

Sur la stabilité des complexes de fer-nitrosyle

par Pierre TARTE

Assistant à l'Université de Liège

Résumé.

On a étudié la stabilité interne des complexes de fer-nitrosyle en solution aqueuse acide, à froid et à chaud. À froid, le complexe est stable : on retrouve, après décomposition du complexe par le vide, tout le sel ferreux mis en œuvre. À chaud, le complexe subit une oxydo-réduction interne, une petite partie du sel ferreux étant oxydée en sel ferrique, tandis qu'une quantité correspondante de NO est réduite, soit en N₂O, soit en azote.

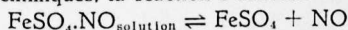
Toutefois, la plus grande partie du complexe subit une dissociation pure et simple en sel ferreux et NO.

*
**

On sait que l'oxyde nitrique forme avec les sels ferreux, le sulfate, par exemple, des complexes du type FeSO₄.NO. Ce complexe ne peut être isolé, car il n'existe qu'en équilibre avec ses produits de formation, FeSO₄ et NO.

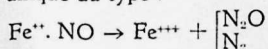
En fait, l'expression « stabilité du complexe » peut être interprétée de deux façons :

1) Stabilité vis-à-vis des agents qui tendent à dissocier le complexe (vide, chaleur, action d'un sel indifférent, passage d'un gaz inerte, nature du solvant). Ces questions ont été assez bien étudiées, en particulier par Manchot et ses collaborateurs (1-5) et nous ne reviendrons pas sur ce sujet. Rappelons simplement que cette stabilité est régie par les lois générales des équilibres chimiques, la réaction s'écrivant :



2) Stabilité au point de vue des phénomènes d'oxydo-réduction.

Il semble bien que, dans certaines conditions tout au moins, les complexes de NO avec les sels ferreux s'altèrent plus ou moins lentement, le fer passant à l'état ferrique, tandis qu'il apparaît, soit du N₂O, soit de l'azote. Il ne s'agit donc plus d'un équilibre chimique, mais d'une réaction à sens unique du type :



Nous envisagerons d'abord la stabilité en milieu basique (seul cas où l'on possède des données — qualitatives du moins — certaines), et ensuite la stabilité en milieu acide.

Stabilité en milieu basique.

Tous les auteurs (2) (4) (6) (7) (8) (12) sont d'accord sur l'instabilité des complexes de fer-nitrosyle en milieu basique : le composé ferreux (hydroxyde, phosphate, acétate, etc.) passe à l'état ferrique, tandis que le NO est réduit en N₂O, azote, acide hyponitrique, parfois même ammoniac. La vitesse de la réaction et la proportion des divers produits de réduction du NO dépendent beaucoup de l'alcalinité du milieu et de l'état d'agrégation du précipité (ceci lorsque le composé ferreux est, par exemple, l'hydroxyde, le carbonate, le phosphate, etc.).

Stabilité en milieu acide.

Les données que fournit la littérature sur cette question sont très dispersées. Ce sont, en général, de simples notes, des observations fortuites et il n'existe à notre connaissance qu'un seul travail systématique sur la question : celui de Cambi et Clerici (6).

À *chaud*, les auteurs sont généralement d'accord pour admettre qu'il y a une légère oxydation transformant une petite quantité de sel ferreux en sel ferrique (1) (3) (9). Seul, Kohlschütter (10) affirme que, après destruction du complexe par la chaleur, le titre de la solution en sel ferreux reste inchangé.

À *froid*, les résultats sont tout à fait discordants. Selon certains auteurs (10) (11), il n'y a pas oxydation ; selon d'autres (1) (3) (9), une petite partie du fer passe à l'état ferrique, mais Manchot (1) se demande si cela n'est pas dû à la présence d'un peu de NO₂ dans le NO. Cambi et Clerici (6) observent l'oxydation du sel ferreux en sel ferrique, tandis que le NO est réduit en N₂O, azote et acide hyponitrique. Malheureusement, la méthode suivant laquelle ces expériences ont été conduites enlève toute valeur aux résultats. En effet, au lieu de décomposer le complexe, avant l'analyse, par un agent physi-

que (le vide, par exemple), les auteurs utilisent des agents chimiques (action de la soude caustique, puis de l'acide sulfurique). Or, comme nous l'avons vu plus haut, les complexes de fer-nitrosyle sont très instables en milieu basique: le complexe a donc subi, avant l'analyse, une décomposition plus ou moins poussée en milieu alcalin, et il est bien certain que ces résultats n'ont aucune signification au point de vue de la stabilité du complexe en milieu acide.

Nous avons entrepris une série d'expériences pour résoudre les deux questions suivantes :

- a) les complexes de fer-nitrosyle sont-ils stables, à froid, en milieu acide ?
- b) dans quelle mesure ces complexes subissent-ils une oxydo-réduction interne quand on les décompose par la chaleur ?

Technique.

Rappelons tout d'abord le principe de l'opération. On sature une solution aqueuse de sulfate ferreux par du NO pur. La dissociation du complexe est ensuite réalisée, soit par le vide, soit par la chaleur. On titre la solution ferreuse par le permanganate avant et après l'expérience.

Les complexes de fer-nitrosyle sont très sensibles à l'action du NO_2 (qui oxyde immédiatement le sel ferreux en sel ferrique). La technique de ces expériences doit donc être irréprochable ; en particulier, les deux conditions suivantes doivent être réalisées :

- 1) L'oxyde nitrique utilisé pour préparer les complexes doit être absolument exempt d'oxydes supérieurs.
- 2) Toutes les manipulations du NO et du complexe doivent s'effectuer à l'abri de l'air, donc dans un appareil soudé et muni de joints rodés.

Préparation de NO pur : il n'existe pas de méthode de préparation qui donne directement du NO pur : on obtient toujours un peu de N_2O et de NO_2 .

Le NO a été préparé par action de l'acide sulfurique dilué sur une solution de nitrite sodique. Cette méthode possède l'avantage de donner très peu de N_2O (qu'il est difficile d'éliminer) ; par contre, il se forme des quantités non négligeables de NO_2 . Le gaz est lavé à l'eau, puis dans une solution concentrée de soude caustique (deux laveurs à hélice), enfin dans l'acide sulfurique concentré (un laveur à plaque frittée). Les dernières traces de NO_2 sont éliminées en faisant passer le gaz dans un piège

contenant du silicagel et refroidi par la carbo-glace. Le NO est alors condensé dans une ampoule plongée dans l'air liquide. Une soupape à mercure termine l'appareil. Avant l'expérience, on balaye l'appareil par un courant d'hydrogène pur (débarassé d'oxygène par passage sur du cuivre chauffé au rouge).

Préparation et décomposition du complexe : Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée. On introduit dans un piège un volume exactement mesuré (5 cc) d'une solution de sulfate ferreux de titre connu (environ 20 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 100 cc d'eau). L'ampoule à NO et le piège contenant la solution sont raccordés à une installation à vide. Après évacuation, qui assure un dégazage parfait de la solution ferreuse, on gazéfie le NO de l'ampoule et on en sature la solution ferreuse.

Si on désire étudier la stabilité du complexe à chaud, on porte aussitôt le contenu du piège à l'ébullition : la dissociation du complexe est complète en quelques minutes et on chasse les dernières traces de NO par un peu d'hydrogène.

Pour l'étude de la stabilité à froid, le piège contenant le complexe est abandonné 24 heures à l'abri de la lumière. Après ce laps de temps, le complexe est dissocié par le vide.

Après décomposition du complexe, le contenu du piège est transvasé quantitativement dans un ballon jaugé de 50 cc. On prélève des parties aliquotes de 10 cc et on y dose le sel ferreux par le permanganate.

Résultats.

Stabilité à froid : les solutions suivantes ont été étudiées :

- | | | |
|----|---|---|
| 1) | 5 cc solution ferreuse + 5 cc H_2SO_4 | 0.2 N |
| 2) | — | — 0.02 N |
| 3) | — | — 0.002 N |
| 4) | — | + 5 cc H_2O . |
| 5) | — | + 10 cc KH_2PO_4 , 1/15 ^e molaire |
| 6) | — | + 5 cc KH_2PO_4 , 1/15 ^e molaire + 5 cc Na_2HPO_4 , 1/15 ^e molaire. |

Des expériences préliminaires ont montré qu'il ne se formait pas d'hyponitrite (ce dernier, fortement réducteur, aurait évidemment faussé le dosage du sel ferreux par le permanganate). Ceci concorde d'ailleurs avec les observations plus anciennes, selon lesquelles il ne se forme d'hyponitrite qu'en milieu fortement alcalin.

Quatre expériences définitives ont alors été faites avec chaque type de solution. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I

Solution	cc KMnO ₄ nécessaires pour oxyder tout le sel ferreux				Moyenne	% sel ferreux oxydé dans le complexe
Primitive	22,60	22,55	22,70	22,60	22,60	
Après décomposition du complexe						
1	22,60	22,65	22,70	22,65	22,65	0
2	22,55	22,55	22,60	22,60	22,60	0
3	22,50	22,65	22,50	22,60	22,55	0
4	22,65	22,65	22,55	22,60	22,60	0
5	22,60	22,60	22,55	22,65	22,60	0
6	21,35	22,40	21,90	21,05		5,5 1 3 7

Il apparaît immédiatement que, dans les solutions 1 à 5, qui sont toutes acides, on retrouve intégralement le sel ferreux après destruction du complexe. Par contre, dans la solution 6, qui n'est plus que faiblement acide (et dans laquelle le fer est d'ailleurs partiellement précipité sous forme de phosphate), une petite partie du sel ferreux a été oxydée; toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir des résultats reproductibles, le pourcentage de sel ferreux oxydé variant d'une expérience à l'autre. Ceci est peut-être dû à la présence du précipité de phosphate, l'état d'aggrégation de ce précipité pouvant provoquer des variations de la vitesse de réaction.

Stabilité à chaud : les expériences ont porté uniquement sur la solution aqueuse de sulfate ferreux. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Tableau II

Solution	cc KMnO ₄ nécessaires pour oxyder tout le sel ferreux				Moyenne	% sel ferreux oxydé dans le complexe
Primitive	22,65	22,60	22,60	22,60	22,60	
Après décomposition du complexe	22,25	22,15	22,10	22,20	22,15	2 %

Il y a donc oxydation de 2 % du sel ferreux au cours de la destruction du complexe par la chaleur.

Conclusions.

1) Les complexes de fer-nitrosyle, en solution acide à froid, ne subissent aucun changement sur une période de 24 heures. S'il se produit une réaction d'oxydo-réduction, cette réaction ne peut être que très lente.

2) A chaud, la dissociation du complexe s'accompagne d'une légère oxydo-réduction, le fer passant de l'état ferreux à l'état ferrique, tandis que du NO est réduit, soit en N₂O, soit en azote. Toutefois, cette réaction n'affecte qu'un faible pourcentage du complexe (2 % dans nos expériences), le reste du complexe subissant une dissociation pure et simple en sel ferreux et NO.

Nous tenons à remercier M. le Professeur D'Or pour sa bienveillante sympathie et l'intérêt constant qu'il nous a témoigné au cours de ce travail.

Laboratoire de Chimie générale Inorganique de l'Université de Liège

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. MANCHOT u. K. ZECHENTMAYER : *Lieb. Ann.* 350, 368-389, 1906.
- (2) W. MANCHOT u. F. HUTTNER : *Lieb. Ann.*, 372, 153-178, 1910.
- (3) W. MANCHOT : *Ber.*, 47, 1614-1616, 1914.
- (4) W. MANCHOT : *Ber.*, 47, 1601-1614, 1914.
- (5) W. MANCHOT : *Z. Anorg. Chem.* 140, 22-36, 1924.
- (6) L. CAMBI e A. CLERICI : *Atti Acc. Lincei* (6) 9, 519-523, 1929.
- (7) W. DUNSTAN and T. DYMOND : *J. Chem. Soc.* 51, 646-659, 1887.
- (8) E. DIVERS and T. HAGA : *J. Chem. Soc.*, 47, 361-364, 1885.
- (9) F. USHER : *Z. Phys. Chem.*, 62, 622-625, 1908.
- (10) V. KOHLSCHUTTER u. P. SAZANOFF : *Ber.*, 44, 1423-1432, 1911.
- (11) G. HUFNER : *Z. Phys. Chem.*, 59, 416-423, 1907.
- (12) L. CAMBI e A. CAGNASSO : *Atti Acc. Lincei* (6) 11, 133-139, 1930.