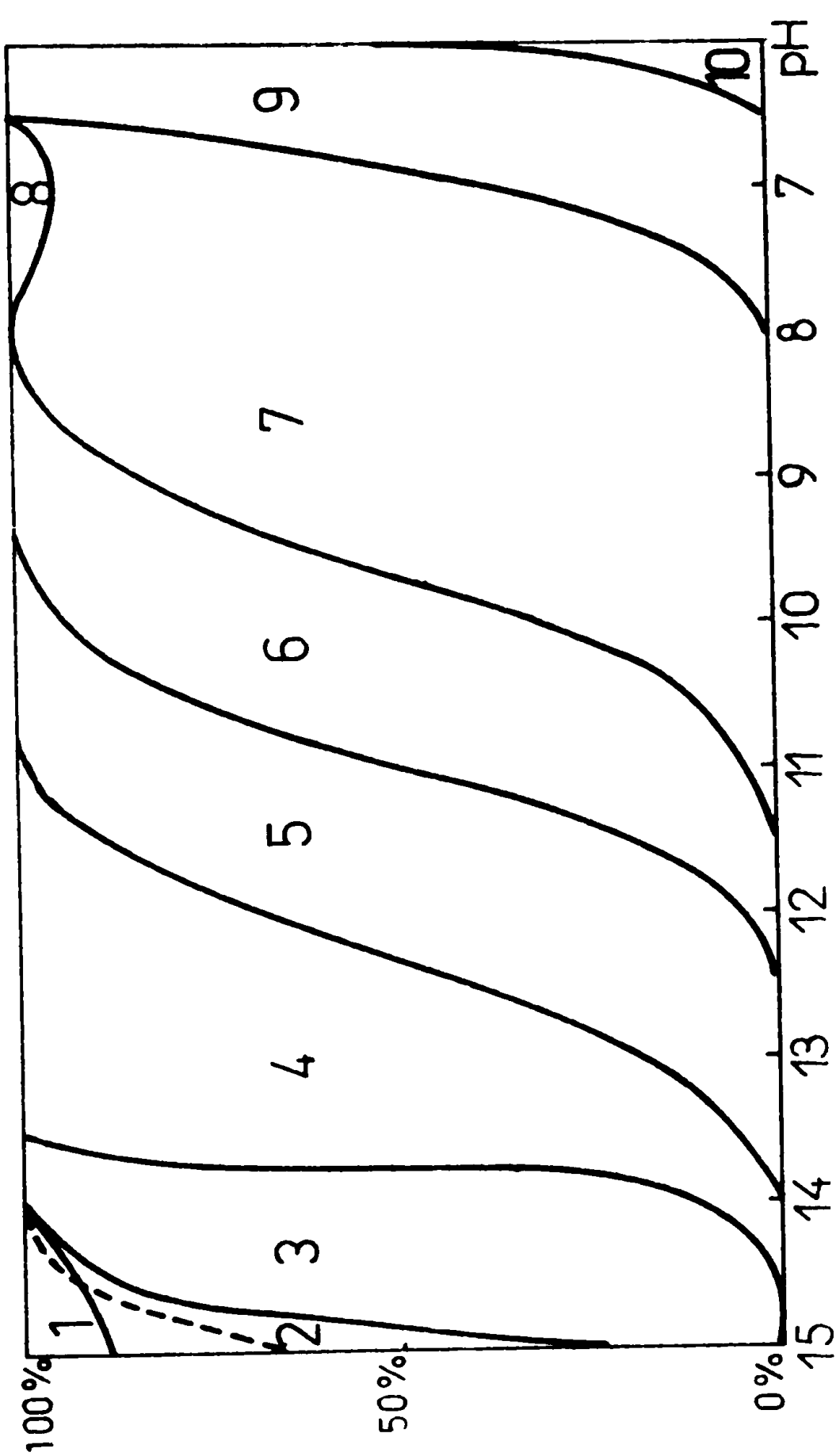


Figure 4 - Proportions des différentes espèces niobiques stables, en fonction du pH (solutions $5 \cdot 10^{-3}$ M en Nb et 1M en KCl (—), $1,56 \cdot 10^{-4}$ M en Nb et 1M en KCl (- - -)).

La substitution du cation alcalin par un cation tétraméthyl ou tétraéthylammonium a permis:

- De montrer que le domaine d'existence des isopolyanions hexacondensés se trouve resserré quand le cation alcalin est remplacé par un cation plus volumineux: les espèces tétramères apparaissent dès pH 12,8 (11).

- De caractériser pour la première fois, des ions stables en milieu acide : les ions $H_x Nb_{12} O_{36}^{(12-x)-}$ ($x = 5, 6, 8$ et 10).

La première partie de notre travail a consisté à préparer et à étudier, à l'état solide, les deux premiers niobates nonacondensés stables à température ambiante.

Dans une deuxième étape, il était nécessaire d'étudier leur comportement en solution car:

- D'une part, la connaissance du plus grand nombre d'espèces intermédiaires entre les ions monomères et nonamères est indispensable pour comprendre le mécanisme de l'édification structurale des isopolyanions nonacondensés (20).

- D'autre part, la nature et le domaine d'existence des différents isopolyanions se formant en solution dépend de la nature du sel mis en solution.

Nous avons donc déterminé l'ensemble des isopolyanions du niobium V qui se forment par acidification ou addition de base aux solutions aqueuses des nonaniobates 5/9 de tétraméthylammonium et 6/9 de tétraéthylammonium.

II - RAPPELS SUR LA METHODE DE LA SURFACE POTENTIOMETRIQUE

L'addition d'acide ou de base à la solution d'un sel donné A provoque la formation d'isopolyanions de différentes condensations. La méthode de la surface potentiométrique, mise au point par LEFEBVRE (21) BYE (22) et SOUCHAY (23), permet de suivre la variation de la condensation des ions présents aux différentes abscisses.

Dans le cadre de notre étude, cette méthode consiste à :

- Tracer les réseaux de courbes $pH = f(x)$ où x représente le nombre de moles d'acide fort ou de base forte additionnées, par atome de niobium, à la solution de nonaniobate.

- Déterminer la concentration des différentes espèces présentes en solution en utilisant les formules établies par LEFEBVRE :

$$(1) \frac{dS}{d \log A_0} = - \frac{N - N_0}{A_0} \text{ pour la représentation } pH = f\left(\frac{H^+}{Nb}\right)$$

ou

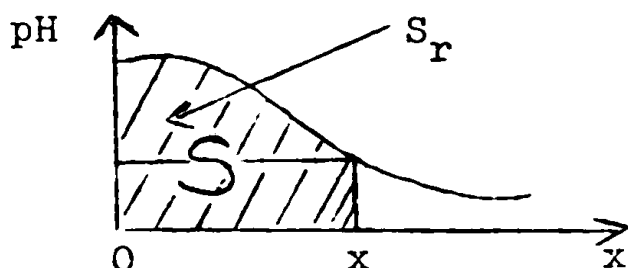
$$(1') \frac{dS}{d \log A_0} = \frac{N - N_0}{A_0} \text{ pour la représentation } pH = f\left(\frac{OH^-}{Nb}\right)$$

et

$$(2) \log \frac{A}{A_0} = - \gamma_0 \left(S_r + 0,43 \frac{dS}{d \log A_0} \right)$$

A_0 est le nombre d'atomes de niobium contenus dans un litre de solution .

$S = \int_0^x \text{pH} \, dx$ est appelée surface potentiométrique: c'est l'aire comprise entre la courbe de titrage et les parallèles à l'axe des ordonnées, d'abscisses 0 et x.



La variation de cette surface, en fonction de la concentration initiale en atomes de niobium (A_0), permet de calculer le nombre total de moles N de toutes les espèces présentes à l'abscisse x (formules (1) ou (1') selon le cas) .

$S_r = | S - xpH |$ est appelée surface potentiométrique réduite.

La formule (2) permet d'atteindre $\frac{A}{\gamma_0}$, nombre de moles de l'espèce initiale (de condensation γ_0), restant à l'abscisse x . Le nombre de moles de la nouvelle espèce formée est donc:

$$n = N - \frac{A}{\gamma_0}$$

Nous pouvons alors calculer la condensation de cette nouvelle espèce:

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

Pour une simple détermination de la condensation de la nouvelle espèce , nous pouvons utiliser une méthode de calcul plus rapide, faisant intervenir la proportion de chacune des espèces par rapport au nombre d'atomes de niobium en solution.

La proportion de l'espèce initiale $\frac{1}{\gamma_0} \frac{A}{A_0}$ est obtenue par la formule (2) . La proportion de la nouvelle espèce est :

$$\frac{n}{A_0} = \frac{N}{A_0} - \frac{1}{\gamma_0} \frac{A}{A_0} = \frac{N}{A_0} - \frac{N_0}{A_0} - \frac{1}{\gamma_0} \frac{A}{A_0} + \frac{N_0}{A_0}$$

soit
$$-\frac{n}{A_0} = \frac{N - N_0}{A_0} + \frac{1}{\gamma_0} \left(1 - \frac{A}{A_0} \right)$$

La condensation de la nouvelle espèce est alors :

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

III - ACIDIFICATION DES SOLUTIONS DE NONANIOPATES DE TETRAMETHYLAMMONIUM ET TETRAETHYLAMMONIUM

Sur les figures 5 et 6 nous avons représenté le réseau de courbes potentiométriques relatives à l'addition d'acide chlorhydrique aux solutions de nos deux niobates. Ces solutions atteignent rapidement l'équilibre après addition d'acide et restent limpides jusqu'à pH 5,5 environ.

La figure 5 montre que dans le cas du niobate de tétraméthylammonium, le pH décroît rapidement jusqu'à l'abscisse $x = 0,11 \text{ H}^+/\text{Nb}$ puis beaucoup plus lentement au delà : l'addition d'acide n'affecte que peu le pH dans le domaine $0,11 < x < 0,44$. A partir de l'abscisse 0,44 , le

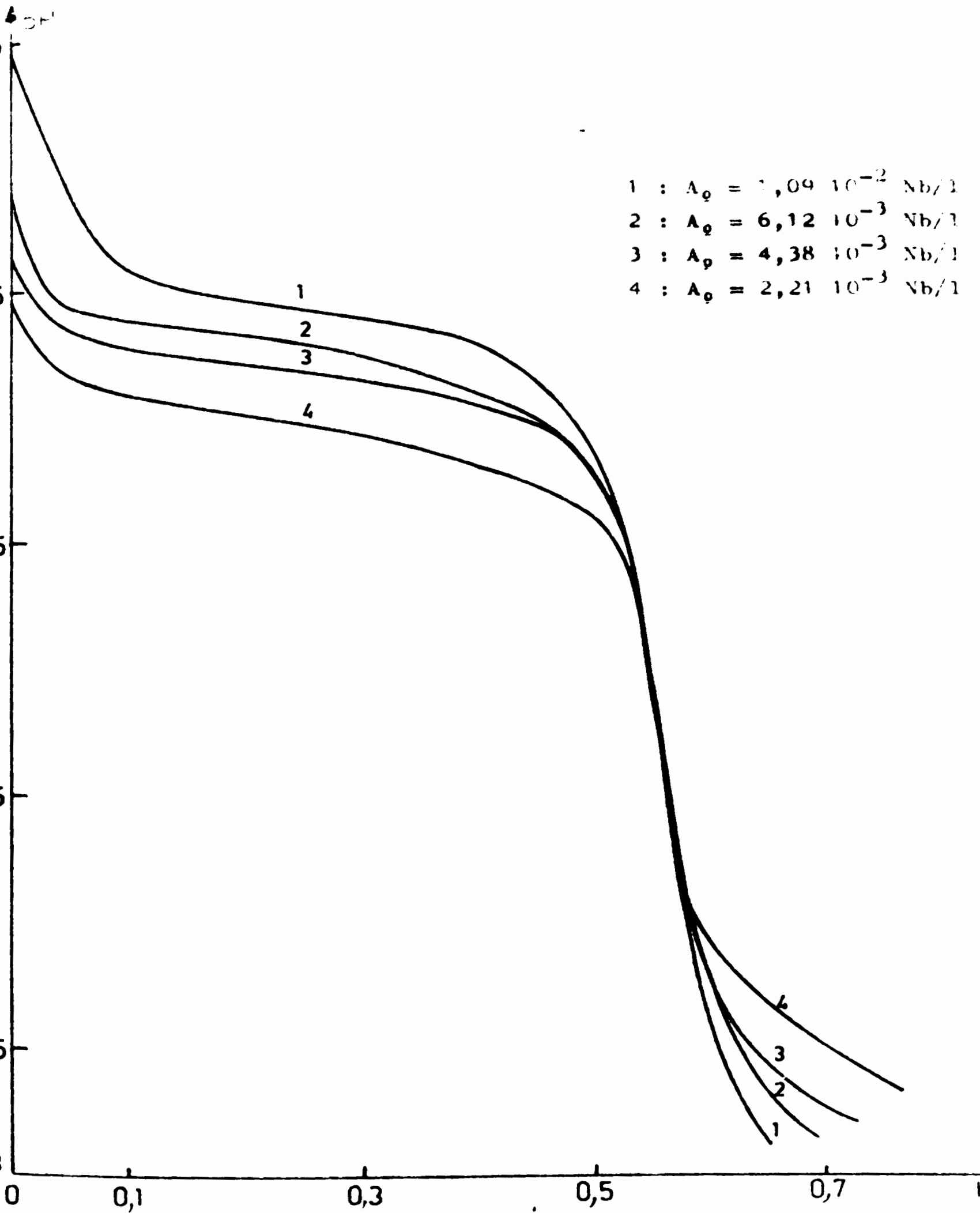


Figure 5- Réseau de courbes potentiométriques obtenu par addition d'acide HCl au nonaniobate de tétraméthylammonium.

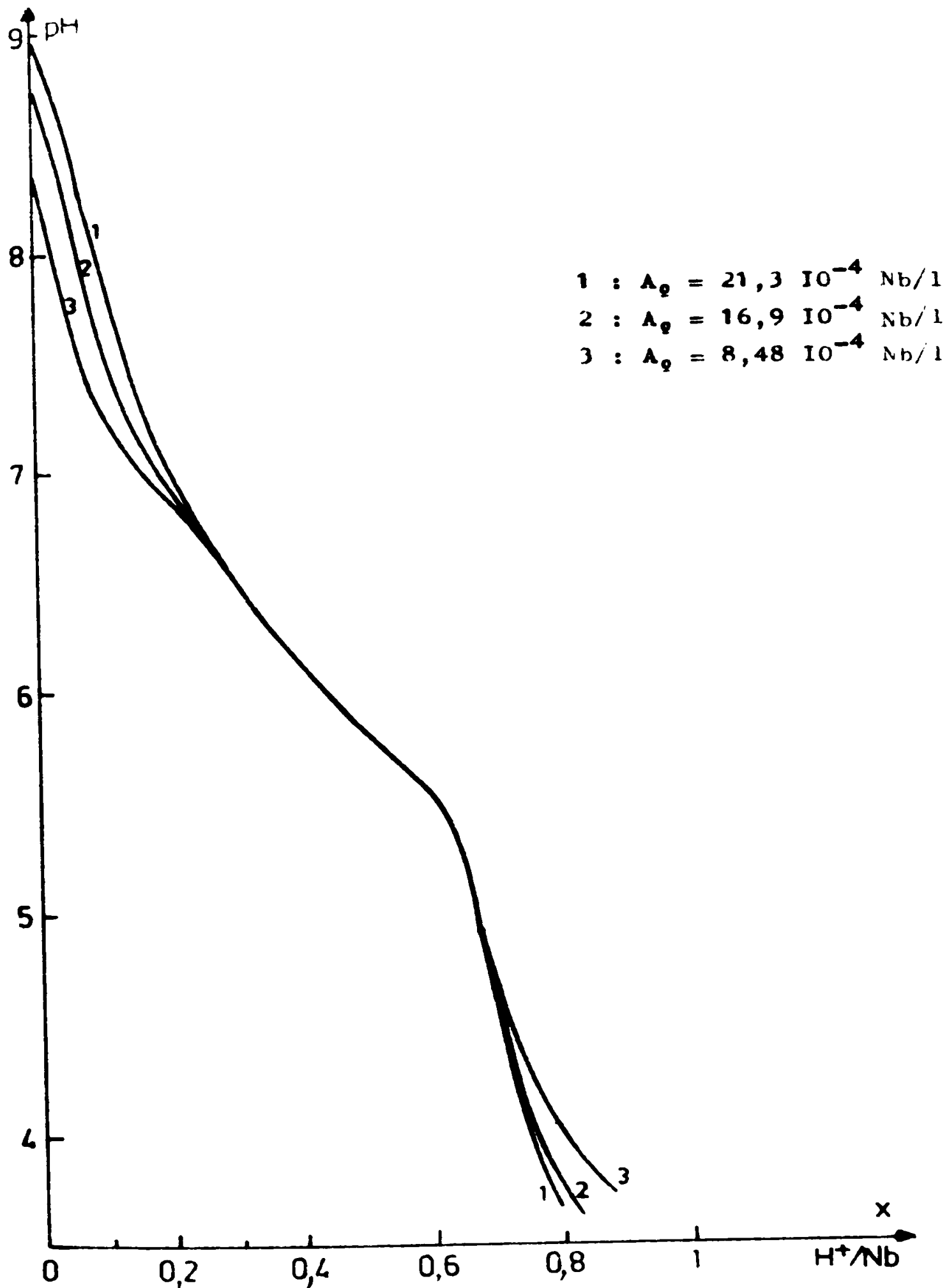


Figure 5 - Réseau de courbes potentiométriques obtenu par addition d'acide HCl au nonanoate de tétraéthylammonium.

pH décroît de nouveau rapidement jusqu'à l'abscisse $x = 0,55$ où l'hémipentoxyde de niobium précipite.

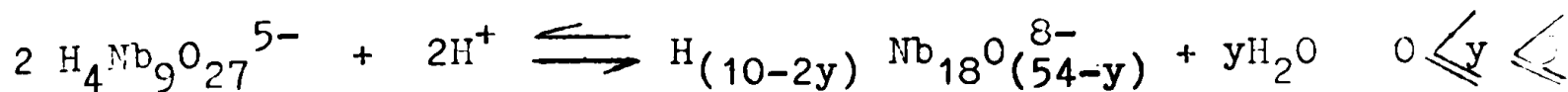
Dans le cas du niobate de tétraéthylammonium, l'allure des courbes potentiométriques représentées sur la figure 6 est différente : l'addition d'acide provoque une grande variation de pH jusqu'à l'abscisse 0,22. Aux abscisses supérieures, les courbes sont confondues et l'hémipentoxyde de niobium précipite après addition de 0,66 H^+/Nb .

1° Cas du nonaniobate de tétraméthylammonium

Nous avons en premier lieu, vérifié que les ions en solution au départ sont bien nonacondensés: en effet, seul un calcul pour lequel $\gamma_0 = 9$ (formule(2)) conduit à une série de valeurs cohérentes de la condensation γ des nouvelles espèces . Le tableau 3 qui rassemble les principaux résultats montre que les nouvelles espèces formées sont de condensation $\gamma = 18$.

x	$\frac{N_0 - N}{A_0}$	S_r	$\frac{A}{A_0}$	$1 - \frac{A}{A_0}$	$\frac{n}{A_0}$	γ
0,0125	0,0036	0,002	0,929	0,071	0,004	17,8
0,0250	0,0088	0,004	0,851	0,149	0,008	18,6
0,0375	0,0152	0,009	0,726	0,274	0,015	18,2
0,0500	0,0230	0,016	0,582	0,418	0,023	18,1
0,0625	0,0314	0,024	0,459	0,541	0,029	18,6
0,0750	0,0390	0,033	0,356	0,644	0,033	19,5
0,0875	0,0475	0,043	0,268	0,732	0,034	21,5
0,1000	0,0500	0,047	0,160	0,840	0,033	19,5

La variation de A/A_0 en fonction de x montre que: lorsque x tend vers 0,111, A/A_0 tend vers zéro pendant que n/A_0 tend vers 1/9. Entre les abscisses 0 et 0,111, l'addition d'acide conduit donc à l'équilibre :



La condensation du niobium étant nouvelle, il ne nous est pas possible de préciser l'acidité de la nouvelle espèce qui dépend du nombre d'atomes d'oxygènes nécessaires à l'édification de cet ion. Les mesures du pH aux différentes abscisses du tableau 3 nous ont permis d'évaluer la constante de cet équilibre:

$$K_1 = \frac{(\text{H}_{(10-2y)}\text{Nb}_{18}\text{O}_{(54-y)}^{8-})}{(\text{H}_4\text{Nb}_9\text{O}_{27}^{5-})^2 (\text{H}^+)^2} = \frac{(n/A_0) 1/A_0}{(1/9 A/A_0)^2 (\text{H}^+)^2}$$

Cette constante est de l'ordre de $3 \cdot 10^{16}$ (tableau 4)

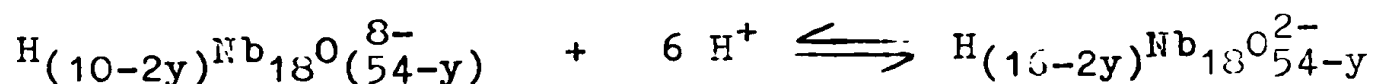
x	pH	$A \cdot 10^2$	$n \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^{-16}$
0,0125	7,36	1,011	0,042	1,8
0,0250	7,21	0,926	0,087	2,3
0,0375	7,06	0,790	0,166	2,8
0,0500	6,91	0,633	0,256	2,1
0,0625	6,77	0,499	0,313	3,5
0,075	6,64	0,387	0,355	3,6
0,0875	6,57	0,291	0,369	4,8

Il est facile de montrer qu'au delà de l'abscisse $x = 0,111$, il y a simple protonation de la nouvelle espèce. En effet, en $x = 0,555$, le nombre de moles de niobate en solution est nul puisque tout le niobium a précipité sous forme d'hémipentoxyde. Or, la variation du nombre de moles entre les abscisses 0,444 et 0,555 calculée par la formule (1) est :

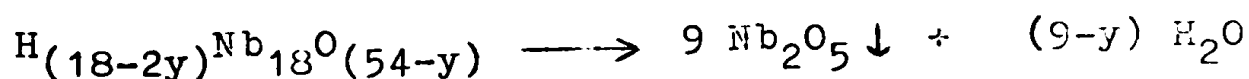
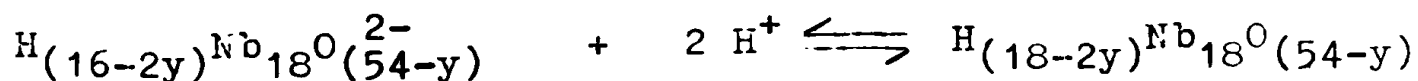
$$\frac{N_{0,444} - N_{0,555}}{A_0} = 0,055 = \frac{N_{0,444}}{A_0} = \frac{1}{\gamma}$$

donc en $x = 0,444$, $\gamma = 18,2$.

Entre les abscisses 0,111 et 0,444, l'addition d'acide conduit donc à l'équilibre :



Au delà de l'abscisse 0,444, l'addition d'acide provoque la précipitation de l'hémipentoxyde de niobium ; cette précipitation étant totale pour $x = 0,555$:



2° Cas du nonaniobate de tétraéthylammonium

Dans les solutions aqueuses de nonaniobate de tétraéthylammonium apparaissent, après deux semaines environ d'attente, de nombreuses particules en suspension. Un phénomène analogue a déjà été rencontré dans les solutions

aqueuses vieillies d'hexaniobates de potassium (24) , et il a été attribué à une formation probable de hauts polymères au cours du temps. Ce phénomène n'existant pas dans les solutions de nonaniobate de tétraméthylammonium et l'acidification favorisant la polymérisation, nous avons pensé à un comportement en solution différent de nos deux sels.

Nous avons dans ce cas également vérifié que la condensation des espèces ioniques en solution au départ est bien 9 : seul le calcul pour lequel $\delta_0 = 9$ nous donne des valeurs cohérentes de δ .

2 - 1 Domaine compris entre $x = 0$ et $x = 0,111$

Le tableau 5 montre que, pour ce domaine, la condensation des nouvelles espèces formées est 18.

x	$\frac{N_0 - N}{A_0}$	S_r	$\frac{A}{A_0}$	$1 - \frac{A}{A_0}$	$\frac{n}{A_0}$	δ
0,020	0,0073	0,003	0,880	0,120	0,006	20
0,040	0,0154	0,007	0,754	0,246	0,012	20,5
0,060	0,0250	0,018	0,551	0,449	0,025	18
0,075	0,0320	0,029	0,412	0,588	0,033	17,5
0,085	0,0385	0,039	0,316	0,684	0,038	18
0,090	0,0400	0,045	0,275	0,725	0,040	18,1
0,100	0,0450	0,060	0,195	0,807	0,045	17,

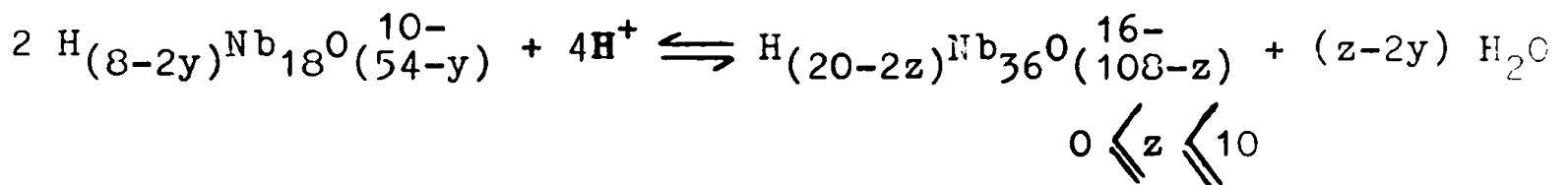
Tableau - 5 -

Les variations de A/A_0 et n/A_0 en fonction de x montrent que A/A_0 tend vers zéro et n/A_0 tend vers $1/10$, lorsque x tend

x	$\frac{N_o - N}{A_o}$	S_r	$\frac{A}{A_o}$	$1 - A/A_o$	$\frac{n}{A_o}$	γ
0,126	0,0020	0,0013	0,901	0,099	0,0027	36,7
0,150	0,0109	0,0069	0,619	0,381	0,0103	37,0
0,176	0,0174	0,0146	0,400	0,600	0,0159	37,7
0,200	0,0230	0,0313	0,181	0,819	0,0225	36,4
0,216	0,0250	0,0500	0,081	0,919	0,0260	35,0

Tableau - 7 -

En $x = 0,222$ l'isopolyanion de condensation 36 est seul présent en solution car A/A_o est voisin de zéro et n/A_o voisin de $1/36$. Dans le domaine $0,111 < x < 0,222$, l'addition d'acide provoque donc la formation de l'équilibre :

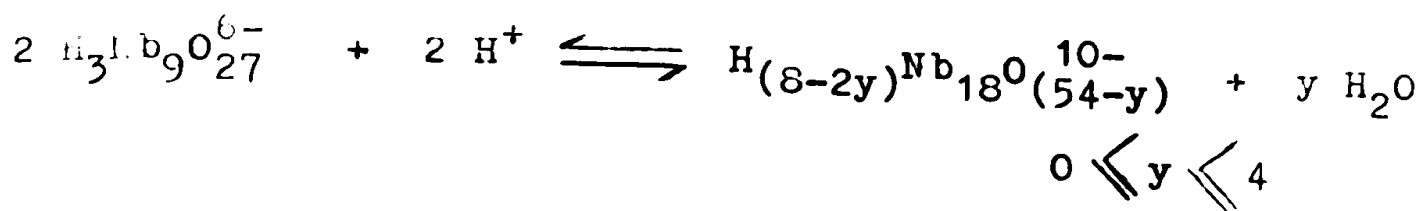


La constante de cet équilibre, K_3 , est de l'ordre de $2 \cdot 10^{33}$ (tableau 8).

x	pH	$A \cdot 10^2$	$n \cdot 10^4$	$K_3 \cdot 10^{-33}$
0,126	7,60	0,1919	0,0575	1,3
0,150	7,40	0,1318	0,2160	1,6
0,176	7,30	0,0852	0,3390	2,4
0,200	7,07	0,0385	0,4720	2,0
0,216	7,03	0,0172	0,5540	2,0

Tableau - 8 -

vers 0,111. Entre les abscisses $x = 0$ et $x = 0,111$ se produit donc l'équilibre :



La constante de cet équilibre :

$$K_2 = \frac{(\text{H}_{(8-2y)}\text{Nb}_{18}\text{O}_{(54-y)}^{10-})}{(\text{H}_3\text{Nb}_9\text{O}_{27}^{6-})^2 (\text{H}^+)^2}$$

est de l'ordre de $2 \cdot 10^{20}$ (tableau 6)

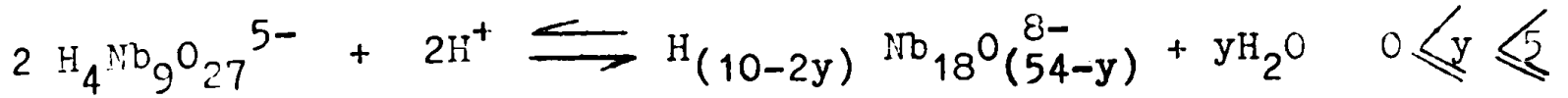
x	pH	A.10 ²	n.10 ⁴	K ₂ .10 ⁻²⁰
0,020	8,75	0,187	0,128	0,93
0,040	8,60	0,161	0,256	1,3
0,060	8,35	0,117	0,532	1,6
0,075	8,17	0,088	0,703	1,7
0,085	8,05	0,067	0,809	1,8
0,090	8,00	0,0586	0,852	2,0

Tableau - 6 -

2 - 2 Domaine compris entre $x = 0,111$ et $x = 0,222$

A l'abscisse $x = 0,111$, la composition de la solution est connue: seul est présent l'isopolyanion de condensation 18. En prenant cette abscisse comme origine, un calcul analogue au précédent nous a permis d'établir le tableau 7 qui montre que la condensation des nouvelles espèces formées est voisine de 36.

La variation de A/A_0 en fonction de x montre que: lorsque x tend vers 0,111 , A/A_0 tend vers zéro pendant que n/A_0 tend vers 1/9. Entre les abscisses 0 et 0,111 , l'addition d'acide conduit donc à l'équilibre :



La condensation du niobium étant nouvelle, il ne nous est pas possible de préciser l'acidité de la nouvelle espèce qui dépend du nombre d'atomes d'oxygènes nécessaires à l'édification de cet ion. Les mesures du pH aux différentes abscisses du tableau 3 nous ont permis d'évaluer la constante de cet équilibre:

$$K_1 = \frac{(\text{H}_{(10-2y)}\text{Nb}_{18}\text{O}_{(54-y)}^{8-})}{(\text{H}_4\text{Nb}_9\text{O}_{27}^{5-})^2 (\text{H}^+)^2} = \frac{(n/A_0) 1/A_0}{(1/9 A/A_0)^2 (\text{H}^+)^2}$$

Cette constante est de l'ordre de $3 \cdot 10^{16}$ (tableau 4)

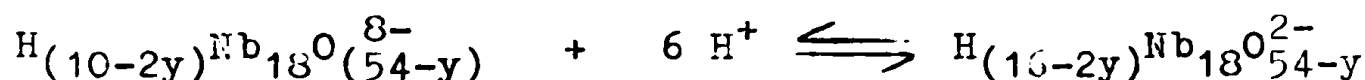
x	pH	$A \cdot 10^2$	$n \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^{-16}$
0,0125	7,36	1,011	0,042	1,8
0,0250	7,21	0,926	0,087	2,3
0,0375	7,06	0,790	0,166	2,8
0,0500	6,91	0,633	0,256	2,1
0,0625	6,77	0,499	0,313	3,5
0,075	6,64	0,387	0,355	3,6
0,0875	6,57	0,291	0,369	4,8

Il est facile de montrer qu'au delà de l'abscisse $x = 0,111$, il y a simple protonation de la nouvelle espèce. En effet, en $x = 0,555$, le nombre de moles de niobate en solution est nul puisque tout le niobium a précipité sous forme d'hémipentoxyde. Or, la variation du nombre de moles entre les abscisses 0,444 et 0,555 calculée par la formule (1) est :

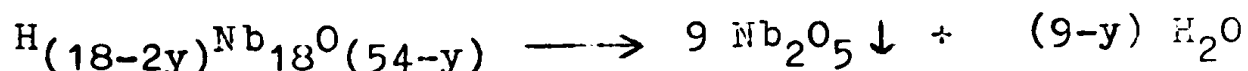
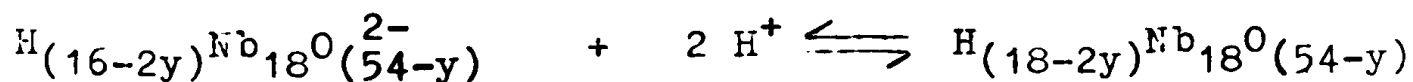
$$\frac{N_{0,444} - N_{0,555}}{A_c} = 0,055 = \frac{N_{0,444}}{A_o} = \frac{1}{\gamma}$$

donc en $x = 0,444$, $\gamma = 18,2$.

Entre les abscisses 0,111 et 0,444, l'addition d'acide conduit donc à l'équilibre :



Au delà de l'abscisse 0,444, l'addition d'acide provoque la précipitation de l'hémipentoxyde de niobium ; cette précipitation étant totale pour $x = 0,555$:



2° Cas du nonaniobate de tétraéthylammonium

Dans les solutions aqueuses de nonaniobate de tétraéthylammonium apparaissent, après deux semaines environ de repos, de nombreuses particules en suspension. Le phénomène analogue a déjà été rencontré dans les solutions

aqueuses vieillies d'hexaniobates de potassium (24) , et il a été attribué à une formation probable de hauts polymères au cours du temps. Ce phénomène n'existant pas dans les solutions de nonaniobate de tétraméthylammonium et l'acidification favorisant la polymérisation, nous avons pensé à un comportement en solution différent de nos deux sels.

Nous avons dans ce cas également vérifié que la condensation des espèces ioniques en solution au départ est bien 9 : seul le calcul pour lequel $\delta_0 = 9$ nous donne des valeurs cohérentes de δ .

2 - 1 Domaine compris entre $x = 0$ et $x = 0,111$

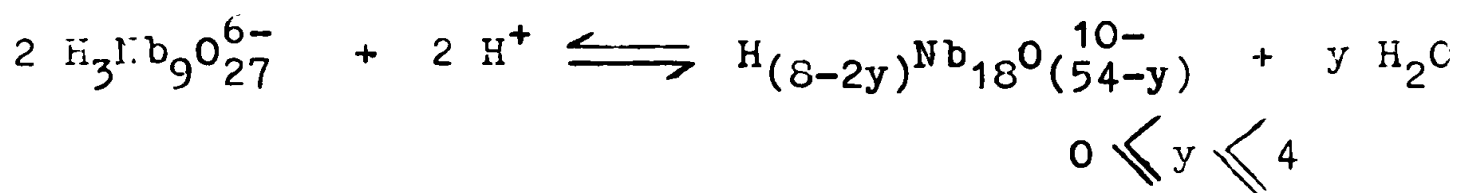
Le tableau 5 montre que, pour ce domaine, la condensation des nouvelles espèces formées est 18.

x	$\frac{N_0 - N}{A_0}$	S_r	$\frac{A}{A_0}$	$1 - \frac{A}{A_0}$	$\frac{n}{A_0}$	δ
0,020	0,0073	0,003	0,880	0,120	0,006	20
0,040	0,0154	0,007	0,754	0,246	0,012	20,5
0,060	0,0250	0,018	0,551	0,449	0,025	18
0,075	0,0320	0,029	0,412	0,588	0,033	17,8
0,085	0,0385	0,039	0,316	0,684	0,038	18
0,090	0,0400	0,045	0,275	0,725	0,040	18,1
0,100	0,0450	0,060	0,193	0,807	0,045	17,9

Tableau - 5 -

Les variations de A/A_0 et n/A_0 en fonction de x montrent que

vers 0,111. Entre les abscisses $x = 0$ et $x = 0,111$ se produit donc l'équilibre :



La constante de cet équilibre :

$$K_2 = \frac{(\text{H}_{(8-2y)}\text{Nb}_{18}\text{O}_{(54-y)}^{10-})}{(\text{H}_3\text{Nb}_9\text{O}_{27}^{6-})^2 (\text{H}^+)^2}$$

est de l'ordre de $2 \cdot 10^{20}$ (tableau 6)

x	pH	$A \cdot 10^2$	$n \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^{-20}$
0,020	8,75	0,187	0,128	0,93
0,040	8,60	0,161	0,256	1,3
0,060	8,35	0,117	0,532	1,6
0,075	8,17	0,088	0,703	1,7
0,085	8,05	0,067	0,809	1,8
0,090	8,00	0,0586	0,852	2,0

Tableau - 6 -

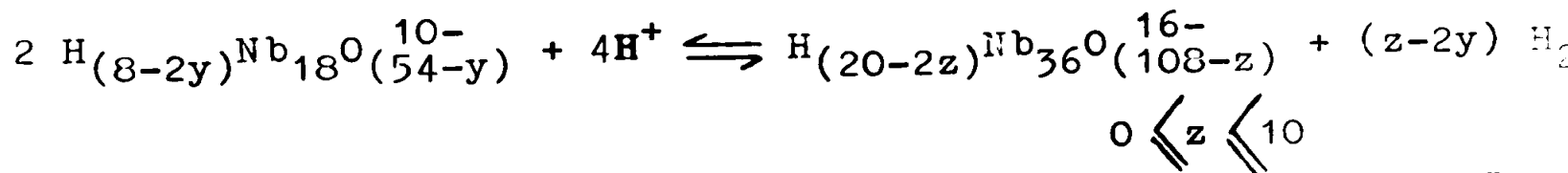
2 - 2 Domaine compris entre $x = 0,111$ et $x = 0,222$

A l'abscisse $x = 0,111$, la composition de la solution est connue: seul est présent l'isopolyanion de condensation 18. En prenant cette abscisse comme origine, le calcul analogue au précédent nous a permis d'établir le tableau 7 qui montre que la condensation des nouvelles espèces formées est voisine de...

x	$\frac{N_o - N}{A_o}$	S_r	$\frac{A}{A_o}$	$1 - A/A_o$	$\frac{n}{A_o}$	γ
0,126	0,0026	0,0013	0,901	0,099	0,0027	36,
0,150	0,0109	0,0069	0,619	0,381	0,0103	37,
0,176	0,0174	0,0146	0,400	0,600	0,0159	37,
0,200	0,0230	0,0313	0,181	0,819	0,0225	36,
0,216	0,0250	0,0500	0,081	0,919	0,0260	36,

Tableau - 7 -

En $x = 0,222$ l'isopolyanion de condensation 36 est seul présent en solution car A/A_o est voisin de zéro et n/A_o voisin de $1/36$. Dans le domaine $0,111 < x < 0,222$, l'addition d'acide provoque donc la formation de l'équilibre :



La constante de cet équilibre, K_3 , est de l'ordre de $2 \cdot 10^{33}$ (tableau 8).

x	pH	$A \cdot 10^2$	$n \cdot 10^4$	$K_3 \cdot 10^{-33}$
0,126	7,60	0,1919	0,0575	1,3
0,150	7,40	0,1318	0,2160	1,6
0,176	7,30	0,0852	0,3390	2,4
0,200	7,07	0,0385	0,4720	2,0
0,216	7,03	0,0172	0,5540	2,0

Tableau - 8 -

IV - ADDITION DE BASE AUX SOLUTIONS DE NONANIODE DE TETRAMETHYLAMMONIUM

Sur la figure 7, nous avons représenté le réseau de courbes potentiométriques relatif à l'addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium à des solutions de nonaniobate de tétraméthylammonium. Les solutions doivent être agitées pendant quatre jours pour que les équilibres soient atteints.

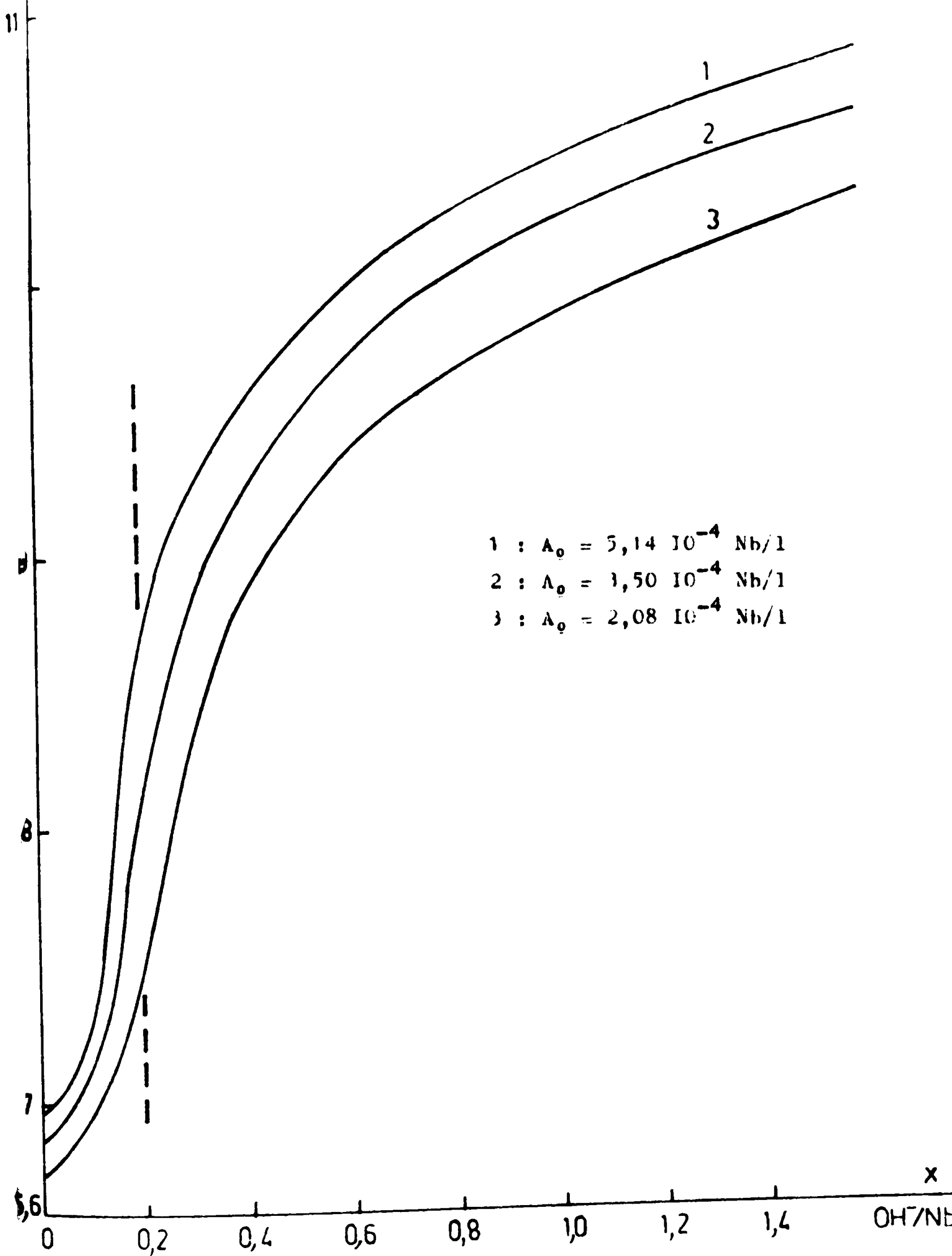
Les différentes courbes de la figure 7 présentent un point d'inflexion vers l'abscisse $x = 0,2$, ce qui montre qu'il y a formation d'un composé stable à cette abscisse.

1° Domaine compris entre $x = 0$ et $x = 0,194$

La condensation de la nouvelle espèce peut être calculée comme précédemment, mais l'utilisation de la représentation $pH = f(OH^-/Nb)$, implique la substitution de la formule (1') à la formule (1) :

$$(1') \quad \frac{dS}{d \log A_0} = \frac{N - N_0}{A_0}$$

Le tableau 9 montre que l'addition de base aux solutions de nonaniobate provoque la transformation des ions nonacondensés en ions tétracondensés.



x	$\frac{N - N_0}{A_0}$	S_r	$\frac{A}{A_0}$	$1 - \frac{A}{A_0}$	$\frac{n}{A_0}$	δ
0,050	0,030	0,002	0,734	0,266	0,060	4,4
0,075	0,060	0,009	0,486	0,514	0,119	4,3
0,100	0,085	0,016	0,352	0,648	0,152	4,3
0,125	0,100	0,048	0,152	0,848	0,194	4,4
0,150	0,130	0,082	0,055	0,945	0,245	3,9
0,175	0,139	0,153	0,012	0,988	0,247	4,0

Tableau - 9 -

Lorsque x tend vers 0,194 , A/A_0 tend vers zéro et n/A_0 tend vers 1/4 . Entre les abscisses $x = 0$ et $x = 0,194$, l'addition de base conduit à l'équilibre :



La constante de cet équilibre:

$$K_4 = \frac{(\text{H}_9\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{3-})^9}{(\text{H}_4\text{Nb}_9\text{O}_{27}^{5-})^4 (\text{OH}^-)^7} \cdot 1$$

est de l'ordre de $2 \cdot 10^{28}$ (tableau 10).

x	pOH	$A \cdot 10^3$	$n \cdot 10^3$	$K_4 \cdot 10^{-28}$
0,075	6,92	0,265	0,056	2,0
0,100	6,66	0,180	0,078	2,8
0,125	6,32	0,078	0,100	3,0
0,150	5,90	0,028	0,126	1,6
0,175	5,45	0,004	0,130	1,7

A l'abscisse $x = 0,194$, seul est présent l'isopolyanion tétra-condensé; ce qui correspond au point d'inflexion des courbes potentiométriques.

2° Domaine $x > 0,194$

L'étude de la fonction Z montre que l'addition supplémentaire de base provoque la décondensation des ions tétramères. Cette fonction Z représente la charge moyenne par atome de niobium de tous les isopolyanions présents en solution (25 et 26).

$$Z = X - \frac{(\text{OH}^-)}{A_0} \quad \text{avec} \quad X = x + 0,555$$

Si tous les isopolyanions présents dans ce domaine étaient de même condensation , 4 dans notre cas , l'ensemble des points expérimentaux $Z = f(\text{pOH})$ se placeraient sur une même courbe .

Nous avons calculé la fonction Z à différentes abscisses $0,194 < x < 0,550$ des courbes potentiométriques (tableau 11):

	$A_0 = 5,14 \cdot 10^{-4}$ (Nb/l)		$A_0 = 3,50 \cdot 10^{-4}$ (Nb/l)		$A_0 = 2,08 \cdot 10^{-4}$ (Nb/l)	
X	pOH	Z	pOH	Z	pOH	Z
0,755	5,32	0,754	5,84	0,751	6,50	0,753
0,805	4,98	0,785	5,47	0,795	6,08	0,801
0,855	4,75	0,820	5,14	0,854	5,66	0,844
0,905	4,58	0,854	4,93	0,871	5,37	0,884
0,955	4,44	0,884	4,76	0,905	5,14	0,920
1,005	4,32	0,912	4,62	0,936	4,98	0,955
1,055	4,20	0,937	4,4	0,966	4,85	0,987
1,105	4,10	0,959	4,27	0,989	4,72	1,016

Nous avons représenté sur la figure 8 , les valeurs calculées de Z en fonction du pOH, aux diverses concentrations A_0 . Nous constatons que les points expérimentaux, relatifs aux différentes valeurs de A_0 , ne se placent pas sur une courbe unique; ceci implique l'existence d'isopolyanions de différents degrés de condensation.

Plusieurs travaux antérieurs (9, 11 et 19) ont montré que l'addition de base aux isopolyanions tétracondensés du niobium V, provoquait leur transformation en ions monomères . Nous devons nous attendre à un phénomène analogue.

Nous avons calculé la condensation moyenne des nouvelles espèces formées , en prenant $x = 0,194$ comme origine. La composition des solutions est connue à cette abscisse : seule est présente l'espèce $H_9Nb_4O_{16}^{3-}$.

Les résultats rassemblés dans le tableau 12, montrent que l'addition de base provoque un phénomène complexe.

x	$\frac{N - N_0}{A_0}$	S_r	$\frac{A}{A_0}$	$1 - \frac{A}{A_0}$	$\frac{n}{A_0}$	\bar{x}
0,244	0,14	0,007	0,539	0,462	0,255	1,8
0,294	0,25	0,027	0,290	0,710	0,428	1,7
0,344	0,37	0,047	0,150	0,850	0,300	1,6
0,394	0,45	0,075	0,084	0,916	0,210	1,5
0,444	0,53	0,102	0,040	0,960	0,140	1,4
0,494	0,60	0,135	0,027	0,973	0,100	1,3

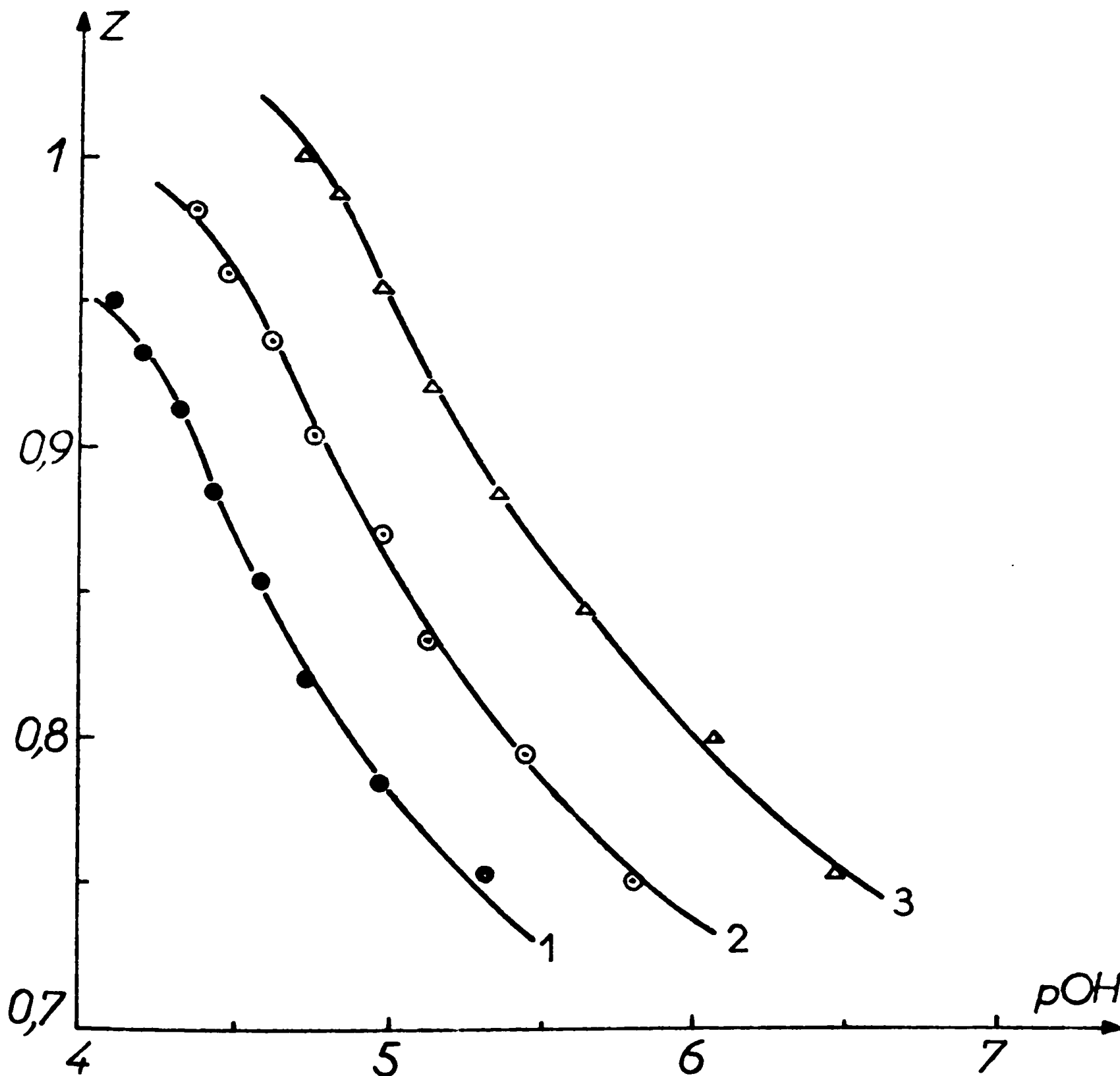
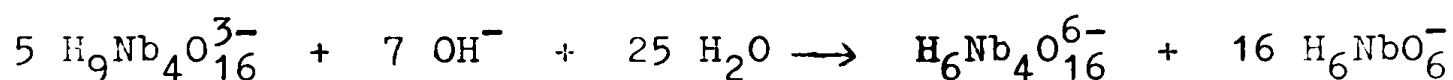


Figure 8 - Valeurs calculées de Z en fonction du pOH :

(1) : $A_0 = 5,14 \cdot 10^{-4}$ Nb/l (2) : $A_0 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ Nb/l

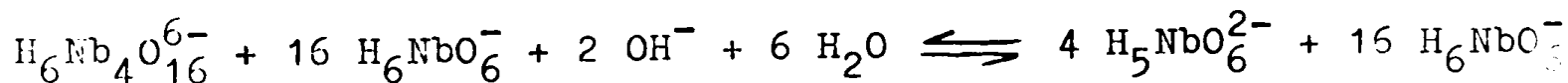
(3) : $A_0 = 2,08 \cdot 10^{-4}$ Nb/l

La condensation moyenne des isopoly-anions formés est d'abord voisine de 2 puis tend vers 1. Le graphe représentant les variations de A/A_0 en fonction de x (où A représente $H_9Nb_4O_{16}^{3-}$) montre que A/A_0 tend vers zéro quand x tend vers 0,544 (figure 9). Pour expliquer ce phénomène, nous n'avons trouvé qu'une interprétation compatible avec les travaux antérieurs: il y a compétition entre la déprotonation des espèces tétracondensées et la formation d'ions monomères. A l'abscisse 0,544 OH^-/Nb , seraient donc en équilibre, une espèce tétracondensée nouvelle et une espèce monocondensée; cette dernière étant prépondérante. Le bilan des réactions qui se produisent pour $0,194 < x < 0,544$ est le suivant:



D'autre part, le graphe représentant les variations de n/A_0 en fonction de x montre que lorsque x tend vers 0,644, n/A_0 tend vers 1 (figure 9). A l'abscisse $x = 0,644$, ne sont donc présents que des ions monocondensés.

Entre les abscisses $x = 0,544$ et $x = 0,644$, il y a donc décondensation des ions tétramères restants en ions monocondensés, suivant l'équilibre:



A l'abscisse $x = 0,644$, ne sont donc présentes que les deux espèces monomères les moins basiques.

L'addition de base entre les abscisses 0,194 et 0,644, provoque la transformation des ions tétra-

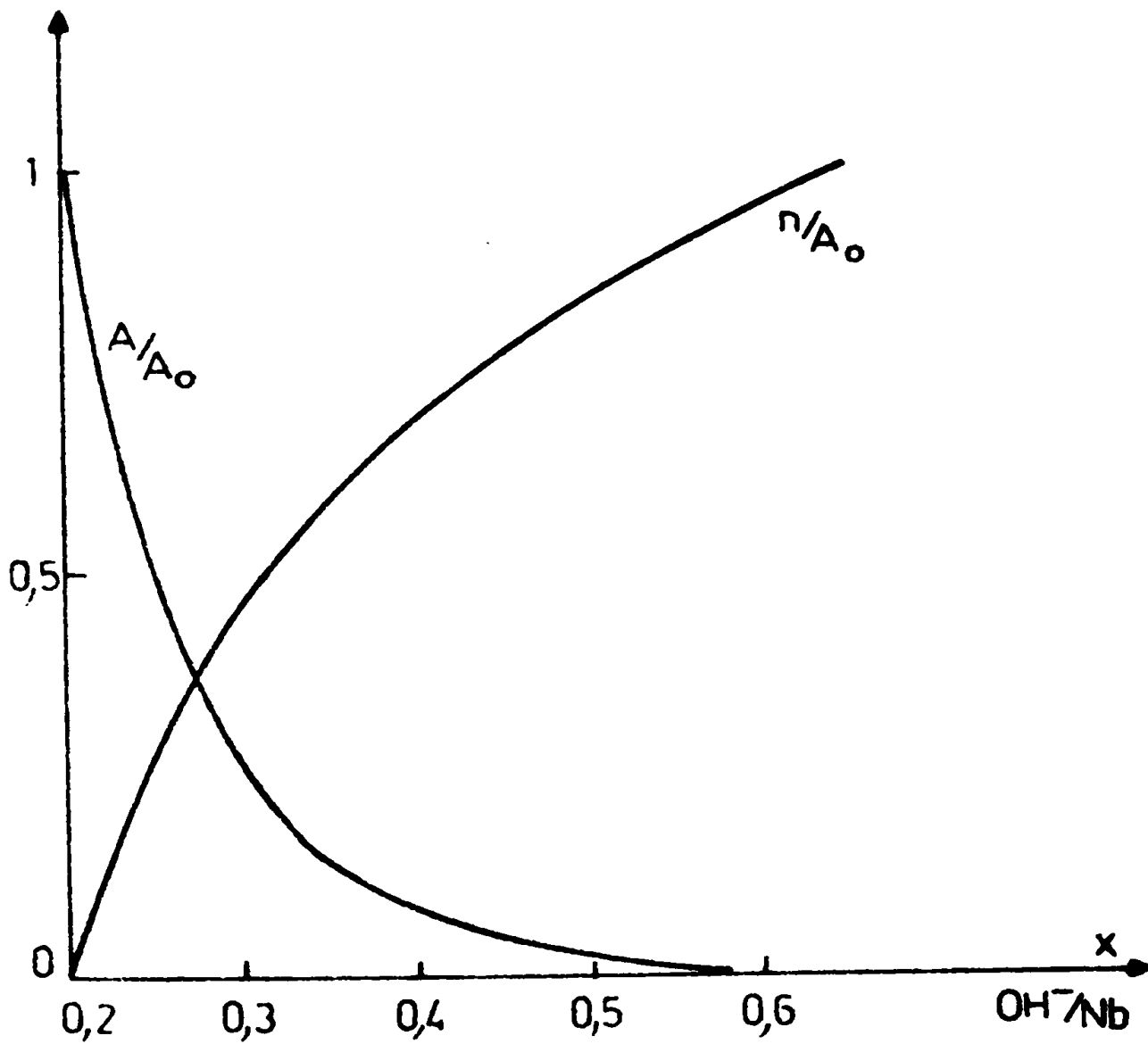
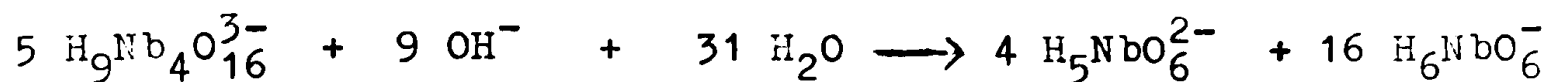


Figure 9 - Variations de A/A_0 et de n/A_0 en fonction de x .

condensés en ions monocondensés . Le bilan des réactions est le suivant :



Au delà de l'abscisse 0,644 OH^-/Nb l'addition supplémentaire de base provoque la déprotonation des espèces monomères.

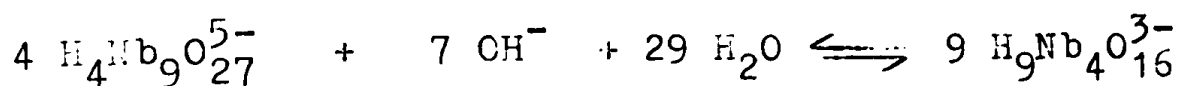
L'addition de base aux solutions de nonaniobate de tétraméthylammonium nous a permis de mettre clairement en évidence, l'existence du tétramère $\text{H}_9\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{3-}$ qui n'avait jamais encore été mentionnée. Il en est de même pour les ions monomères $\text{H}_5\text{NbO}_6^{2-}$ et H_6NbO_6^- ; ce dernier existe avec Mo(27)

Cependant, le résultat le plus remarquable de cette étude , nous semble être l'absence des isopolyanions de condensation 6, au cours du processus de décondensation des nonaniobates. En effet, de tous les isopolyanions du niobium V , ces espèces sont les plus stables car de structure la plus compacte (28 et 15).

Le passage direct des espèces nonamères aux espèces tétramères, sans intermédiaire hexacondensé, pouvant donner de précieux renseignements quant à la compréhension du mécanisme d'édification structurale des nonaniobates; nous avons tenu à le vérifier par une méthode spectroscopique dans l'ultra-violet.

IV - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE DES SOLUTIONS
BASQUES DE NONA-NIOBATE DE TETRAMETHYLAMMONIUM

Nous nous proposons de vérifier que pour x compris entre 0 et 0,194 OH^-/Nb , l'addition de base provoque réellement la transformation des espèces nonamères en espèces tétramères suivant l'équilibre:



Pour ce faire, nous montrerons d'abord que, dans le domaine étudié, n'existent que deux espèces niobiques, puis, que l'équilibre qui s'établit entre elles est bien celui précédemment écrit.

Pour montrer l'existence d'un équilibre unique, nous avons utilisé la méthode de COLLEMAN (29): Dans le cas d'un équilibre unique entre deux espèces absorbantes, il existe, pour des solutions de concentration constante en niobium, une relation entre les absorptions A_{ij} des différentes solutions (i et j étant respectivement les indices relatifs à la longueur d'onde et à une solution contenant j ions OH^- par atome de niobium). Cette relation est une relation de proportionnalité entre les expressions $(A_{ij} - A_{ij'})$ et $(A_{i'j} - A_{i'j'})$.

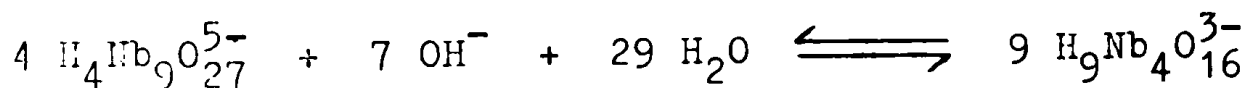
La figure 11 représente les graphes de la fonction $(A_{ij} - A_{ij'}) = f(A_{i'j} - A_{i'j'})$ à différentes longueurs d'onde et pour le domaine $0 < x < 0,194$. Les valeurs des absorptions sont tirées des courbes d'absorption et d'émission.

représentées sur la figure 10; les spectres ont été réalisés sur un BECKMAN ACTA III.

Les graphes représentant la fonction $(A_{ij} - A_{ij'}) = f(A_{i',j} - A_{i',j'})$ sont des droites qui passent par l'origine; nous avons donc bien un équilibre unique entre deux espèces niobiques.

Pour vérifier que cet équilibre est bien celui proposé, nous avons utilisé une méthode mise au point au laboratoire (9) d'après les travaux de NEWMAN et coll.(29_b).

Cette méthode consiste à rechercher, pour une longueur d'onde donnée, une relation entre l'absorption d'une solution de pH déterminé et la constante K_4 de l'équilibre supposé. Si l'équilibre réel est bien celui écrit, les valeurs expérimentales doivent vérifier la relation trouvée. Dans notre cas, l'équilibre supposé est le suivant:



et sa constante d'équilibre:

$$K_4 = \frac{(\text{H}_9\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{3-})^9}{(\text{H}_4\text{Nb}_9\text{O}_{27}^{5-})^4 (\text{OH}^-)^7} = \frac{(C_4)^9}{(C_9)^4 (\text{OH}^-)^7}$$

- En appelant C la concentration totale en atomes de niobium.
- C_9 et C_4 les concentrations molaires des espèces de condensations 9 et 4 respectivement.
- ϵ_9 et ϵ_4 leurs coefficients d'extinction molaire respectifs.
- et λ_0 l'absorbance, à la longueur d'onde donnée, des espèces

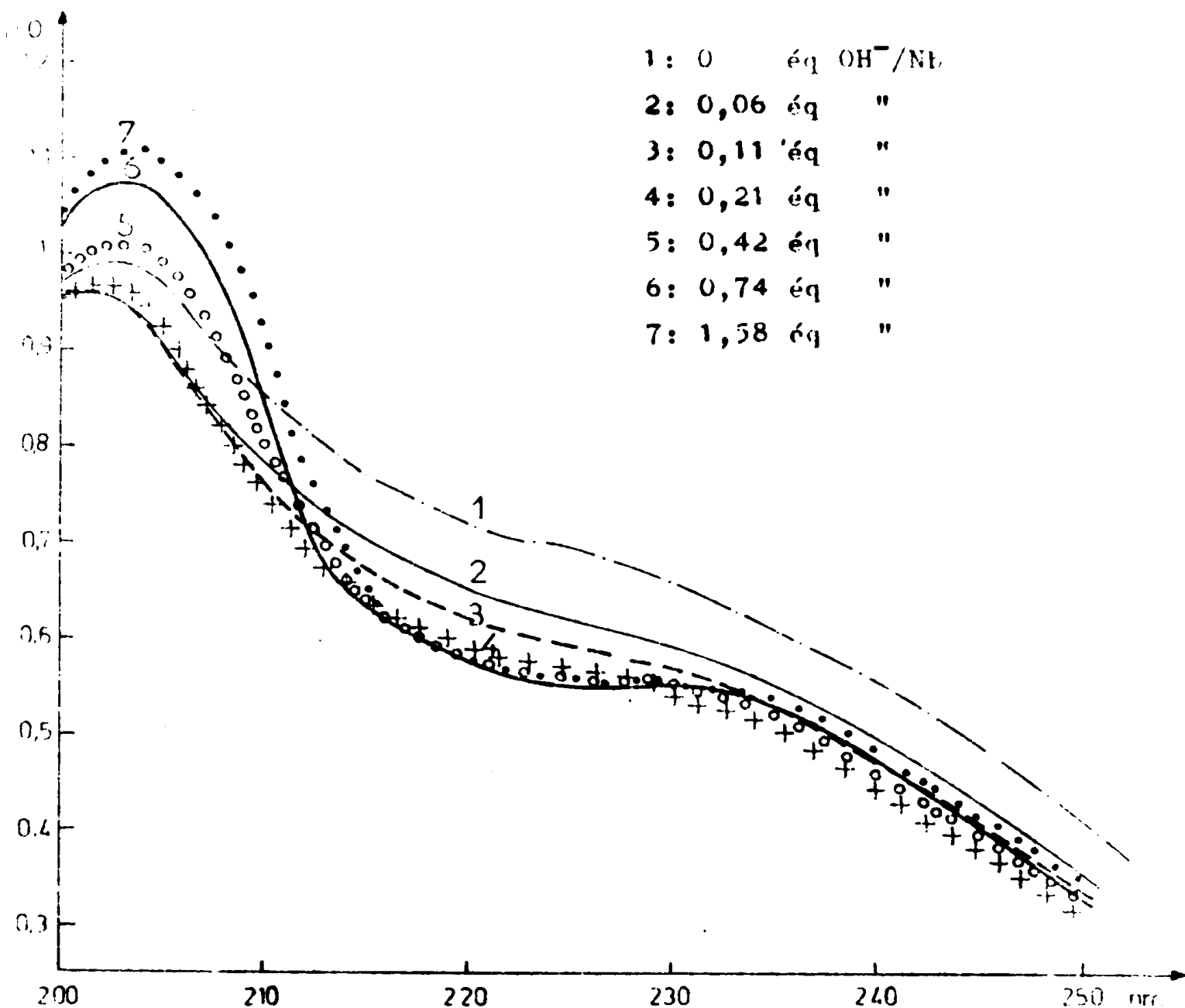


Figure 10 - Courbes spectrophotométriques obtenues par addition de quantités croissantes d'hydroxyde de tétraméthylammonium à une solution de nonaniobate de tétraméthylammonium de concentration : 10^{-4} Nb/l.

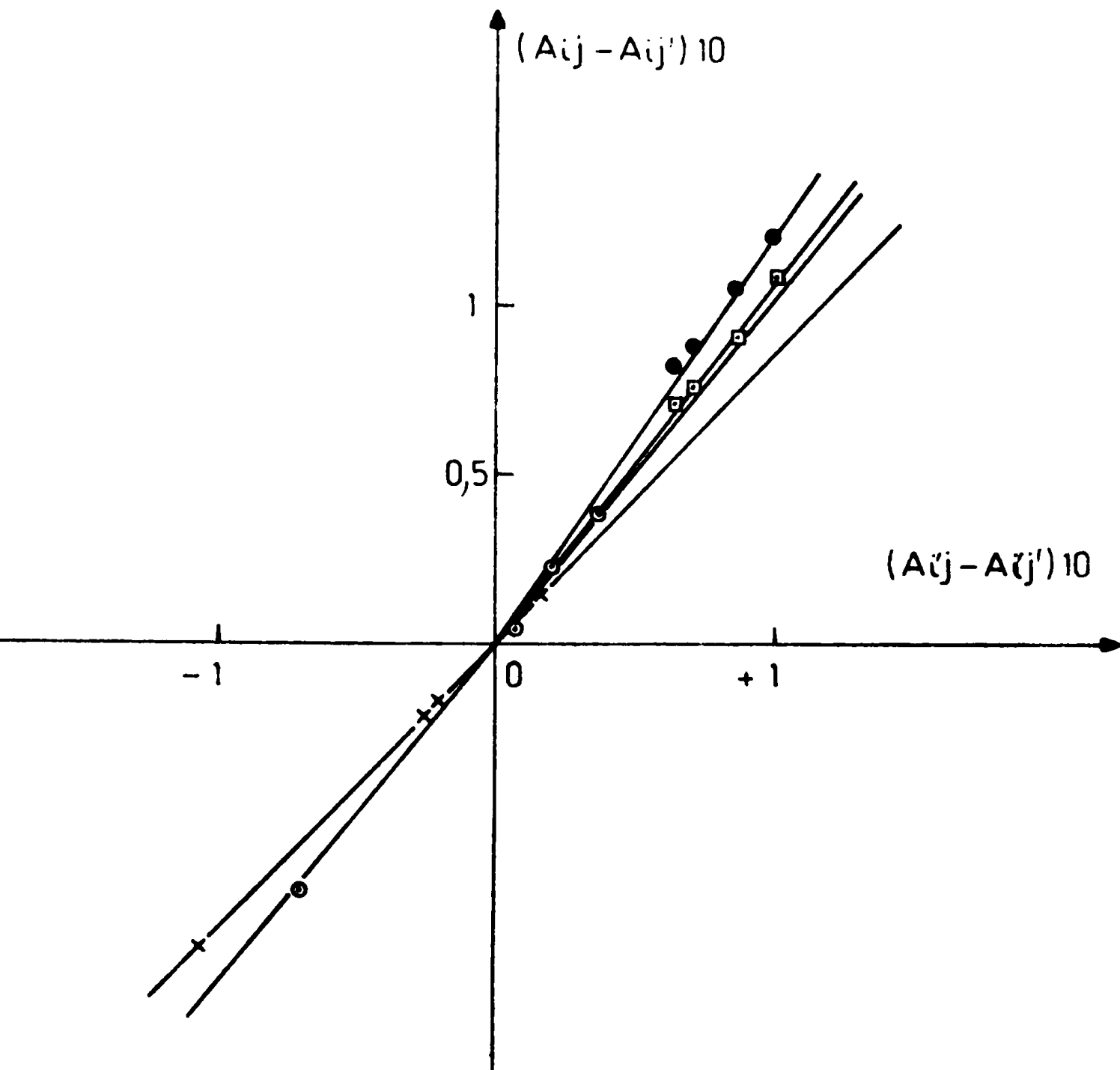


Figure 11 - Vérification de l'existence d'un équilibre unique:
 droites $(A_{ij} - A_{ij'}) = f(A_{i',j} - A_{i',j'})$

- x $i = 230$ $i' = 220$ $j = 0,11$ o $i = 220$ $i' = 240$ $j = 0,06$
- $i = 220$ $i' = 240$ $j = 0$ □ $i = 230$ $i' = 240$ $j = 0$

ces nonacondensées seules présentes en solution; nous pouvons écrire:

$$C = 9C_9 + 4C_4$$

$$A = (\epsilon_9 C_9 + \epsilon_4 C_4) l \quad l = 0,5 \text{ cm}$$

$$A_0 = \epsilon_9 C/9 l$$

Ce système de trois équations permet d'exprimer les concentrations C_9 et C_4 en fonction des absorptions A et A_0 :

$$C_4 = \frac{9 (A_0 - A)}{1 (4\epsilon_9 - 9\epsilon_4)} \quad \text{et} \quad C_9 = \frac{4A - \epsilon_4 C l}{1 (4\epsilon_9 - 9\epsilon_4)}$$

La constante d'équilibre s'écrit alors:

$$K_4 = \frac{9^9 (A_0 - A)^9}{1^5 (4\epsilon_9 - 9\epsilon_4)^5 (4A - \epsilon_4 C l)^4 (OH^-)^7}$$

De cette relation on tire:

$$A = \frac{\epsilon_4 C l}{4} + \frac{9^{9/4}}{4 K_4^{1/4} 1^{5/4} (4\epsilon_9 - 9\epsilon_4)^{5/4}} \frac{(A_0 - A)^{9/4}}{(OH^-)^{7/4}}$$

Si l'équilibre réel est bien celui écrit, la valeur de la constante K_4 ne doit pas varier, qu'elle que soit la concentration en ions OH^- , et le graphe représentant la fonction:

$$A = f \left(\frac{(A_0 - A)^{9/4}}{(OH^-)^{7/4}} \right) \quad \text{doit être une droite, pour une longueur d'onde donnée.}$$

gueur d'onde donnée.

La figure 12 qui représente les graphes de cette fonction pour trois longueurs d'onde différentes, montre que la relation linéaire est bien vérifiée : l'équilibre réel est donc celui que nous avons écrit.

Le tableau 13 résume l'ensemble des résultats déduits des graphes de la figure 12 : les valeurs du coefficient d'extinction molaire de l'espèce de condensation 4 sont tirées des ordonnées à l'origine alors que la constante d'équilibre est calculée à partir de la pente de chaque droite.

La valeur moyenne de cette constante est : $2,4 \cdot 10^{28}$, ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée lors de l'étude potentiométrique. Il n'y a donc plus de doute quant à la transformation directe des ions $H_4Nb_9O_{27}^{5-}$ en ions $H_9Nb_4O_{16}^{3-}$.

Ce résultat montre que les nonaniobates que nous avons synthétisés ont une structure nettement différente de celle du nonaniobate isolé par MULLER à $65^\circ C$ et qui se transforme en hexaniobate à la température ambiante (12) (figure 13_A). Cette différence avait déjà été mise en évidence dans l'étude du solide: en effet, les spectres infra-rouge de nos sels ne présentent aucun point commun avec celui du niobate de MULLER.

A partir de ces données, nous pouvons proposer une structure pour ces nouveaux nonaniobates .

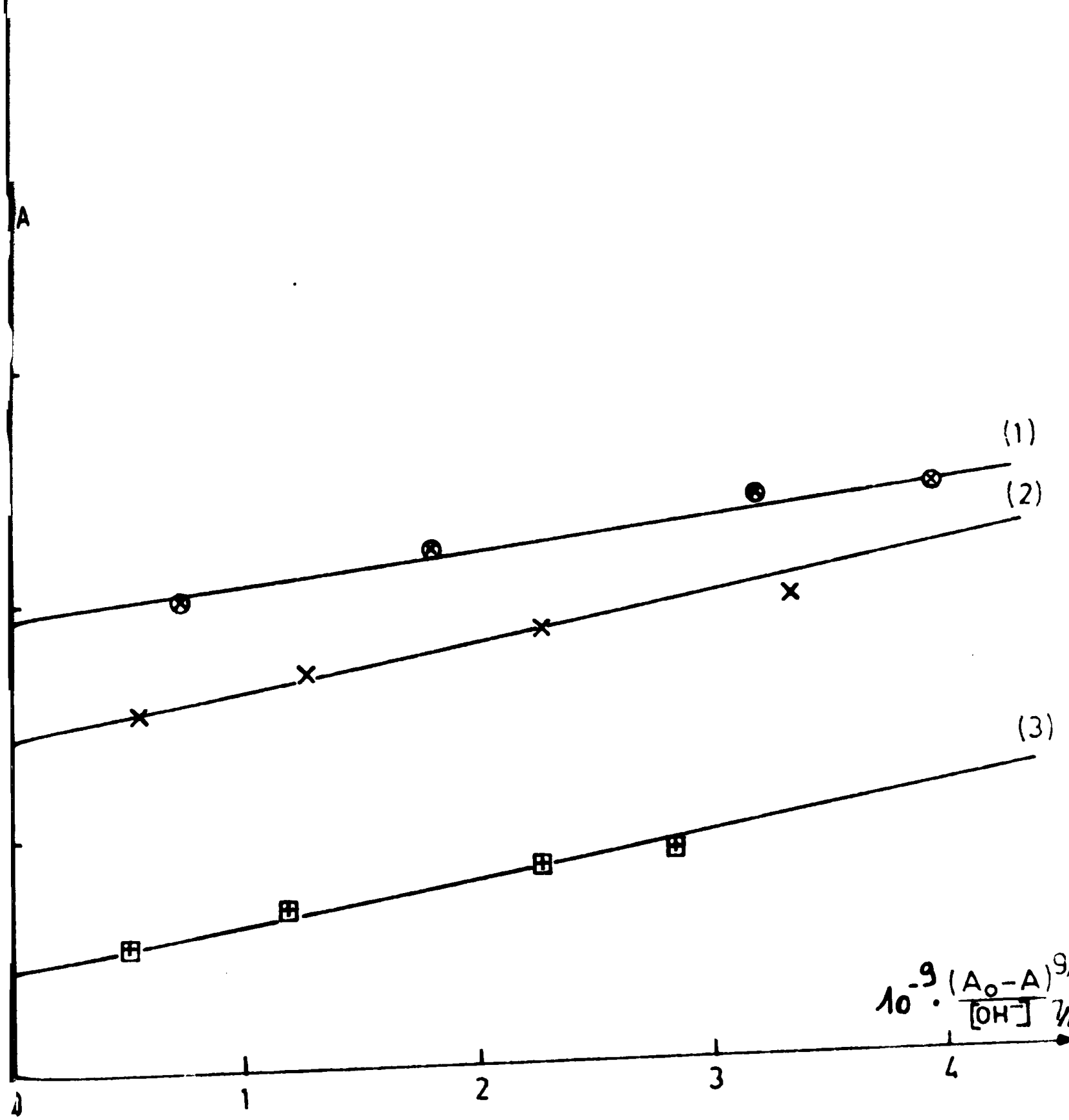


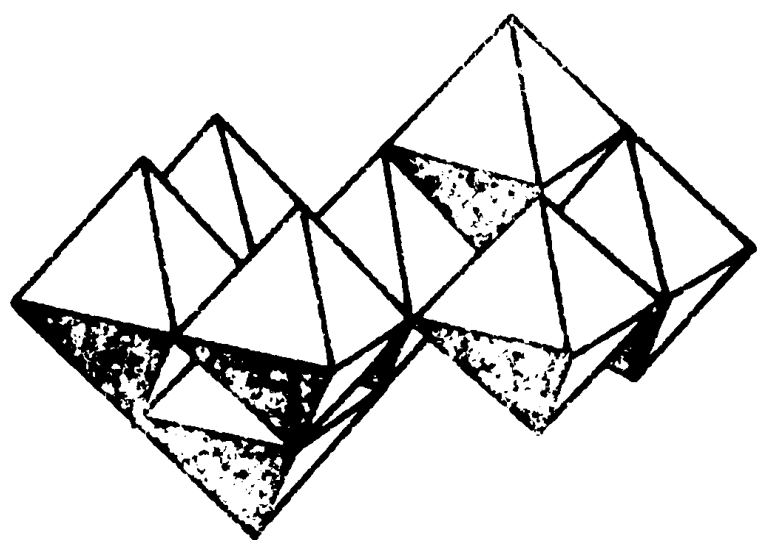
Figure 12 - Fonctions $A = f(\Lambda_0 - \Lambda)^{9/4} / (\text{OH}^-)^{7/4}$;
 solutions de concentrations : $5,14 \cdot 10^{-4}$ Nb/l
 (1) $\lambda = 220$ nm ; (2) $\lambda = 230$ nm ; (3) $\lambda = 240$ nm .

pOH	A	$\frac{(A_0 - A)^{9/4}}{(OH^-)^{7/4}} \cdot 10^{-9}$	$\Sigma 4$	$K_4 \cdot 10^{-28}$
$\lambda = 220 \quad A_0 = 0,725$				
6,93	0,647	4,10		
6,81	0,640	3,25		
6,55	0,620	1,82	8638	1,5
6,25	0,605	0,70		
$\lambda = 230 \quad A_0 = 0,660$				
6,93	0,590	3,31		
6,81	0,587	2,31		
6,55	0,570	1,30	8440	1,8
6,25	0,552	0,55		
$\lambda = 240 \quad A_0 = 0,555$				
6,93	0,490	2,70		
6,81	0,482	2,35		
6,55	0,467	1,30	6848	4,0
6,25	0,452	0,52		

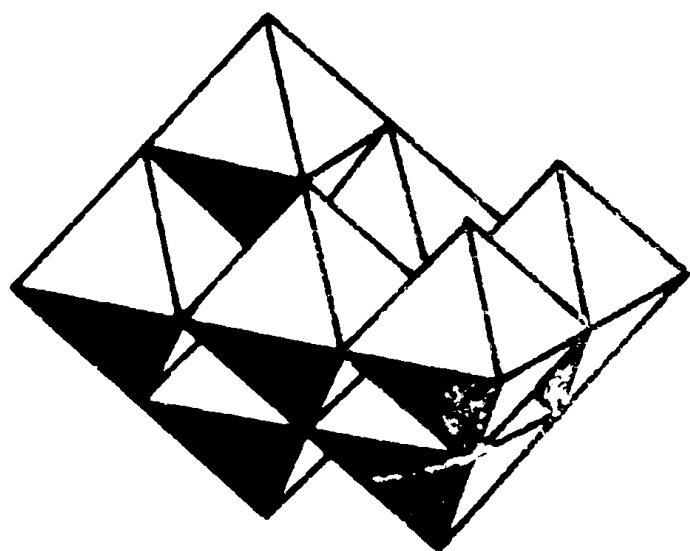
Tableau 13: Valeurs numériques de la fonction

$(A_0 - A)^{9/4} / (OH^-)^{7/4}$ et de la constante d'équilibre K_4 ,

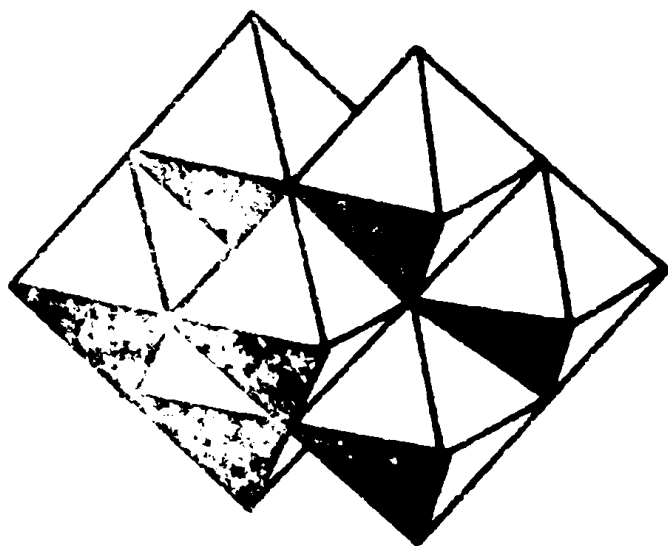
aux longueurs d'onde : 220, 230 et 240 nm.



(A)



(B)



(B')

Les deux seuls assemblages compacts obtenus par mise en commun d'arêtes d'octaèdres MO_6 , conduisant à une entité Mb_9O_{27} sont représentés sur la figure 13_B et B'. Tous deux se déduisent de la structure compacte de $\text{M}_{10}\text{O}_{28}$ (rencontrée pour le vanadium) par soustraction d'un octaèdre MO_6 . Une telle relation structurale a déjà été trouvée pour d'autres isopolyanions des éléments de transition des groupes V et VI: c'est le cas pour M_7O_{24} ($\text{M} = \text{Mo}$), M_8O_{26} ($\text{M} = \text{Mo}$), M_6O_{19} ($\text{M} = \text{Nb, Ta, Mo, W}$) dont les structures résultent de la soustraction de plusieurs octaèdres à $\text{M}_{10}\text{O}_{28}$ (figure 14).

Aux abscisses supérieures à 0,194

OH^-/Nb , la méthode de COLLEMAN nous permet de conclure à la présence simultanée de plusieurs espèces ioniques en solution. En effet, la fonction $(A_{ij} - A_{ij}') = f(A_{i'j} - A_{i'j}')$ n'est plus linéaire; ce qui confirme les résultats de l'étude potentiométrique.

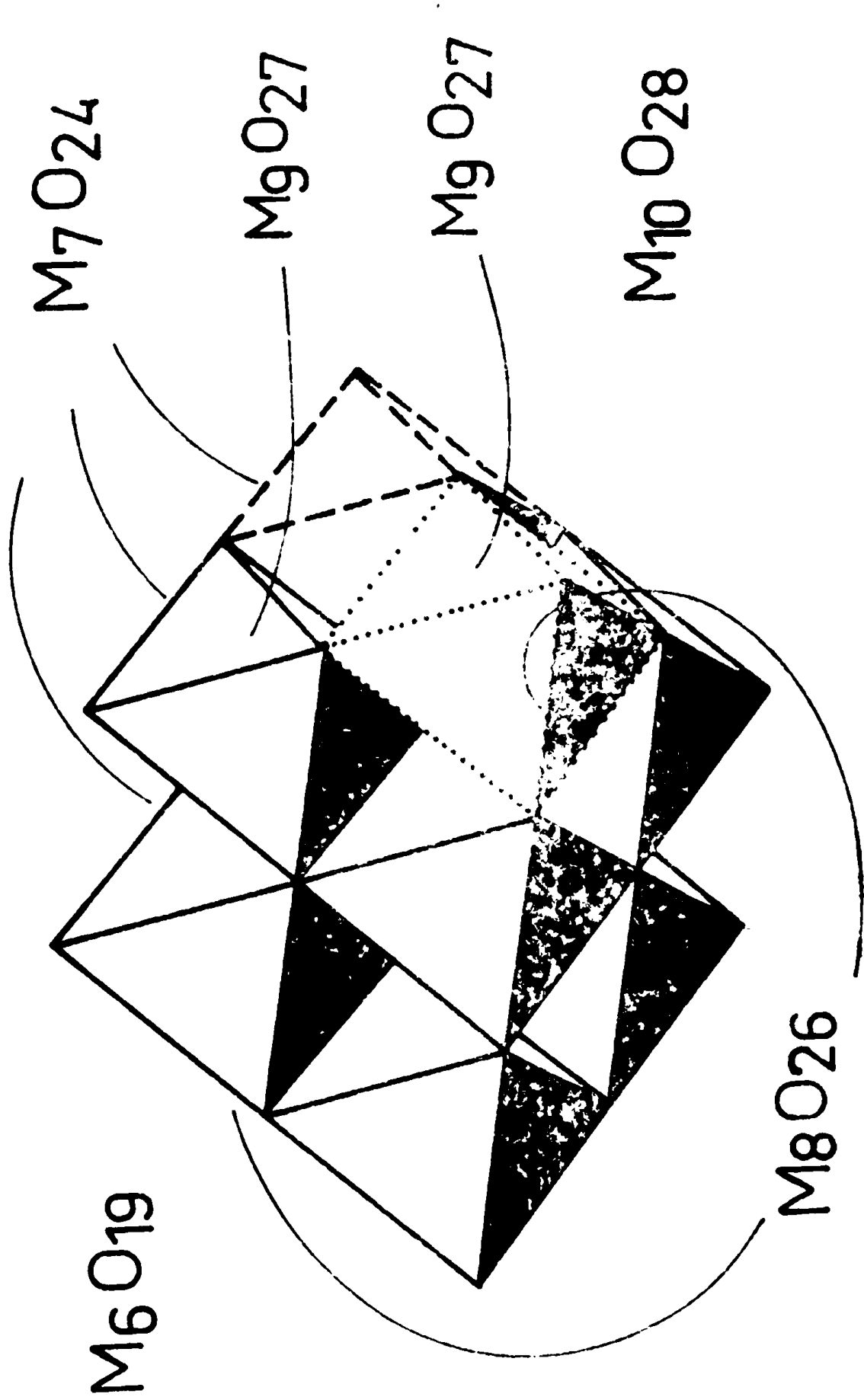


Figure 14 - Structure d'isopolygones montrant leur relation avec la structure $M_{10}O_{28}$

VI - CONCLUSION

Les divers isopolyanions se formant dans les solutions aqueuses de nonaniobate de tétraméthylammonium de concentration comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} Nb/l, ont des condensations égales à 1, 4, 9 et 18. Nous avons indiqué dans le tableau 14 leurs domaines d'existence en fonction du pH .

Pour pH compris entre 7 et 6 , l'addition d'acide provoque une dimérisation des espèces nonacondensées.

Pour pH compris entre 6 et 5 , seuls des ions de condensation 18 existent en solution.

Aux pH plus élevés, l'addition de base provoque une décondensation des espèces nonamères en espèces tétramères, les deux espèces étant en équilibre jusqu'à pH = 10 environ.

Au delà de pH = 10 , les ions tétracondensés coexistent avec des ions monocondensés, lesquels sont seuls en solution aux pH supérieurs à 11.

Notre travail a permis de mettre en évidence des isopolyanions tétra et monocondensés : $H_9Nb_4O_{16}^{3-}$, $H_6NbO_6^-$ et $H_5NbO_6^{2-}$, existant à des pH beaucoup moins basiques que leurs homologues : $H_7Nb_4O_{16}^{8-}$ et $H_4NbO_6^{3-}$.

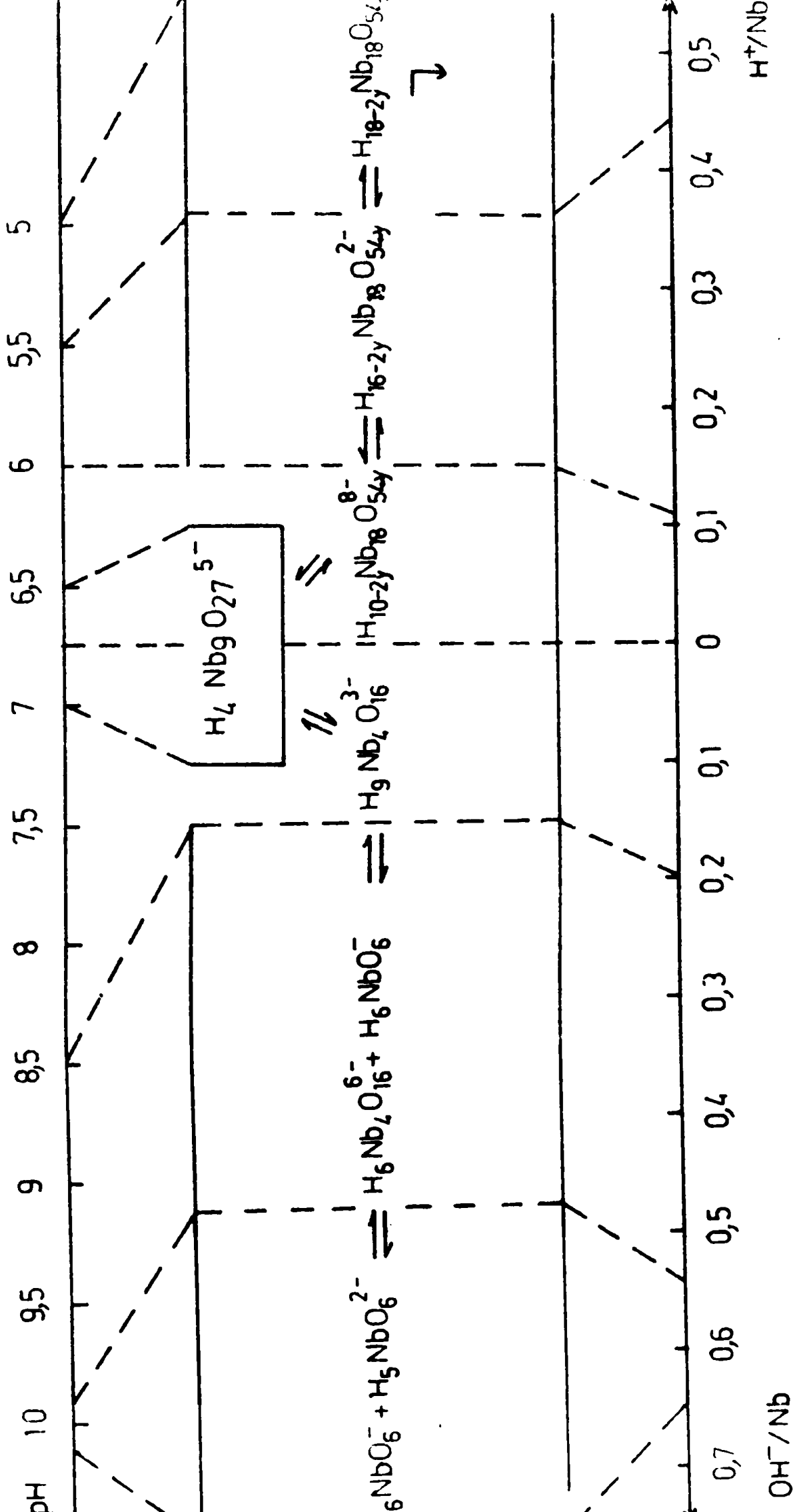


Tableau 14 - Domaines d'existence, en fonction du pH, des isopolyanions se formant dans les solutions aqueuses de nonaniobate de tétraméthylammonium de concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} Nb/l.

La mise en solution du nonaniobate de tétraéthylammonium, nous a permis de mettre en évidence une condensation nouvelle en niobium: la condensation 36. En effet, elle n'existait jusqu'à présent que dans le cas des ions molybdiques.

Il est important de noter que, tout au long de notre étude en solution, nous n'avons jamais rencontré d'espèces hexacondensées qui sont pourtant les plus stables car les plus compactes.

L'édification structurale de ces nonaniobates ne peut donc s'effectuer en prenant comme base l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ mais à partir d'espèces tétracondensées.

CHAPITRE III

CHELATES DU NIOBIUM V AVEC LA 8 HYDROXYQUINOLEINE

I - INTRODUCTION

Les auteurs qui ont effectué des synthèses de complexes du niobium V avec des coordinats organiques utilisent comme produit de départ : du pentoxyde (3 et 30), du pentaéthoxyde (31), du pentachlorure ou du pentabromure(32) de niobium V. Ces méthodes de préparation sont compliquées et nécessitent souvent des précautions particulières.

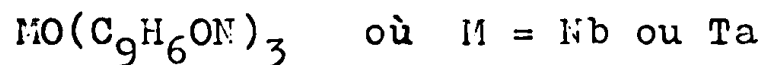
Avec la 8 hydroxyquinoléine ($C_9H_7O^N$) comme coordinat, des chélates de nombreux métaux ont été synthétisés par PHILLIPS et DEYE (33) . Les formules proposées par ces auteurs dans le cas où le métal est le vanadium, le tungstène ou le molybdène sont, respectivement: $V_2O_3Ox_4$, WO_2Ox_2 et MoO_2Ox_2 (HOx représente $C_9H_7O^N$).

Ces auteurs ne mentionnent pas de complexe avec le niobium ni le tantale. En effet , dans le cas de ces deux métaux, les composés avec la 8 hydroxyquinoléine avaient été décrits comme étant de composition indéfinie(34).

Le premier complexe du niobium avec la 8 hydroxyquinoléine a été préparé par SUE (35) à partir du pentoxyde de niobium. Il en proposa la formule suivante

$Nb_2O_5, 5,5 (C_9H_6O^N) - 4 H_2O$; mais une étude thermogravimétrique (36) a montré que le composé précédent n'avait pas de com-

Une nouvelle technique de préparation a permis d'obtenir des composés du niobium et du tantale avec la 8 hydroxyquinoléine (30); la formule proposée étant:



Cette difficulté de préparation des complexes du niobium V avec des ligands organiques, notamment avec la 8 hydroxyquinoléine, nous a suggéré l'idée de faire une expérience avec les niobates que nous avons synthétisés . En effet, ces derniers sont extrêmement solubles dans l'eau.

Nous comparerons le produit de synthèse ainsi obtenu avec celui qui se forme lorsque le pentaéthoxyde de niobium est utilisé comme produit de départ.

II - SYNTHESES

1° A partir des nonaniobates

A une solution aqueuse de nonaniobate de tétraméthylammonium ou de tétraéthylammonium, nous ajoutons la 8 hydroxyquinoléine (dissoute dans un minimum d'alcool éthylique) dans les proportions de 3 moles par atome de niobium. Le mélange est agité pendant quelques heures au bout desquelles des microcristaux jaunes se déposent. Ces cristaux sont filtrés, lavés à l'alcool éthylique puis séchés sous vide dans un dessiccateur.

2° A partir du pentaéthoxyde de niobium: $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$

Le pentaéthoxyde est préparé suivant les données de la littérature (37): de l'alcool éthylique (20 cm³) est ajouté au pentachlorure de niobium (5g) en suspension dans du benzène (150 cm³). La réaction suivante a lieu:



L'excès d'acide chlorhydrique est éliminé sous forme de chlorure d'ammonium que l'on sépare de la solution par filtration. Après évaporation du solvant, puis distillation, le pentaéthoxyde de niobium est recueilli sous forme d'une huile jaune. A une solution du pentaéthoxyde de niobium dans l'alcool éthylique, on ajoute la 8 hydroxyquinoléine (dissoute dans un minimum d'alcool éthylique) dans les proportions de 3 moles par

atome de niobium. Des cristaux jaunes se forment immédiatement, qui sont filtrés et lavés à l'alcool éthylique.

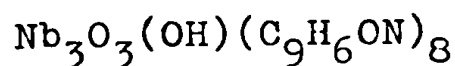
Il est important de noter que jusqu'à la filtration comprise, toutes les manipulations sont faites sous atmosphère d'azote sec et à l'abri de l'oxygène. En effet, le pentaéthoxyde de niobium s'hydrolyserait très facilement, formant un précipité blanc qui s'ajouterait au complexe et rendrait impossible son analyse chimique.

III - ANALYSES CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'analyse chimique du complexe conduit, dans les deux cas, à un rapport molaire expérimental:

$$R = \frac{\text{HOx}}{\text{Nb}} = 2,7 \pm 0,1$$

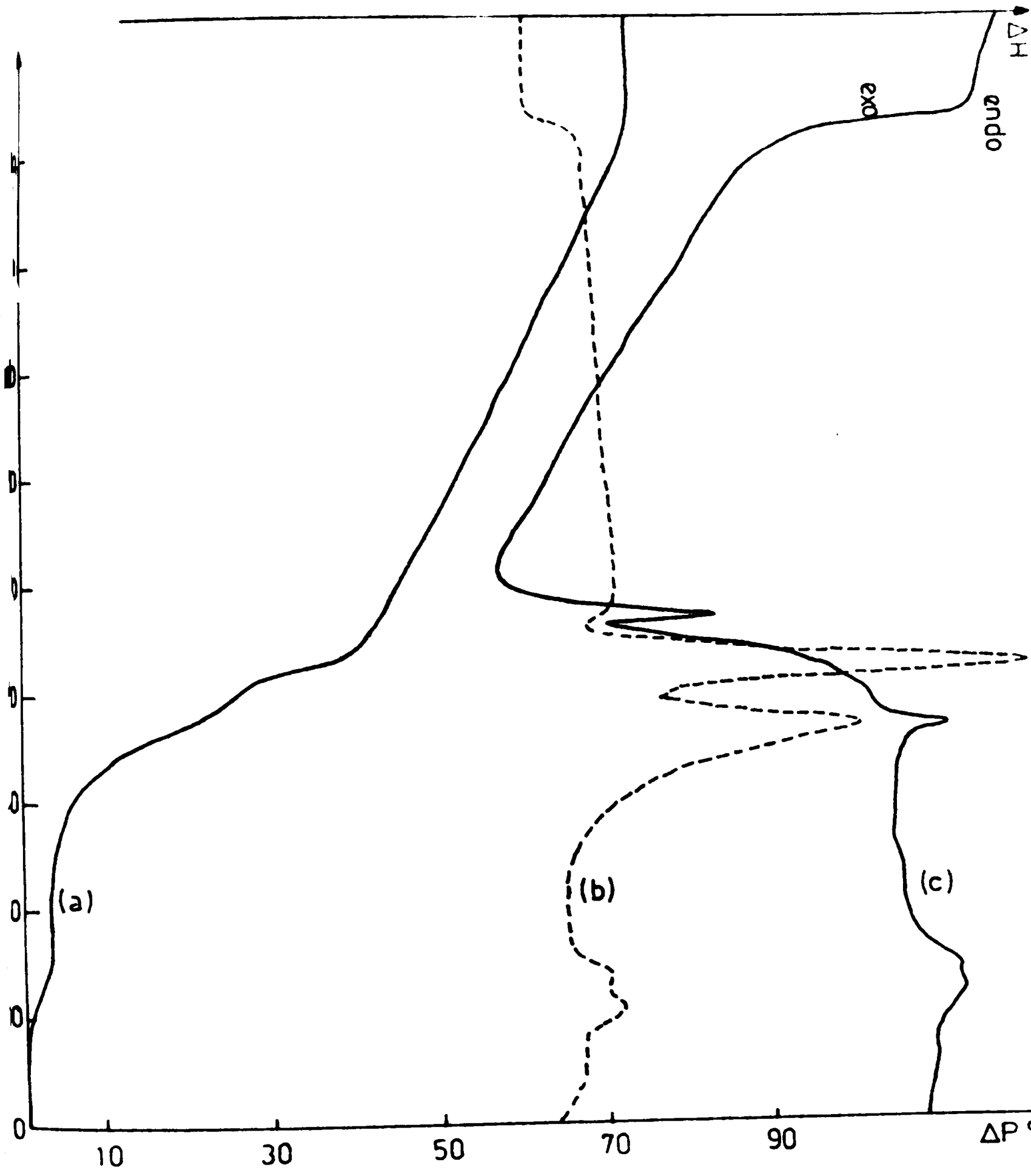
et à la formule proposée suivante:



La composition centésimale est la suivante:

	Nb	C	N	H
Calculé	18,6	57,7	7,5	3,3
expérimental	18,7	57,6	7,7	4,0

L'évolution du composé en fonction de la température est représentée sur la figure 15. Le pourcentage en niobium calculé à partir de la courbe d'analyse thermique gravimétrique est en bon accord avec l'analyse chimique.



Le spectre de diffraction X est identique pour les produits des deux synthèses. Le tableau 15 rassemble les distances interréticulaires ainsi que les intensités relatives des raies de diffraction.

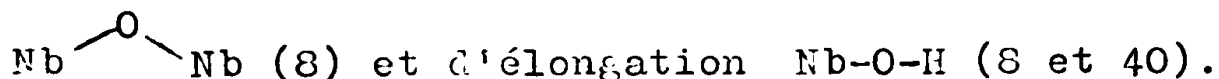
IV - ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

La figure 16 représente le spectre infra-rouge du complexe :

- Entre 1600 et 1000 cm^{-1} apparaissent plusieurs bandes intenses, caractéristiques de la 8 hydroxyquinoléine chélatée (33), bandes provenant des vibrations des cycles aromatiques (38). Il est à noter que notre spectre ne présente aucune trace de 8 hydroxyquinoléine non chélatée.

- A 910 cm^{-1} , se situe une bande très intense que l'on retrouve dans tous les complexes du type $\text{LO}_x(\text{C}_9\text{H}_6\text{O})_y$ (33). Elle a été attribuée à la vibration d'élongation Nb-O_t (39).

- Les bandes situées à 620 cm^{-1} et 525 cm^{-1} peuvent être attribuées, respectivement, aux vibrations de déformation



- Le spectre infra-rouge ne présente aucune bande d'absorption pour l'eau.

Tableau 15

I	d _{obs.} (Å)	I	d _{obs.} (Å)	I	d _{obs.} (Å)	I	d _{obs.} (Å)
TF	8,5	tf	3,40	tf	2,540	tf	1,988
TF	8,2	tf	3,35	tf	2,516	tf	1,979
tf	7,8	tf	3,31	tf	2,479	tf	1,959
f	7,42	f	3,21	tf	2,469	tf	1,945
TF	6,74	f	3,17	tf	2,434	tf	1,920
tf	6,43	tf	3,14	tf	2,424	tf	1,892
tf	6,24	tf	3,025	tf	2,405	tf	1,870
M	5,80	tf	2,957	tf	2,381	tf	1,835
f	5,23	f	2,919	tf	2,369	tf	1,811
tf	5,06	tf	2,887	tf	2,330	tf	1,797
f	4,94	tf	2,864	tf	2,302	tf	1,760
f	4,83	M	2,829	tf	2,285	tf	1,749
f	4,69	f	2,794	tf	2,271	tf	1,734
tf	4,62	f	2,773	tf	2,244	tf	1,725
M	4,42	tf	2,757	tf	2,220	tf	1,699
M	4,32	tf	2,732	tf	2,177	tf	1,678
f	4,14	tf	2,724	f	2,167	tf	1,609
f	4,12	tf	2,669	tf	2,152	tf	1,591
F	3,95	tf	2,646	tf	2,128	tf	1,574
F	3,78	tf	2,638	tf	2,123	tf	1,557
tf	3,76	tf	2,623	tf	2,063	tf	1,464
tf	3,53	tf	2,605	tf	2,043	tf	1,446
tf	3,47	tf	2,583	tf	2,017	tf	1,418

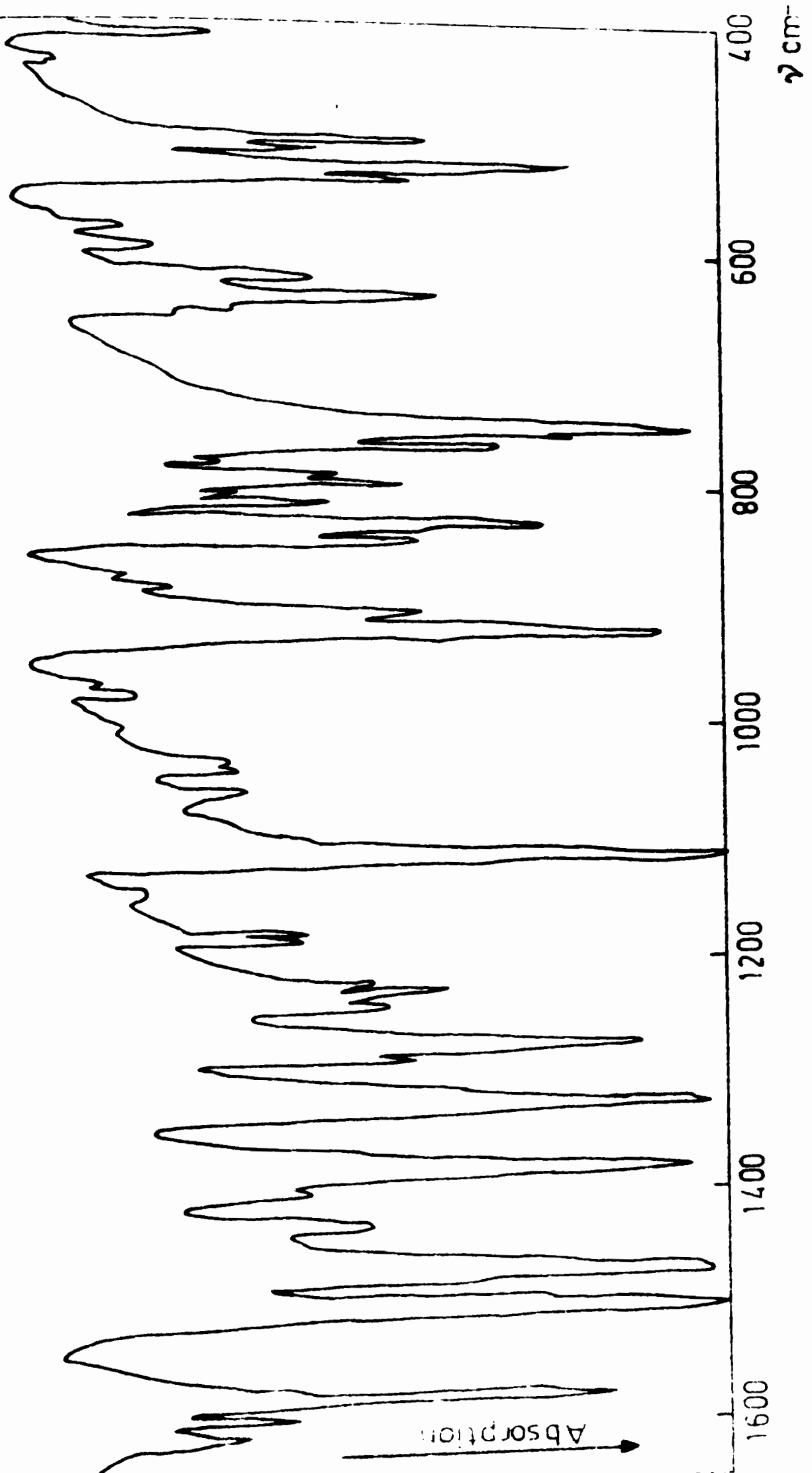


Figure 16 - Spectre infra-rouge du complexe du niobium avec la 8 hydroxyquinoléine.

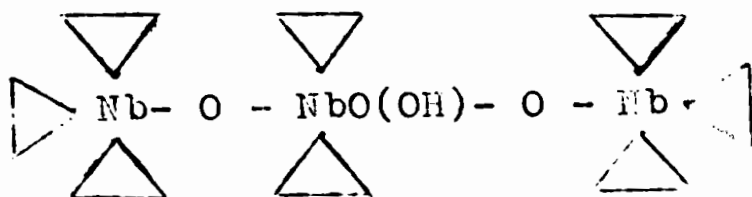
V - CONCLUSION

A partir de trois produits de départ différents, nous avons préparé un même chélate du niobium V avec la 8 hydroxyquinoléine.

La synthèse qui consiste à utiliser le pentaéthoxyde de niobium est beaucoup plus longue et délicate que celles effectuées sur les nonaniobates de tétraméthyl et tétraéthylammonium. Ces deux dernières sont en effet très commodes puisqu'elles peuvent s'effectuer à l'air libre.

Nous proposons pour ce complexe la formule suivante: $Nb_3O_3(OH)(C_9H_6ON)_3$ qui montre une condensation 3 du niobium. Cette condensation est très rare pour ce métal; nous la retrouvons dans les composés de formules: $Nb_3O_5Cl_5$, $3 CH_3CN$ (41) et $Nb_3(OCH_3)_2CH_3CN$ (42).

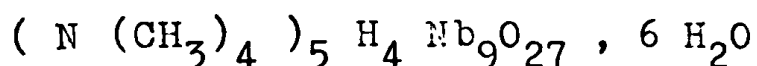
L'analyse chimique ainsi que le spectre infra-rouge du chélate, suggèrent une structure de type suivant:



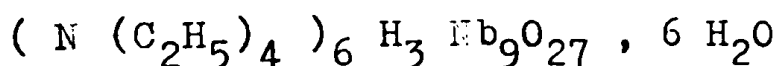
Le triangle représente une molécule de 8 hydroxyquinoléine liée à l'atome de niobium par le doublet libre de l'azote et par l'oxygène(39).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons synthétisé les premiers niobates d'une famille nouvelle : les nonaniobates 5/9 de tétraméthyl et 6/9 de tétraéthylammonium, stables à température ambiante. Leurs formules respectives sont:



et



Ces niobates sont de tous les niobates, ceux qui possèdent la solubilité la plus forte dans l'eau. Nous pouvons solubiliser environ 3g de niobate dans 100 cm³.

La mise en solution de ces sels nous a permis de mettre en évidence des espèces niobiques de condensations nouvelles:

- L'addition d'acide aux solutions de nos nonaniobates nous a révélé l'existence d'isopolyanions de condensations 18 et 36; la condensation 36 étant réservée au niobate de tétraéthylammonium, facilement polymérisable. Ces ions sont stables jusqu'à pH 5 environ, ce qui est rare chez les isopolyanions du niobium V.

- Des ions de condensations inférieures sont mis en évidence en ajoutant de la base aux solutions de nonaniobate de tétraméthylammonium. En effet, les ions nonacondensés coexistent avec des ions tétracondensés jusqu'à pH 10 environ.

delà de pH 10, l'addition supplémentaire de base transforme les espèces tétramères en espèces monomères, lesquelles existent seules en solution aux pH supérieurs à 11.

Ce résultat est particulièrement intéressant car c'est la première fois que ces condensations ont pu être calculées par la méthode de la surface potentiométrique ; en effet, jusqu'à présent, les espèces tétramères n'ont été caractérisées qu'à pH très alcalin, supérieur à 14.

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons utilisé les deux nonaniobates nouvellement synthétisés, pour préparer un complexe du niobium avec la 8 hydroxyquinoléine comme ligand. La méthode de synthèse que nous avons utilisée ne nécessite aucune précaution particulière de manipulation; elle est donc plus simple, comparée à celles déjà connues, longues et souvent délicates.

L'ensemble de ces résultats ouvre de nouvelles voies de recherche, tant dans le domaine de la chimie en solution que dans celui de la chimie de coordination.

- La mise en évidence d'une nouvelle condensation des isopolyanions d'un élément de transition est particulièrement intéressante et c'est un résultat recherché par de nombreuses équipes. La compréhension de l'édification structurale de ces ions s'en trouve facilitée.

- Dans le domaine de la chimie de coordination, les synthèses de complexes, décourageant de nombreuses entreprises dans le cas du métal niobium, la voie que nous proposons promet d'être particulièrement fructueuse.

13. J.E. GUERCHAIS et R. ROHMER: C.R. Acad. Sci. 1964, 259, 394.
14. J.E. GUERCHAIS et R. ROHMER: Bull. Soc. Chim. France, 1960, 1025.
15. A. GOIFFON et B. SPINNER: Rev. Chim. Min. 1975, 12, 316.
16. G.L. BOTTGER and A.L. GEDDES: Spectrochimica Acta, 1965, 21, 1701.
17. B. SPINNER Rev. Chim. Min. 1968, 5, 839.
18. N. KHEDDAR et B. SPINNER: Bull. Soc. Chim. France, 1971, 12, 4284.
19. A. GOIFFON et B. SPINNER: Rev. Chim. Min. 1974, 11, 262.
20. A. GOIFFON et B. SPINNER: Bull. Soc. Chim. France, 1975, 2435.
21. J. LEFEBVRE Comptes rendus, 1955, 241, 1037.
22. a) J. EYE Ann. Chim. 1945, 20, 403.
b) J. EYE Bull. Soc. Chim. France, 1952, 1075.
c) J. BYE Comptes rendus, 1954, 238.
23. P. SOUCHAY Bull. Soc. Chim. France, 1949, 122.
24. A. GOIFFON Thèse de Docteur Ingénieur, Strasbourg 1975.
25. L.G. SILLEN Acta. Chem. Scand. 1954, 8, 299.
26. L.G. SILLEN et T.S. LEE: Chem. Equilibrium in Anal. Chemistry. J. WILEY and Sons, N.Y, 1959, 290.
27. E.P.Ch. ROEWER and J.J. CRUYWAGEN. J. of the South African Chem. Ind. 1968, 22, 101.

28. I. LINDQVIST Arkiv. Kemi. 1952, 5, 22, 247.
29. a) J.S. COLLEMAN, L.P. VARGA et S.H. MASTIN: Inorg. Chem. 1970, 9, 1015.
- b) L. NEWMAN, W.J. LAFLEUR, F.J. BROUSAIDES and A.H. ROSS. Inorg. Phys. Theor. 1958, 4491.
30. H.A. SZYMANSKI and J.H. ARCHIBALD: J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1811.
31. L.G. HUBERT-PFALZGRAF and J.G. RIESS: J.C.S. DALTON, 1974, 585.
32. M.J. FRASER, B.G. GILLESPIE, M. GOLDSTEIN and L.I.B. HAINES, J. Chem. Soc. (A), 1970, 703.
33. J.P. PHILLIPS and J.F. DEYE: Anal. Chim. Acta. 1957, 17, 233.
34. J.P. PHILLIPS Chem. Revs. 1956, 56, 271.
35. P. SUE Comptes rendus, 1933, 196, 1022.
36. V.M. DOAN and C. DUVAL: Anal. Chim. Acta, 1952, 6, 83.
37. D.C. BRADLEY, B.N. CHAKRAVARTI and W. WARDLAW: J. Chem. Soc. 1956, 2381.
38. L.J. BELLAMY The Infrared Spectra of Complex Molecules, J. WILEY and Sons, N.Y. 1954.
39. R.G. CHARLES, H. FRIEDER, W.D. JOHNSTON: Spectrochim. Acta, 1956, 1, 1.
40. D.M. ADAMS Metal Ligand and Related Vibrations E.D. ARNOLD, Pub, London, 1967.
41. K.M. BAGNALL, D. BROWN and P.J. JOHNSON J. Chem. Soc. 1957, 197.
42. M. SCHONHERR and L. KOLDITZ: Z. Chem. 1967, 10.