

MARCELLE SÉGUI-CROS

Contribution à l'étude des entraînements par le Tellure

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 25 (1961), p. 165-208

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1961_4_25__165_0

© Université Paul Sabatier, 1961, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

Contribution à l'étude des entraînements par le Tellure*

par M^{me} Marcelle SÉGUI-CROS.

INTRODUCTION

Le but de notre travail fut primitivement la détermination quantitative de traces d'éléments. Nous nous proposons d'associer à la méthode spectrographique, des concentrations sélectives préalables, effectuées grâce à des phénomènes d'entraînement. Les références sont nombreuses, qui témoignent de l'augmentation de sensibilité et de spécificité, introduite par de tels procédés [1, 2, 3].

Réalisé dans ce but, un entraînement doit être total. Or les coprécipitations, qui ne sont souvent signalées que fortuitement, à la suite des perturbations qu'elles apportent dans l'analyse chimique, ont une importance variable avec les conditions d'expérience.

Et l'on doit, comme le suggère FEIGL [4], se livrer à une investigation systématique, en fonction des conditions qui peuvent changer totalement l'aspect des phénomènes. Cette étude détaillée nous a amené à rechercher les mécanismes responsables des coprécipitations envisagées, même lorsqu'elles ne peuvent être utilisées à des fins analytiques.

GORDON [5] accorde aux phénomènes suivants la responsabilité des coprécipitations :

- formation de cristaux mixtes isomorphes,
- formation de cristaux mixtes anormaux,
- adsorption,
- occlusion et inclusion.

Remarquons que ces divers processus ne correspondent qu'à des contaminations cristallographiques ou mécaniques, à l'exclusion de toute intervention chimique secondaire.

C'est FEIGL [6] qui semble avoir considéré dans leur sens le plus large les phénomènes de coprécipitation. Pour lui, « les forces de valence, de même qu'elles prédominent dans les composés de coordination, jouent probablement un rôle essentiel dans beaucoup de précipitations induites. »

(*) Résumé de thèse d'Ingénieur-Docteur, soutenue le 24 janvier 1961, devant la Faculté des Sciences de Toulouse, et analysée dans le Bulletin Signalétique du C.N.R.S. sous la rubrique 23, 7, n° 1, 1481. Laboratoire de Chimie Analytique et Spectrographie de la Faculté des Sciences de Toulouse, 38, rue des 36-Ponts. Professeur : H. Triché.

Et il ajoute aux possibilités précédemment envisagées :

- la formation d'un composé de valence principale,
- la formation d'un complexe défini stœchiométriquement.

Ainsi que le souligne FEIGL, il est souvent difficile de distinguer parmi ces éventualités; car elles peuvent intervenir ensemble ou successivement.

L'objet de notre étude a été la coprécipitation de certains éléments avec le tellure.

BRAUNER [7] est le premier, semble-t-il, qui ait signalé fortuitement des « coprécipitations » avec le tellure. Notons qu'il cherchait à déterminer le poids atomique du tellure, dont on sait qu'il présente, avec celui de l'iode, une inversion marquée. Avant qu'ASTON [8] ait pu mettre en évidence le mélange des isotopes 126, 128 et 130, avec fortes proportions des deux derniers, bien des hypothèses plus ou moins vraisemblables furent émises.

BRAUNER procédait à une précipitation du tellure par l'anhydride sulfureux, en milieu acide faible. Constatant la présence de certains métaux lourds, tels que le mercure, le cuivre, le plomb, il pensait leur attribuer les résultats excessifs obtenus par gravimétrie. Devant renoncer à cette interprétation, il étudia par la suite [9] l'entraînement du cuivre par le tellure, et suggéra comme probable la formation d'un tellure de cuivre.

KUEHNEL-HAGEN [10], dans le but de concentrer des traces, reprend les entraînements imputables au tellure précipité à partir du tellurite de sodium, au moyen de l'anhydride sulfureux. Une étude systématique en fonction des conditions de réaction, l'amène à préconiser un milieu chlorhydrique 2 N. Il observe alors que seuls le platine, l'or, le sélénium, le mercure et le molybdène sont coprécipités en quantités décelables.

Il entraîne ainsi totalement, de petites quantités de platine, et les dose colorimétriquement au moyen de l'iodure de potassium.

Notons qu'il suggère que certains métaux de la mine du platine, le palladium, en particulier, puissent être également coprécipités.

Observés fortuitement, ou utilisés à des fins analytiques, ces entraînements par le tellure n'ont pas été complètement étudiés.

FEIGL qui les mentionne, émet plusieurs hypothèses concernant leur mécanisme.

« Il est probable, dit-il [11], que les traces de platine métallique qui, par elles-mêmes, ne sont pas visibles, servent de noyaux pour le tellure précipité, et soient alors entraînées avec lui. »

De façon plus générale, il suggère [12] : « La formation d'un composé de valence principale est très probablement la raison de l'action collectrice exercée par le tellure quand le chlorure stanneux (ou un autre réducteur énergétique) est ajouté à une solution contenant de l'or, du platine, du palladium, etc..., en même temps qu'un tellurite. »

Se basant sur cette dernière suggestion, PINO PEREZ et BURRIEL MARTÍ [13] qui constatent effectivement la coprécipitation du palladium avec le tellure, cherchent à déterminer s'il existe un rapport pondéral constant entre les éléments coprécipités. Ils opèrent l'entraînement par réduction au moyen du sulfate d'hydrazine en milieu chlorhydrique 0,6 N. De nombreuses analyses, effectuées en faisant varier les proportions d'éléments dans les solutions initiales, ne leur permettent pas de conclure à la formation d'un tellure.

BODE [14], dans un travail récent, étudie l'importance quantitative des entraînements dus au tellure, en fonction des conditions d'expérience. Il décèle, dans le cas particulier des sels mercuriques, la formation d'un composé : le chlorotellure de mercure.

Il nous a paru intéressant de poursuivre l'étude des entraînements observés au cours de la réduction du tellure.

La réduction est en effet un procédé classique de séparation en chimie analytique. Les phénomènes de coprécipitation constituent donc une source d'erreur plus ou moins importante qu'il est bon de pouvoir estimer.

On a été envisagées successivement, les coprécipitations avec le tellure :

- du mercure,
- de l'or,
- du platine,
- du palladium.

Nous avons d'abord étudié ces entraînements du point de vue quantitatif, pour les déterminations spectrographiques de traces. Mais la publication d'un travail d'ensemble [15] effectué dans le cadre de l'Énergie Atomique aux U.S.A. [16], et jusqu'alors maintenu secret, nous a appris que nous avons été devancés en ce qui concerne le dosage de l'or et du platine.

Les phénomènes responsables des entraînements ont longtemps été recherchés. Pour cela, nous avons, comme le préconise FEIGL, fait varier tous les facteurs ayant une influence sur les résultats d'entraînements :

- proportions de tellure et d'éléments entraînés,
- acidité des milieux de coprécipitation,
- réducteurs utilisés.

Enfin, une comparaison rapide entre les entraînements dus au tellure et ceux dus au sélénium a été ébauchée. En effet, des coprécipitations ont été signalées [17, 18], utilisant le sélénium comme entraîneur.

TECHNIQUES EMPLOYÉES

1) Spectrographie d'émission.

Nous avons envisagé de réaliser, par cette méthode sensible et spécifique, des déterminations quantitatives de traces. Cette voie nous a égale-

ment permis de procéder, au cours de notre travail, à de multiples contrôles; séparations, caractérisations.

Nous avons eu à notre disposition le grand spectrographe Hilger, type Littrow.

La source utilisée est l'arc intermittent en courant alternatif, excité par une étincelle de Tesla. On dispose ainsi, en même temps que de la grande sensibilité de l'arc, d'une stabilité comparable à celle de l'étincelle.

Nous avons, d'autre part, été conduits à employer l'arc en courant continu, pour étudier l'influence de la quantité de matière introduite dans la source, sur le spectre d'un élément.

L'enregistrement des spectres a été fait sur film panchromatique Gevaert 30° ou 33°. Nous avons, au préalable, calibré ces émulsions par la méthode de DICKE et CROSSWHITE [19].

La mesure des densités optiques est réalisée avec un microphotomètre Bouty, couplé avec un enregistreur électronique Meci.

2) Diffraction des rayons X.

Cette méthode s'est avérée, au cours de notre travail, particulièrement fructueuse. Cependant, elle a une faible sensibilité, et ne fournit aucun résultat lorsque les produits ne sont pas cristallisés.

Les expériences de diffraction ont, en grande partie, été réalisées par le Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Les diagrammes correspondants y sont obtenus avec monochromateur, et sur anticathode de cuivre, puis enregistrés au microphotomètre. Les distances réticulaires sont déterminées à l'aide d'une échelle réalisée à partir d'échantillons définis.

Les expériences de diffraction que nous avons effectuées au laboratoire sont réalisées au moyen du Dictyobloc CGR, qui a été mis à notre disposition par le Centre National de la Recherche Scientifique.

Les diagrammes sont obtenus sans monochromateur, avec anticathode de cuivre. La chambre Debye-Scherrer DS 3 est équipée d'un porte film de diamètre 76 mm.

CHAPITRE PREMIER.

ÉTUDE DE L'ENTRAÎNEMENT DU MERCURE. — APPLICATION

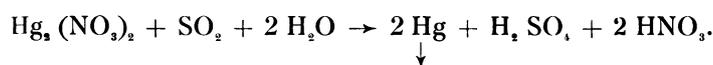
I. — COPRÉCIPITATION DU MERCURE AVEC LE TELLURE

BRAUNER [7] signale que la précipitation, par l'anhydride sulfureux, du tellure en présence de métaux lourds en solution, ne constitue pas une bonne méthode de séparation; le mercure, en particulier, est « coprécipité ».

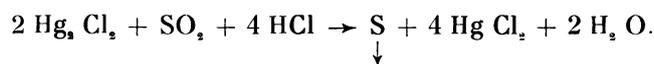
KUEHNEL-HAGEN [10] note que l'entraînement est encore observé avec ce même réducteur, en milieu chlorhydrique 2 N.

En réalité, la précipitation des sels de mercure n'est vraiment induite par le tellure, que dans certaines conditions. On connaît en effet les réactions classiques suivantes, de l'anhydride sulfureux

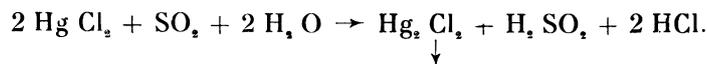
— sur les sels mercurieux, en milieu non ou peu chlorhydrique [20] :



— sur les sels mercuriques, en milieu chlorhydrique de 2 à 8 N [21] :



— sur le chlorure mercurique à l'ébullition [22] :



Nous avons envisagé successivement l'entraînement des sels mercurieux, puis celui des sels mercuriques.

A) Coprécipitation du mercure à partir des sels mercurieux.

1. *Par réduction au moyen de l'anhydride sulfureux en milieu non chlorhydrique.*

Rappelons que dans ces conditions, en l'absence de tellure, le mercure serait précipité.

La coprécipitation est réalisée à partir de solutions de tellurite de sodium et de nitrate mercurieux. Les proportions d'éléments en solution varient de 20 à 50 % en atomes de mercure.

La diffraction des rayons X (cliché 1, tableau 1) révèle la formation, dès la température ordinaire, du tellurure de mercure : HgTe. Ce composé est déjà connu comme constituant un minerai : la coloradoïte. Il a déjà été préparé par union des éléments, soit à froid par trituration, soit à chaud.

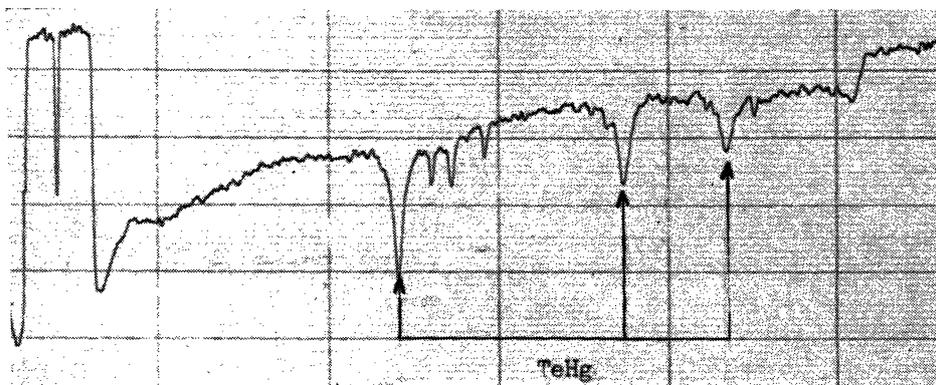


FIG. 1. — Coprécipité du mercure I avec le tellure en milieu non chlorhydrique.

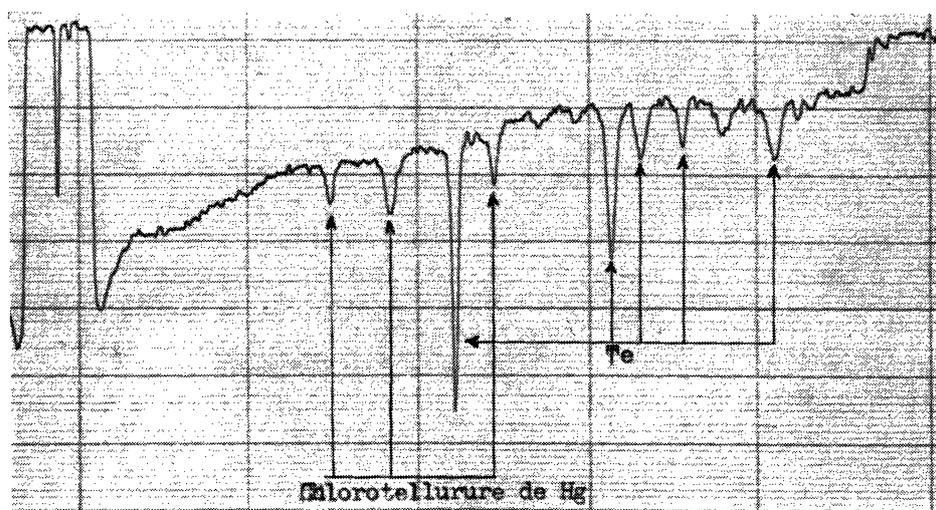


FIG. 2. — Coprécipité du mercure I avec le tellure en milieu chlorhydrique 2N.

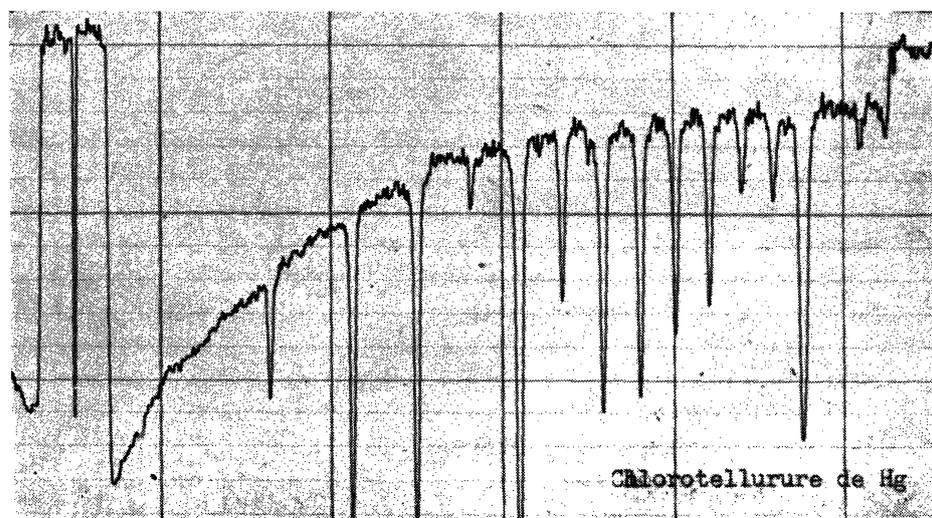


FIG. 3. — Chlorotellurure de mercure, après élimination du tellure.

TABLEAU I.

Distances réticulaires observées	Ordre d'intensité	Distances réticulaires de HgTe (23)	Intensités relatives
3,71 Å	(1)	3,73 Å	10
		3,22	1
2,28	(2)	2,28	9
1,95	(3)	1,94	7
		1,61	2
		1,47	3

Nous avons interprété sa formation au cours de la coprécipitation comme provenant d'une simple réduction du tellurite mercureux. Celui-ci précipite en effet, en milieu non chlorhydrique, lors du mélange initial du tellurite de sodium et du nitrate mercureux [24].

Par le jeu de cette coprécipitation, nous obtenons un entraînement total des traces de mercure qui, seules, ne pourraient être recueillies, même après réduction. Nous avons mis ce fait à profit pour la détermination spectrographique de traces de mercure.

2. *Par réduction au moyen de l'anhydride sulfureux en milieu chlorhydrique 2 N.*

Dans ces mêmes conditions, en l'absence de tellure, le calomel est normalement solubilisé à l'état de chlorure mercurique.

Les diagrammes X des coprécipités révèlent, outre la formation d'un excès de tellure, un groupe d'anneaux de faible intensité (cliché 2). L'excès de tellure est facilement éliminé par dissolution dans l'acide nitrique 5 N. Le nouveau diagramme (cliché 3) a pu être identifié à celui du chlorotellurure de mercure : $2 \text{ HgTe}, \text{ HgCl}_2$.

En effet, BODE [14] a récemment caractérisé ce composé par analyse, au cours de la coprécipitation des sels mercuriques en milieu chlorhydrique et à froid. Son résultat confirme nos hypothèses : au cours de nos essais de caractérisation, nous reproduisons en effet le même diagramme par réaction du tellurure HgTe sur une solution de chlorure mercurique. L'analogie avec les composés correspondants du soufre, nous conduisait donc à penser au chlorotellurure de mercure.

Des expériences exposées dans le chapitre 5 nous ont, d'autre part, permis d'interpréter la formation de ce composé au cours de la coprécipitation des sels mercureux.

Nous avons en effet montré que la réaction du calomel sur les solutions chlorhydriques de tellure, donne naissance au chlorotellurure de mercure.

Nous suggérons donc que, au cours de la coprécipitation des sels mercureux avec le tellure, le calomel préexistant en milieu chlorhydrique

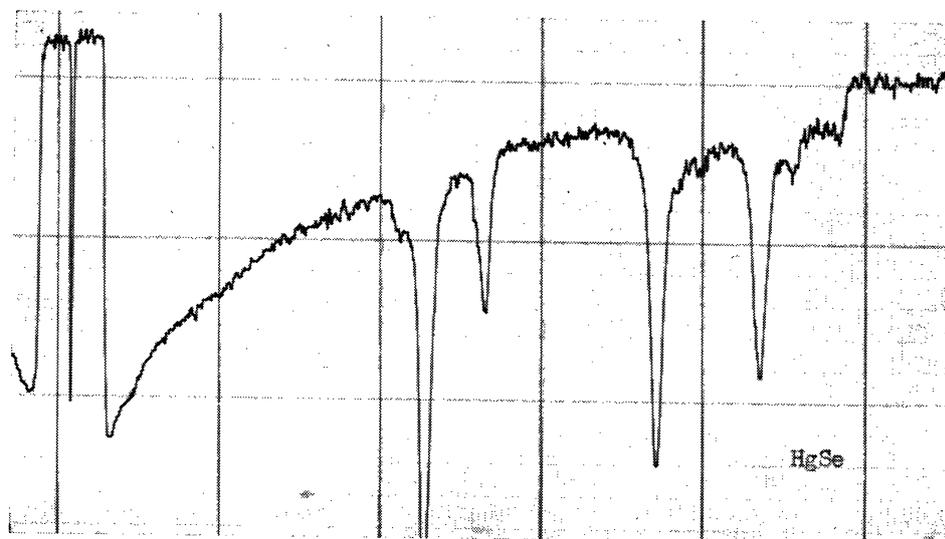


FIG. 4. — Coprécipité du mercure I avec le sélénium en milieu non chlorhydrique.

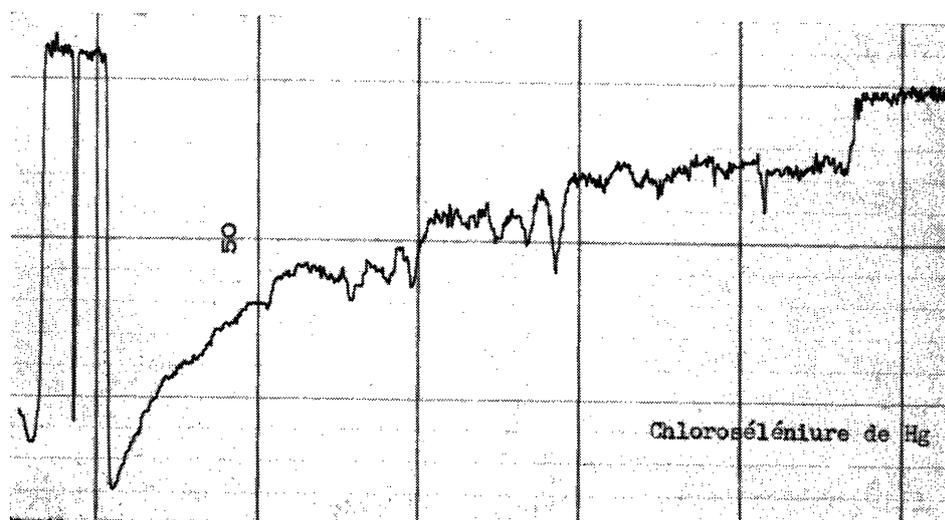


FIG. 5. — Coprécipité du mercure II avec le sélénium en milieu chlorhydrique 2N, à froid.

réagisse sur les solutions de tellure, avant que celles-ci ne soient totalement réduites par l'anhydride sulfureux.

Le mercure, qui devait être solubilisé à l'état de chlorure mercurique, est ainsi, en partie, retenu dans le précipité sous forme de chlorotellure de mercure.

B) Coprécipitation du mercure avec le tellure à partir des sels mercuriques.

En milieu non chlorhydrique, et à température ordinaire, nous avons relevé la formation de tellure HgTe . Il pourrait provenir de la réduction, par l'anhydride sulfureux, du tellurite mercurique formé initialement par double décomposition des sels de tellure et de mercure [24].

En milieu chlorhydrique, rappelons que BODE [14] caractérisait récemment le chlorotellure de mercure.

Pour expliquer sa formation, nous supposons que le calomel se forme transitoirement, suivant le processus normal de réduction des sels mercuriques par l'anhydride sulfureux. La réduction des sels de tellure serait donc en partie devancée par la formation du calomel, et par sa réaction sur les solutions de tellurites.

II. — COPRÉCIPITATION DU MERCURE AVEC LE SÉLÉNIUM

Une étude de BODE [18], concernant la coprécipitation des sels mercuriques avec le sélénium, signale la formation du chlorosélénure de mercure, en milieu chlorhydrique et à température ordinaire.

L'analogie avec le cas du tellure nous a engagés à poursuivre l'étude de BODE.

A) En milieu non chlorhydrique.

A partir des sels mercurieux ou mercuriques, et quelles que soient les conditions de température, nous observons, par diffraction, le diagramme du sélénure HgSe (cliché 4) (tableau II).

Les réactions mises en jeu sont probablement analogues à celles qui président à la formation du tellure HgTe .

TABLEAU II.

Distances réticulaires observées	Ordre d'intensité	Distances réticulaires de HgSe (25)	Intensités relatives
3,48 Å	(1)	3,48 Å	100
3,02	(4)	3,01	30
		2,70	10
2,13	(2)	2,13	100
1,83	(3)	1,82	90
		1,74	20
		1,67	10
		1,51	40

B) En milieu chlorhydrique 2 N.

BODE n'envisageait pas la coprécipitation des sels mercurieux.

Nous observons, pour notre part, le même diagramme X que dans le cas des sels mercuriques, attribuable donc au chlorosélénure.

Comme dans le cas du tellure, la formation de ce composé peut s'expliquer par réaction du calomel préexistant sur la solution de sélénium, avant la réduction de ce dernier par l'anhydride sulfureux (voir chapitre 5).

En conclusion, nous avons montré que la coprécipitation en milieu non chlorhydrique, des sels de mercure avec le tellure, s'effectue avec formation du tellure HgTe. Celui-ci semble provenir d'une réduction des tellurites de mercure, qui prennent naissance par double décomposition.

Nous avons, d'autre part, interprété la formation du chlorotellure de mercure, récemment mis en évidence par BODE au cours de la coprécipitation en milieu chlorhydrique.

III. — APPLICATION A LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE TRACES DE MERCURE

Seule, nous l'avons vu, la coprécipitation des sels mercurieux, en milieu non chlorhydrique, donne lieu à un entraînement quantitatif.

Nous avons cherché à mettre au point le dosage spectrographique des traces de mercure ainsi concentrées.

A) Préconcentration des traces de mercure par coprécipitation avec le tellure en milieu non chlorhydrique.

La coprécipitation est réalisée par réduction au moyen de l'anhydride sulfureux, en milieu non chlorhydrique, d'un mélange de :

10 ml de la solution à doser

et 10 ml d'une solution de tellurite de sodium M/100.

Ces proportions de tellure conviennent à un entraînement total des traces de mercure, sans que celles-ci soient trop diluées dans le coprécipité.

Il est nécessaire de maintenir pendant 10 minutes, une température proche de l'ébullition, pour atteindre la floculation, difficile en milieu non chlorhydrique. On introduit d'autre part, au cours de la coprécipitation, 10 mg de poudre de carbone, qui permettent de rassembler plus commodément le précipité.

B) Dosage spectrographique.**1. Détermination du temps de pose.**

Le mercure étant extrêmement volatil, on enregistre la décharge dans l'arc dès le début de l'émission. Le temps de pose est déterminé de façon à obtenir la vaporisation complète à la fois du mercure et du tellure.

En présence de la poudre de carbone, 40 secondes suffisent. On s'assure ainsi d'une meilleure reproductibilité des résultats, en diminuant la distillation fractionnée.

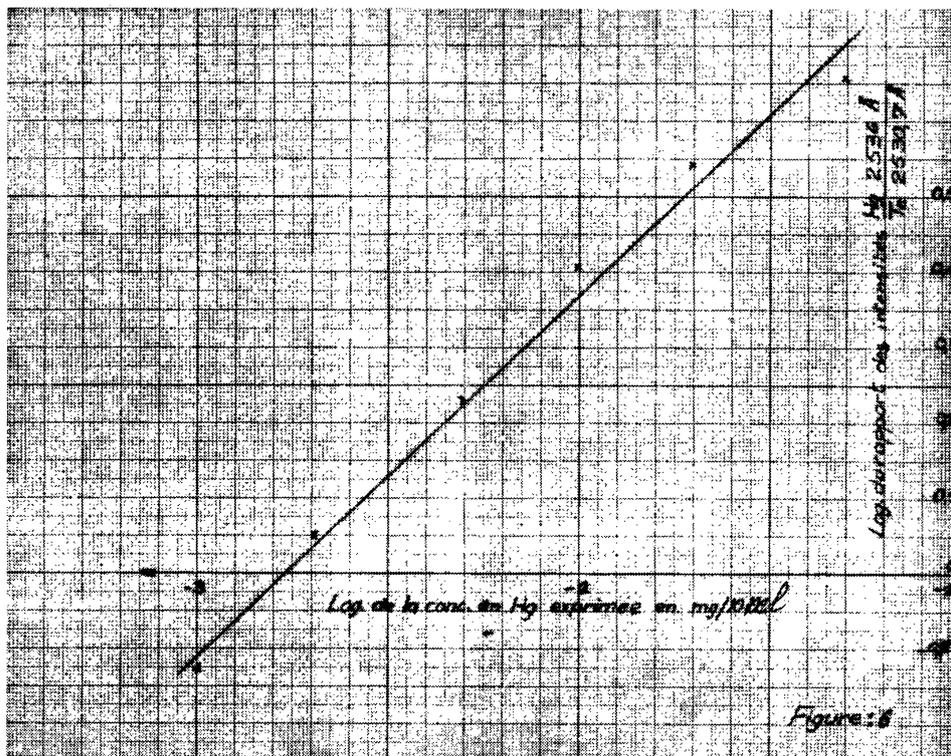
On procède à 5 remplissages successifs du cratère, ce qui a pour effet d'accroître la sensibilité. Notons qu'il est indispensable d'attendre le refroidissement des électrodes, avant un nouveau remplissage, en raison de la volatilité du mercure.

2. Choix de l'étalon interne et des raies utilisées.

Le tellure, employé pour l'entraînement étant introduit en quantités constantes, et en excès par rapport au mercure à doser, peut également servir d'étalon interne.

La raie 2536 Å du mercure est comparée à la raie 2530,7 Å du tellure. Cette dernière étant facilement surexposée dans les conditions précitées, nous l'affaiblissons au moyen d'un filtre de quartz platiné.

Disposé devant la fente d'entrée du spectrographe, il détermine, sur la demi-hauteur de chaque spectre, un affaiblissement constant pour une longueur d'onde donnée. Les spectres sont enregistrés sur film panchromatique Gevaert 30°.



3. *Établissement de la courbe d'étalonnage.*

L'étalonnage est réalisé après coprécipitation de solutions étalons de nitrate mercurieux.

La courbe obtenue (*fig. 6*) est utilisable depuis 0,2 jusqu'à 0,005 mg de mercure; soit de $2 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-7}$ g/ml de solution. La précision est de 7 %.

La dilution limite peut être reportée à 10^{-7} g/ml, par augmentation de la prise d'essai à 50 ml. Au-delà, la floculation devient difficile, ce qui provoquerait un mauvais entraînement.

4. *Limites de cette méthode.*

Ce dosage ne peut être réalisé qu'à partir des sels mercurieux.

Il n'est pas utilisable en milieu chlorhydrique.

La poudre de carbone ajoutée est en partie responsable de l'entraînement du mercure. Elle ne provoque l'introduction simultanée que d'éléments tels que l'or, le platine, le palladium, qui sont également coprécipités avec le tellure.

Même s'il n'est pas seul responsable de l'entraînement, le tellure conserve son intérêt en tant qu'étalon interne.

IV. — INFLUENCE SUR L'ÉMISSION, DE LA POUDRE DE CARBONE, ET PLUS GÉNÉRALEMENT, DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE PRENANT PART A LA DÉCHARGE

Au cours du dosage précédent, la distillation fractionnée importante du mercure risquait de compromettre la reproductibilité des résultats. Nous avons constaté que l'addition de poudre de carbone, en même temps qu'elle permettait de réduire le temps de pose, augmentait la précision de la méthode.

L'addition de poudre de carbone à la substance à déterminer est un procédé très largement utilisé dans l'analyse spectrographique. Il est plus généralement connu comme augmentant la sensibilité de détermination des éléments. En effet, il provoque un renforcement de l'intensité des raies d'arc.

Son action, à ce sujet, a été interprétée par HASLER [26] qui l'attribue à une augmentation de concentration atomique dans l'arc : la formation d'un courant gazeux (oxydes de carbone) provoquant un accroissement de la vitesse de volatilisation de la charge.

Cet entraînement mécanique peut, dans le cas du carbone, interférer avec d'autres facteurs : des transformations chimiques, réductions par le carbone par exemple, peuvent modifier les conditions d'excitation.

Nous avons cherché à mettre plus distinctement en évidence, l'influence, sur les conditions d'excitation, de la quantité de matière prenant part à la décharge.

Étude de l'influence sur le spectre d'un élément, de la quantité de matière prenant part à la décharge.

Au cours de toute décharge, dans l'arc continu, on peut penser que la masse d'échantillon contenue dans le cratère diminue progressivement.

Si l'on parvient à éliminer tous les accidents tels que :

- distillation fractionnée,
- projections,

la quantité de matière prenant part à la décharge doit diminuer également avec le temps.

Si les conditions de décharge sont maintenues constantes, on doit observer un renforcement progressif des raies d'étincelle. C'est ce que nous avons cherché à contrôler. Nous avons pour cela réalisé l'expérience suivante :

Une charge de palladium (de l'ordre de 10 mg) a été vaporisée dans l'arc. L'émission correspondante a été enregistrée en fonction du temps.

Avec un métal pur, on élimine les phénomènes de distillation fractionnée. D'autre part, le palladium ne subit pas de modifications chimiques auxquelles pourraient correspondre des changements dans la volatilisation. Il fond dans l'arc sans projections initiales. Et, dans les conditions décrites ci-dessous, on parvient à une vaporisation lente et progressive, sans éjection de la boule de métal, laquelle amènerait une augmentation subite de concentration.

Dispositif utilisé.

On utilise un arc continu à faible intensité (2 à 3 amp). L'électrode inférieure en graphite est négative; elle est plate et large (diamètre 10 mm).

L'électrode supérieure, en graphite également, est meulée à son extrémité en un cylindre de faible diamètre (2 mm).

Disposée juste au-dessus de la charge, cette électrode permet à l'arc de passer rigoureusement sur la boule de palladium fondu (fig. 7).

La projection de l'arc sur un écran à fort grossissement permet de s'assurer d'une distance constante entre l'électrode supérieure et la boule.

Cette distance, assez courte (1 à 2 mm), ainsi que l'exige l'arc, à faible intensité, doit être maintenue avec précision. On évite ainsi une modification de l'intensité, donc des conditions de décharge.

On constate, par projection, une diminution lente du diamètre du globule de palladium fondu. Nous enregistrons la décharge correspondante, sans interruption, et par poses fragmentées.

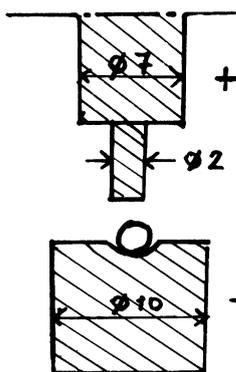


FIG. 7.

Résultats obtenus :

L'évolution des intensités permet de mettre en évidence un renforcement du rapport des intensités I Étincelle / I Arc, en fonction du temps.

C'est ainsi que la raie Pd II 2854,6 Å se renforce par rapport aux raies d'arc 2922,4 Å, 3009,7 Å (*fig. 8*).

Nous notons le comportement de la raie 2763,09 Å : classée raie d'arc par BRODE dans « Chemical Spectroscopy » [27], elle est portée raie d'étincelle dans « Wavelength Tables » de HARRISON [28]. Nous constatons, pour notre part, que cette raie ne se différencie guère des raies d'arc précitées, par son comportement au cours de l'émission (*fig. 9*).

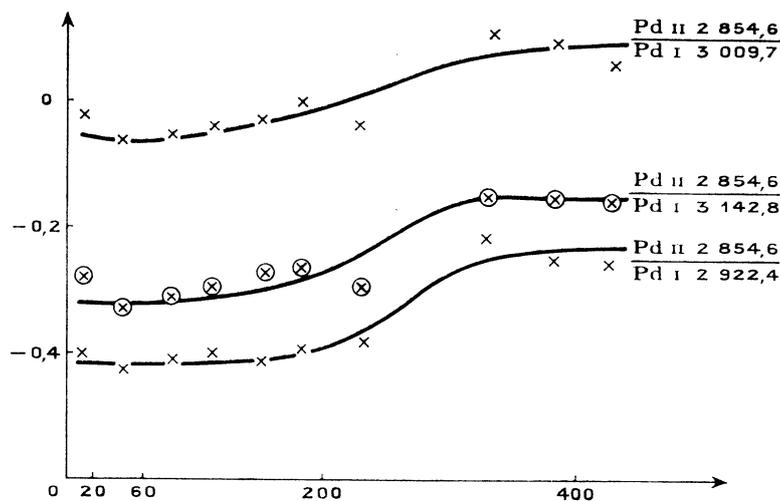


FIG. 8. — Renforcement, en fonction du temps, de la raie Pd II 2854,6 Å. En abscisse, temps en secondes; en ordonnée, log (Iét./Iarc).

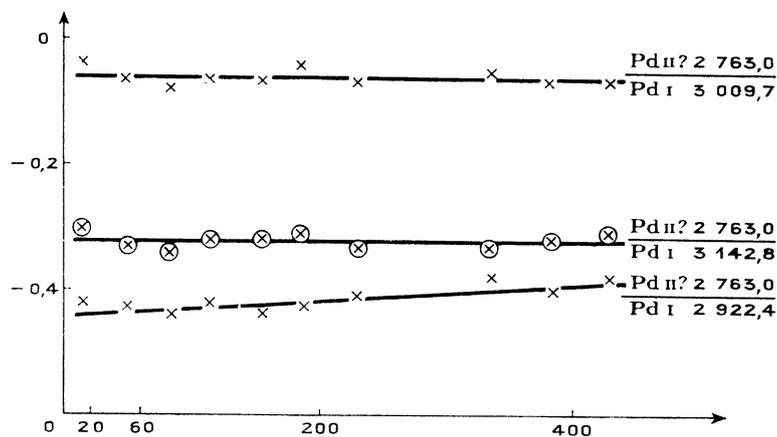


FIG. 9. — Comportement, en fonction du temps, de la raie Pd II? 2763,0 Å. En abscisse, temps en secondes, en ordonnée, log (Iét./Iarc).

Interprétation des résultats.

Ces résultats semblent donc en accord avec la formule indiquée par H. TRICHE [29], dans le cas d'un métal pur :

$$\frac{I}{I'} = K \left(\frac{P}{n} \right)^{\beta - \beta'}$$

- P étant la puissance de la source que l'on a cherché à maintenir constante,
- n le nombre d'atomes dans l'arc,
- I et I', les intensités des raies λ et λ' ,
- β et β' sont des exposants caractéristiques de chaque raie, plus grands pour les raies d'étincelle que pour les raies d'arc.

On relie ainsi directement, la variation du rapport des intensités Étincelle/Arc, donc de la température dans l'arc, avec le nombre d'atomes prenant part à la décharge.

Conséquences générales.

Dans le cas plus général d'un mélange complexe, la formule reliant l'intensité de deux raies d'éléments différents est la suivante [29] :

$$\frac{I_2}{I_1} = K' \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{m_1 p}{m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3} \right)^{\beta_2 - \beta_1}$$

$n_1, n_2 \dots$ sont les nombres respectifs d'atomes $A_1, A_2 \dots$

$m_1, m_2 \dots$ les valeurs moyennes des énergies absorbées par les différents atomes, dans une même source.

Au cours d'une détermination quantitative, il est rare que les raies choisies pour le dosage soient exactement homologues, on a donc :

$$\beta_1 \neq \beta_2$$

Le rapport I_2/I_1 est modifié par la variation des nombres d'atomes $n_1, n_2 \dots$

Il ne suffit donc pas que les conditions de décharge (intensité, tension, distance entre électrodes) restent constantes pour que les résultats soient reproductibles.

En conclusion,

Cette étude, en mettant en évidence l'influence des variations de masse sur l'émission, souligne le double aspect de l'influence du carbone, au cours d'une détermination quantitative :

— d'une part, la volatilisation globale importante, qu'il provoque dès le début de la décharge, entraîne une augmentation de la sensibilité, ainsi qu'il est bien connu.

— d'autre part, la diminution de la distillation fractionnée, en réduisant la variation des rapports de masse d'éléments dans l'arc, conduit à une meilleure reproductibilité. C'est ce que nous observons, avec l'augmentation de précision du dosage précédemment proposé.

CHAPITRE II.

ENTRAÎNEMENT DE L'OR PAR LE TELLURE

KUEHNEL-HAGEN [10] signale la coprécipitation de l'or avec le tellure, lors de la réduction par l'anhydride sulfureux, en milieu chlorhydrique 2 N. L'examen des potentiels d'oxydo-réduction (tableau III), indique que l'on serait en droit d'attendre une réduction simultanée normale des deux métaux.

Nous avons cependant vérifié que l'on pouvait parler d'un entraînement de l'or par le tellure.

Contrôle spectrographique de la réduction de l'or lorsqu'il est seul.

La réduction de l'or seul a été effectuée dans les conditions de réduction proposées par KUEHNEL-HAGEN.

Un contrôle spectrographique nous a révélé que la précipitation de l'or n'est pas complète. Des essais quantitatifs ont pour cela été réalisés par voie spectrographique.

Des quantités constantes de tellure réduit (15 mg) sont ajoutées aux filtrats en cours d'évaporation, permettant ainsi de recueillir les résidus et servant d'étalon interne.

On observe qu'une solution à 1 mg d'or dans 20 ml contient encore, après réduction, 1/10 à 1/100 de mg de ce métal.

Mise en évidence de l'entraînement de l'or par le tellure.

Par contre, la réduction de l'or, effectuée simultanément à celle du tellure, s'avère bien quantitative. Nous avons montré à ce sujet que les quantités de tellure nécessaires à un entraînement total sont très faibles : de l'ordre de 1/100 pour le rapport en poids Te/Au dans les solutions de coprécipitation.

Ces expériences nous ont conduit à admettre que l'entraînement de l'or par le tellure porte vraisemblablement sur les traces de métal qui ne seraient pas précipitées au cours de la réduction de l'or seul.

Essais d'interprétation de l'entraînement de l'or par le tellure.

Une première suggestion consisterait à envisager que le tellure naissant réagisse sur les solutions d'or incomplètement réduites.

Dès 1828, en effet, FISCHER [30] signalait l'action réductrice du tellure vis-à-vis des solutions d'or, de platine, d'argent et de palladium.

HALL et LENHER [31], reprenant l'étude de la réaction dans le cas de l'or, constataient une réduction de l'or à l'état métallique, qui, se déposant sur le tellure, générait la poursuite de la réaction.

On comprend que la coprécipitation, puisse favoriser cette réaction, en raison de l'état divisé des particules de tellure. Cependant, on ne saurait

attribuer avec certitude au tellure, la précipitation d'ions $(\text{AuCl}_4)^-$ restant en solution. L'examen des potentiels d'oxydo-réduction correspondants (tableau III) indique, en effet, que le pouvoir réducteur de l'anhydride sulfureux est supérieur à celui du tellure.

TABLEAU III.

SO_4^{2-}	+ 4 H ⁺	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$E_o = 0,17 \text{ v.}$
Te^{4+}	+ 4e		\rightleftharpoons	Te.	$E_o = 0,57 \text{ V.}$
PdCl_4^-	+ 3e		\rightleftharpoons	$\text{Pd} + 4 \text{ Cl}^-$	$E_o = 0,62 \text{ v.}$
Pd^{2+}	+ 2e		\rightleftharpoons	Pd	$E_o = 0,99 \text{ v.}$
AuCl_4^-	+ 3e		\rightleftharpoons	$\text{Au} + 4 \text{ Cl}^-$	$E_o = 0,99 \text{ v.}$

Selon une seconde hypothèse, le tellure pourrait favoriser *la floculation de l'or préalablement réduit* par l'anhydride sulfureux.

La floculation entre colloïdes de signes contraires ne semble pas devoir être retenue. En effet, si nos essais d'électrophorèse n'ont pas permis de déterminer le signe du tellure (la floculation se produisant trop rapidement en milieu chlorhydrique 2 N), du moins dans les milieux de réduction différents, diverses références [32, 33] indiquent pour le tellure, comme pour l'or, une charge négative.

Des résultats dus à DUCLAUX [34] suggèrent une autre explication avec la méthode dite « des germes ».

« La réduction des sols d'or à l'état d'hydrosol est, en grande partie, une réaction autocatalytique... Dans certaines conditions, la réduction par le formol est lente. Si l'on ajoute, au mélange en évolution, un hydrosol déjà formé à grains fins, en quantité insuffisante pour donner une coloration nette, ce mélange devient presque immédiatement rouge. L'or s'est déposé rapidement sur les germes déjà existants... Le platine pourrait également servir d'amorce pour l'or. »

Nous avons reproduit cette expérience, en modifiant légèrement les conditions : une solution chlorhydrique 2 N, contenant 1 mg d'or dans 20 ml, est réduite par l'anhydride sulfureux. Au cours de la floculation, on ajoute un hydrosol d'or à grains fins, obtenu par réduction en milieu non chlorhydrique.

On constate, comme le mentionne DUCLAUX, une coloration immédiate de la solution qui flocule ensuite. Cependant, le contrôle spectrographique des filtrats révèle encore des traces d'or.

Nous avons modifié au cours d'essais successifs, le volume et la concentration en or de l'hydrosol ajouté : depuis 2 gouttes jusqu'à 10 ml de solution colloïdale contenant de 5 mg à 5 g d'or par litre.

Aucune de ces expériences ne permet de parvenir à l'entraînement quantitatif de l'or par cette méthode. Néanmoins, les traces d'or restant dans les filtrats sont considérablement diminuées. Même s'il n'est pas

quantitatif, il se produit donc, certainement, un entraînement de l'or par lui-même.

Des expériences analogues ont été effectuées en remplaçant les germes d'or par une solution colloïdale de tellure obtenue en milieu chlorhydrique et ajoutée au sol d'or en cours de floculation. On constate alors que l'entraînement des traces d'or est total. Comme au cours de la coprécipitation, un rapport très faible Te/Au, de l'ordre de 1/50 en poids, est suffisant.

Il ne paraît donc pas impossible que le tellure intervienne en facilitant la floculation de l'or par apport de germes.

Examen des coprécipités par diffraction des rayons X.

Les diagrammes correspondant à des proportions diverses d'or (de 3 à 50 % en atomes) révèlent toujours un mélange d'or et de tellure. Dans certains cas cependant, quelques raies de diffraction nouvelles apparaissent. Elles ne se renforcent pas nécessairement avec la teneur en or des solutions (cliché 10). Afin d'en augmenter la sensibilité, nous avons cherché à éliminer le tellure à partir des coprécipités, sans détruire le produit à identifier.

L'élimination a été obtenue par action de l'iodure de méthyle, suivant la réaction décrite par DEMARÇAY [35] et VERNON [36] : à 80° C en tube scellé pendant 2 heures.

Le biiodure d' α diméthyl-telluronium est séparé par extractions répétées au chloroforme. Après deux réactions successives, ne subsistent que des quantités minimales de tellure.

Dans ces conditions, la sensibilité est suffisante pour repérer les distances réticulaires (cliché 11).

On constate, en réalité, qu'il s'agit d'un mélange de deux composés intervenant sur les diagrammes en proportions variables.

L'un des composés, avec les distances réticulaires suivantes :

3,40 Å (2)
2,99 - (1)
1,87 - (3)

a pu être identifié à l'oxyde TeO₂, indice d'une réduction incomplète du tellure en présence d'or.

Le second n'a pu être identifié :

3,70 Å (2)
2,71 - (1)
1,92 - (3)

Nous avons émis l'hypothèse d'un composé du tellure dans un état d'oxydation analogue à TeO₂, par exemple l'oxychlorure TeOCl₂, décrit par DITTE [37], mais plusieurs fois contesté par la suite [38, 39].

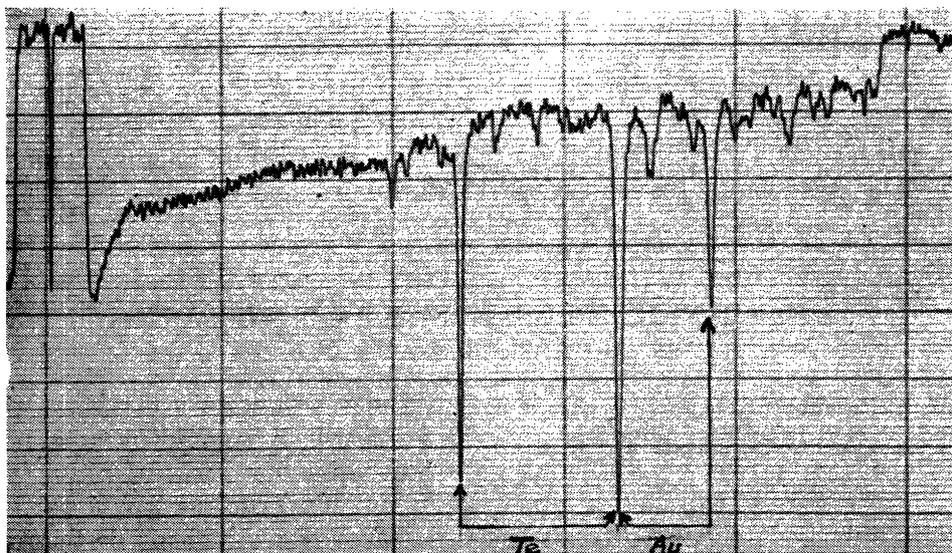


FIG. 10. — Coprécipité de l'or avec le tellure.

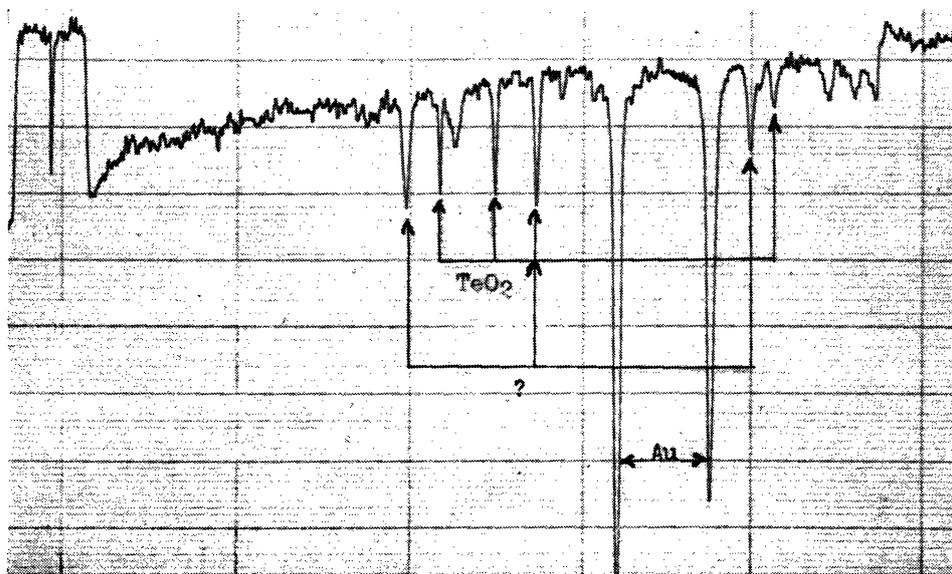


FIG. 11. — Coprécipité d'or et tellure, après élimination du tellure par l'iodure de méthyle.

Nous avons contrôlé qu'il ne s'agit pas du tellure d'or, par ailleurs connu [40, 41], dont FEIGL suggérait la formation au cours de la coprécipitation.

En conclusion, on ne peut préciser avec certitude le rôle exercé par le tellure, lors de l'entraînement. Il est possible toutefois que le tellure procède à la fois par réduction et par floculation des traces d'or qui échapperaient à la précipitation par l'anhydride sulfureux.

APPLICATION DE L'ENTRAÎNEMENT A LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE TRACES D'OR

L'une de nos premières préoccupations, au sujet de la coprécipitation de l'or avec le tellure, était d'adapter cet entraînement à une détermination quantitative des traces d'or, par voie spectrographique.

La coprécipitation était effectuée en milieu chlorhydrique 2 N, à partir de solutions contenant, outre les traces de chlorure d'or, 20 mg de tellure à l'état de tellurite de sodium.

La sensibilité de la méthode était ainsi de 10^{-3} mg d'or. Nos résultats concordent, en cela, avec les données publiées dans « Analytical Chemistry of Manhattan Project » [15].

EBERLE [16], par la méthode que nous envisageons, dose en effet de 10^{-1} mg à 10^{-3} mg d'or contenus dans des échantillons d'uranium.

CHAPITRE III.

ENTRAÎNEMENT DU PLATINE PAR LE TELLURE

C'est KUEHNEL-HAGEN [10] qui, le premier, signale la coprécipitation du platine avec le tellure, dans des conditions qui sembleraient, au contraire, être la base d'une séparation des deux éléments. Lorsqu'il est seul en solution, le platine, probablement complexé, ne peut en effet être réduit par l'anhydride sulfureux en milieu chlorhydrique.

Nous avons vu que FEIGL [11, 12] émet plusieurs hypothèses au sujet de cette coprécipitation : entraînement par le tellure servant de noyau, ou formation de tellure de platine. Cette dernière suggestion n'a pu être confirmée par PINO PEREZ et BURRIEL MARTI [13] qui opèrent par analyses.

Comme dans le cas de l'or, nous avons envisagé la réaction mentionnée par FISCHER [30] et que nous soupçonnons d'être la base de la précipitation induite du platine.

Action du tellure sur les solutions de platine.

FISCHER signalait, en effet, l'action réductrice du tellure par rapport à certaines solutions métalliques (or, argent, palladium, platine). Dans le cas du platine et du palladium, il suggérait la formation d'un composé entre le tellure et le métal réduit.

L'étude de cette réaction ne semble pas avoir été reprise.

Nous avons effectué la réaction sur des solutions d'acide platichlorhydrique, au moyen de tellure préalablement réduit. La concentration en acide chlorhydrique varie de 0 à 2 N, les proportions respectives des éléments depuis 12 jusqu'à 65 % de platine (en atomes).

La diffraction X révèle :

— en milieu peu ou pas chlorhydrique, la formation de platine métallique (cliché 12).

— en milieu plus acide, l'obtention d'un nouveau diagramme diffus que l'on pense cependant pouvoir attribuer au tellure de platine PtTe_2 (cliché 13, tableau IV).

TABLEAU IV.

Distances réticulaires observées	Ordre d'intensité	Distances réticulaires	Intensités relatives
2,9 Å	(1)	5,21 Å	30
2,05 —		2,89	50
2 —	(1)	2,08	70
		2,01	20
		1,87	10
		1,74	20
		1,65	20
		1,55	50
		1,45	40
		1,31	30

Notons que l'obtention de platine métallique est facilement interprétable comme le fait d'une réduction des sels de platine par le tellure, suivant une réaction analogue à celle de l'or,



L'apparition du tellure PtTe₂, si elle confirme les suggestions de FISCHER, est néanmoins plus difficile à expliquer, au cours d'une simple réduction.

Nous envisageons ensuite l'étude de la coprécipitation du platine avec le tellure.

Coprécipitation du platine avec le tellure.

Les coprécipités sont réalisés à partir de solutions mixtes de tellurite de sodium et d'acide platichlorhydrique.

On observe par diffraction :

— en milieu peu ou pas acide, le diagramme toujours diffus, attribué au tellure PtTe₂ (cliché 14).

— en milieu chlorhydrique 2 N, le diagramme n'est plus perceptible, en même temps que les coprécipités deviennent extrêmement fins et difficiles à filtrer. L'état de division de ces coprécipités nous a conduit à envisager leur étude par *diffraction électronique*.

Les expériences ont été réalisées au laboratoire d'Optique Électronique de Toulouse.

Seuls les bords des amas des coprécipités donnent un diagramme de diffraction. Ce diagramme reproductible se déduit de celui du platine par contraction de 1,12 (tableau V).

La dilatation correspondante du réseau est un argument en faveur de la formation d'une solution solide de tellure dans le platine. Nous ne pouvons cependant conclure avec certitude, n'ayant pu mettre en évidence une évolution progressive des diagrammes avec les proportions de platine utilisées.

Nous ne disposons, en outre, d'aucune donnée pour étayer cette hypothèse, car une telle solution solide n'a jamais été mentionnée, même par voie thermique.

TABLEAU V.

Platine		Coprécités	
Diamètre des anneaux en mm	Ordre d'intensité	Diamètre des anneaux en mm	Ordre d'intensité
16	(1)	14	(2)
18,4	(2)	16	(3)
26	(2)	24	(1)
31	(1)	27,6	(4)
32,4	(5)		
37,4	(5)		
41	(3)	37	(4)
42	(3)		
46	(5)	42	(4)
49	(5)		
55	(6)		
56	(4)		
59,6	(6)		

En conclusion, l'action du tellure sur les solutions de platine paraît bien être la cause de l'entraînement du platine par le tellure, au cours de la coprécipitation.

Nous avons relevé des arguments en faveur de la formation du tellure $PtTe_2$, ainsi que d'une solution solide de tellure dans le platine.

*Action du tellure sur les solutions de platine
Coprécipitation du platine avec le tellure*

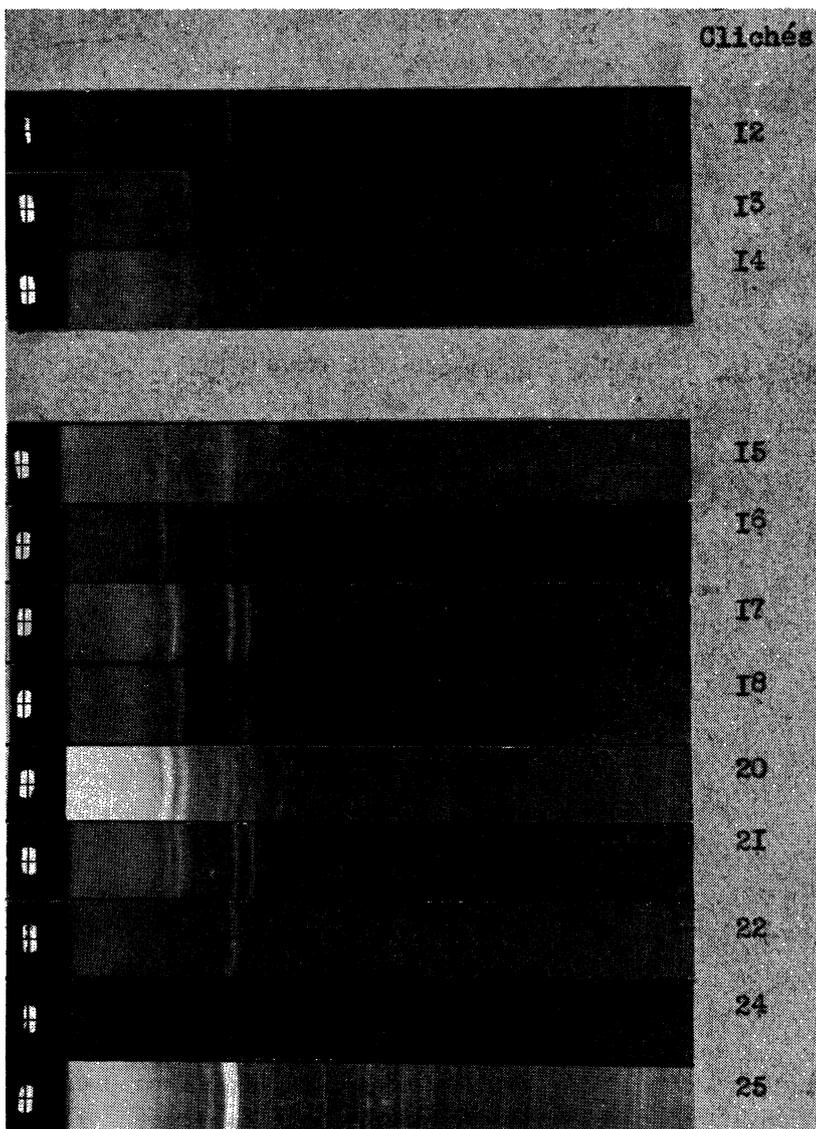
- Cliché 12 : action du tellure sur une solution de platine, en milieu non chlorhydrique, 60 % de platine (en atomes). *Pt*
- Cliché 13 : action du tellure sur une solution de platine, en milieu chlorhydrique 0,1N, 30 % de platine. *Te + PtTe₂*
- Cliché 14 : coprécipité de platine avec le tellure. Réduction par SO₂ en milieu chlorhydrique 0,5N, 30 % de platine. *PtTe₂*

Action du tellure sur les solutions de palladium

- Cliché 15 : en milieu chlorhydrique 0,15N, 15 % de palladium (en atomes). *Te + Pd₃Te*
- Cliché 16 : en milieu chlorhydrique 0,15N, porté à N en ions Cl⁻, 15 % de palladium. *Te + Pd₃Te + PdTe*
- Cliché 17 : en milieu chlorhydrique 0,15N, porté à 2N en ions Cl⁻, 15 % de palladium. *PdTe*
- Cliché 18 : en milieu chlorhydrique 2N, 20 % de palladium. *Te + PdTe + PdTe₂*

*Coprécipitation du palladium avec le tellure
Réduction par le sulfate d'hydrazine*

- Cliché 20 : en milieu chlorhydrique 2N, 10 % de palladium. *Te + PdTe₂*
- Cliché 21 : en milieu chlorhydrique N, 15 % de palladium. *Te + PdTe*
- Cliché 22 : en milieu chlorhydrique 0,6N, 85 % de palladium. *Pd₃Te*
- Cliché 24 : en milieu chlorhydrique 0,5N, 15 % de palladium. *diagramme proche
de Pd_{2,5}Te*
- Cliché 25 : en milieu chlorhydrique N, 50 % de palladium. *diagramme proche
de Pd₃Te*



CHAPITRE IV.

ENTRAINEMENT DU PALLADIUM PAR LE TELLURE ENTRAINEMENT DU TELLURE PAR LE PALLADIUM

KUEHNEL-HAGEN [10] suggérait que le palladium, comme le platine, puisse être entraîné par le tellure.

PINO PEREZ et BURRIEL MARTI [13] constatent, en effet, sa coprécipitation lors de la réduction par le sulfate d'hydrazine en milieu chlorhydrique 0,6 N. Mais ils ne peuvent conclure, après analyses, à la formation d'un tellure de palladium.

Comme dans le cas du platine, nous avons, au préalable, envisagé l'action directe du tellure sur les solutions de palladium.

Action du tellure sur les solutions de palladium.

FISCHER [30], nous l'avons vu, mentionnait une réduction des solutions de palladium par le tellure. Il suggérait la formation probable d'un composé défini entre les deux éléments.

La réaction a été effectuée au moyen de tellure préalablement réduit, sur les solutions chlorhydriques de chlorure de palladium : Pd Cl_2 .

La diffraction X nous permet, en réalité, de distinguer plusieurs diagrammes (clichés 15 à 18). Par abaissement progressif de la concentration chlorhydrique des solutions et des proportions de tellure, apparaissent successivement les phases :

- PdTe_2 (Tableau VI)
- PdTe (Tableau VII).

(Ces deux composés, déjà décrits par ailleurs [42], pourraient éventuellement être considérés comme les tellures du palladium divalent et tétravalent).

- puis Pd_3Te (Tableau VIII),

signalé par GRONVOLD [43] parmi les six phases qu'il obtient par voie thermique, à 600° C, et sous vide. Notons qu'il accorde, à ces diverses phases, les compositions approximatives suivantes :



Nous avons constaté que l'introduction, dans le milieu de coprécipitation, d'ions Cl^- (sous forme de chlorure de sodium), a une influence comparable à celle de l'acide chlorhydrique, sur l'évolution de la composition des phases (clichés 15, 16 et 17).

TABLEAU VI.

Distances réticulaires observées	Ordre d'intensité	Distances réticulaires de PdTe ₂ (42)	Intensité relative
		5,13 Å	20
2,88 Å	(1)	2,89	60
		2,58	20
2,07	(1)	2,07	60
		2,02	40
		1,71	20
		1,65	30
		1,59	20
1,54	(1)	1,54	70
		1,44	50
		1,30	20
1,28	(1)	1,28	80
		1,22	40
		1,17	50
		1,16	30
1,08	(1)	1,08	100

TABLEAU VII.

Distances réticulaires observées	Ordre d'intensité	Distances réticulaires de PdTe (42)	Intensité relative
		3,58 Å	10
3,01 Å	(3)	3,03	40
2,22	(1)	2,22	80
2,07	(2)	2,07	60
		1,71	40
1,67	(6)	1,67	50
1,51	(4)	1,51	80
		1,42	25
1,32	(6)	1,32	50
		1,30	25
1,22	(5)	1,22	100
		1,19	50
1,17	(5)	1,17	100
		1,10	90

La reproduction de phases intermétalliques au cours d'une réaction à température relativement basse (ébullition des solutions chlorhydriques), peut paraître surprenante. Nous avons abordé avec d'autant plus d'intérêt l'étude de la coprécipitation du palladium avec le tellure.

Coprécipitation du palladium avec le tellure par l'anhydride sulfureux.

On sait que le palladium, lorsqu'il est seul en solution, ne peut être précipité à l'état métallique par l'anhydride sulfureux, quelle que soit la concentration chlorhydrique du milieu.

Ce fait qui paraît contradictoire avec l'ordre des potentiels normaux d'oxydo-réduction (Tableau III), pourrait être dû à la formation, en milieu sulfureux, de complexes du type palladium-II sulfites.

Nous constatons que dans ces mêmes conditions, la précipitation induite du palladium par le tellure, s'accompagne de la formation des trois phases déjà observées. En ce qui concerne Pd₃Te, l'obtention de cette dernière phase isolée nous a rendu possible le repérage exact des distances réticulaires avec monochromateur (cliché 19, tableau VIII).

TABLEAU VIII.

Distances réticulaires observées	Ordre d'intensité	Distances réticulaires attribuées à Pd ₃ Te (43)	Intensités relatives
		3,65 Å	
		2,95	
		2,53	
2,49 Å	(3)	2,49	
2,45	(4)	2,45	moyenne
2,32	(3)	2,32	
		2,29	
2,26	(1)	2,26	très forte
2,23	(2)	2,23	forte
2,16	(5)	2,16	
2,04	(6)	2,04	
1,99	(5)	1,99	moyenne
		1,97	
		1,93	
1,91	(3)	1,91	moyenne
		1,89	

Coprécipitation du palladium avec le tellure par le sulfate d'hydrazine en milieu chlorhydrique de 0,5 N à 2 N.

Le sulfate d'hydrazine ne réduit les solutions de chlorure de palladium qu'en milieu faiblement chlorhydrique inférieur à 0,5 N environ. Nous avons étudié la coprécipitation avec le tellure en milieu chlorhydrique de 0,5 à 2 N.

Les phases précédemment mentionnées se reproduisent : (clichés 20, 21, 22). Nous décelons en outre le diagramme que GRONVOLD attribue à la phase de composition Pd_{2,5}Te (cliché 23, tableau IX).

En multipliant les expériences, il semblerait également qu'apparaissent des diagrammes intermédiaires entre ceux, déjà très proches, des phases

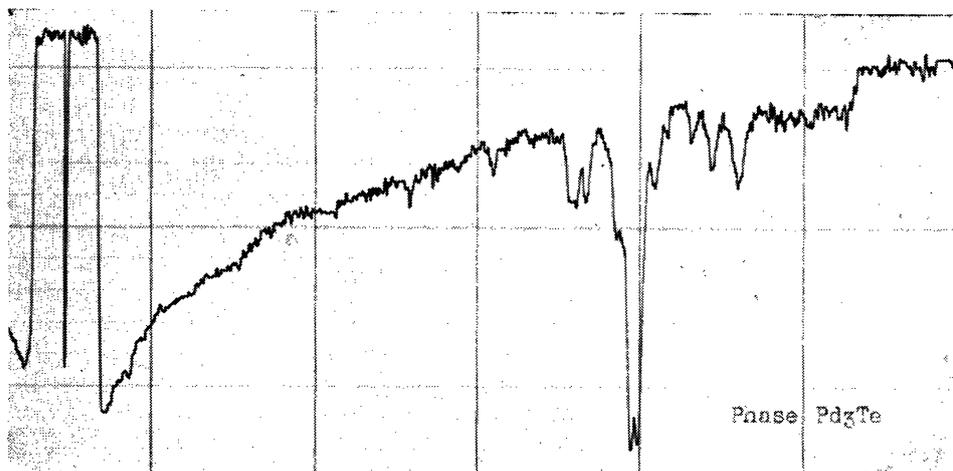


FIG. 19. — Coprécipité du palladium avec le tellure.
Réduction par l'anhydride sulfureux, en milieu chlorhydrique 2 N. Te/Pd = 1/2.

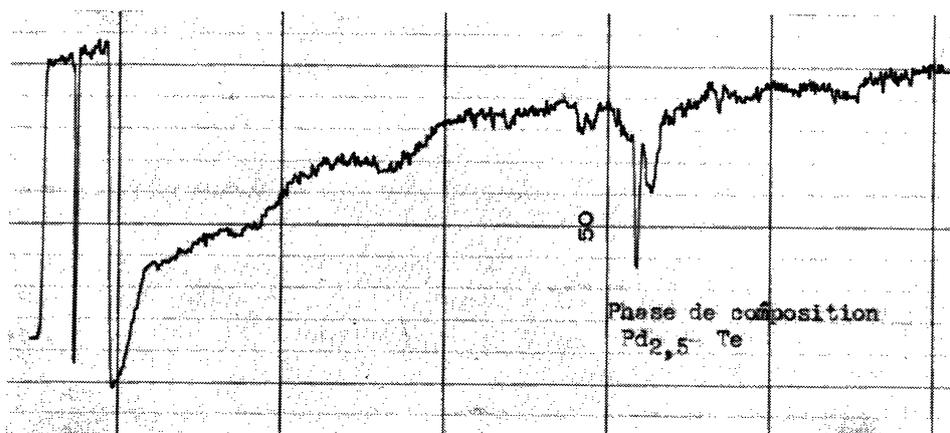


FIG. 23. — Coprécipité du palladium avec le tellure.
Réduction par le sulfate d'hydrazine, en milieu chlorhydrique 0,5 N. Te/Pd = 5.

Pd_2Te , $\text{Pd}_{2.5}\text{Te}$ et Pd_3Te (clichés 24, 25, 28 et 29). Si ce fait se confirmait par diffraction avec monochromateur, il pourrait être l'indice de solutions solides à proximité de chaque composition caractéristique.

TABLEAU IX.

Distances réticulaires observées	Ordre d'intensité	Distances réticulaires attribuées à $\text{Pd}_{2.5}\text{Te}$ (43)	Intensité relative
		3,59 Å	
		3,14	
		2,90	
		2,54	
2,50 Å	(4)	2,50	
2,45	(4)	2,45	
		2,29	
2,26	(1)	2,26	très forte
2,23	(3)	2,23	
2,21	(2)	2,21	
2,19		2,19	moyenne
		2,13	
		2,10	
1,98	(4)	1,98	moyenne
		1,93	

La phase Pd_4Te , signalée par GRONVOLD, n'a pas été observée au cours de nos expériences. Pour tenter de reproduire cette phase riche en palladium, nous avons effectué la coprécipitation en milieu faiblement chlorhydrique.

Nous avons vu qu'en réalité, pour une concentration chlorhydrique inférieure à 0,5 N, le palladium précipite normalement. Le tellure, par contre, n'est plus réduit dans ces conditions. C'est donc réciproquement une précipitation induite du tellure par le palladium, que nous avons mise en évidence, en milieu peu chlorhydrique.

Coprécipitation du tellure avec le palladium au moyen du sulfate d'hydrazine en milieu chlorhydrique inférieur à 0,5 N.

Cet entraînement du tellure par le palladium s'effectue avec formation des phases riches en palladium : $\text{Pd}_{2.5}\text{Te}$, Pd_3Te . Cependant Pd_4Te n'est pas reproduit. Nous décelons par contre une solution solide de tellure dans le palladium (clichés 24 et 25).

Il nous a paru étonnant que cette solution solide ne soit pas observée par GRONVOLD. Nous avons, pour cette raison, tenu à reprendre l'étude thermique des alliages palladium-tellure, à température plus élevée.

Reprise de l'étude thermique des alliages palladium-tellure.

Les alliages ont été réalisés entre 900° et 950° C en tube Pyrex scellé sous vide, et en présence de poudre de graphite pour prévenir toute oxydation.

— Les composés PdTe₂ et PdTe sont reproduits pour 29 et 50 % en atomes de palladium (clichés 31 et 32),

— La phase Pd₃Te est observée entre 50 et environ 80 %, c'est-à-dire dans un domaine de concentration plus large que celui de GRONVOLD (clichés 33 et 34),

— Entre environ 80 et 100 % de palladium, on constate l'évolution progressive du diagramme du palladium, caractéristique d'une solution solide (clichés 35 à 38).

La dilatation du réseau, de 3 % environ, n'est pas influencée par un refroidissement rapide; elle est indépendante de la présence de poudre de graphite.

Ces quelques expériences par voie thermique, en caractérisant la solution solide de tellure dans le palladium, complètent les données de GRONVOLD. Elles nous permettent en outre d'assimiler à des phases intermétalliques, l'ensemble des produits observés lors des coprécipitations entre le tellure et le palladium.

Il semble que l'on puisse attribuer la coprécipitation du palladium à une réaction secondaire du tellure réduit sur les solutions de palladium. Réciproquement, l'entraînement du tellure par le palladium suggère la possibilité d'une réaction du palladium sur les solutions de tellure.

Action du palladium sur les solutions de tellure.

Aucune référence ne semble avoir relaté cette réaction. Nous l'avons cependant mise en évidence en milieu chlorhydrique 2 N, avec formation de la phase Pd₃Te (cliché 39).

Il semblerait donc que cette réaction du palladium sur les solutions de tellure, soit à l'origine de la coprécipitation du tellure observée lors de la réduction par le sulfate d'hydrazine en milieu chlorhydrique inférieur à 0,5 N.

Nous nous sommes cependant étonnés de ce que l'entraînement du tellure puisse être réalisé dans ces conditions d'acidité, alors que, nous venons de le voir, l'action directe du palladium n'intervient qu'en milieu plus acide.

*Coprécipitation du tellure avec le palladium
Réduction par le sulfate d'hydrazine*

- Cliché 26 : en milieu chlorhydrique 0,15N, 85 % de palladium (en atomes). *Solution solide de tellure dans le palladium*
- Cliché 27 : en milieu chlorhydrique 0,15N, 45 % de palladium. *Solution solide + Pd₃Te*

*Influence des ions Cl⁻ sur la coprécipitation
Réduction par le sulfate d'hydrazine*

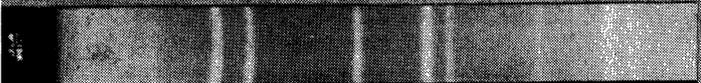
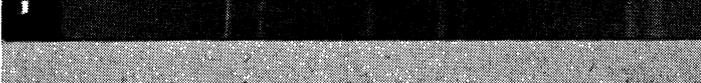
- Cliché 28 : en milieu chlorhydrique 0,15N, 15 % de palladium. *Diagramme proche de Pd₃Te*
- Cliché 29 : en milieu chlorhydrique 0,15N, porté à N en ions Cl⁻, 15 % de palladium. *Pd_{2,5}Te*
- Cliché 30 : en milieu chlorhydrique 0,15N, porté à 2N en ions Cl⁻, 15 % de palladium. *PdTe*

Phases obtenues par voie thermique à 900° C

- Cliché 31 : 29 % de palladium (en atomes). *PdTe₂*
- Cliché 32 : 50 % — — *PdTe*
- Cliché 33 : 66 % — — *Pd₃Te*
- Cliché 34 : 80 % — — *Pd₃Te*
- Cliché 35 : 83 % — — *Solution solide*
- Cliché 36 : 87 % — — *Solution solide*
- Cliché 37 : 91 % — — —
- Cliché 38 : *Palladium pur*

Action du palladium sur les solutions de tellure

- Cliché 39 : en milieu chlorhydrique 2N, 45 % de palladium. *Pd₃Te*

	Glichés
	26
	27
	28
	29
	30
	31
	32
	33
	34
	35
	36
	37
	38
	39

Conclusion et interprétation des résultats.

En conclusion, nous avons montré que l'action réductrice du tellure vis-à-vis des solutions de palladium est responsable de la coprécipitation de ce métal au cours des réductions par l'anhydride sulfureux, ou par le sulfate d'hydrazine en milieu chlorhydrique inférieur à 0,5 N.

Nous avons, d'autre part, mis en évidence une action réciproque du palladium sur les solutions de tellure au cours de la réduction par le sulfate d'hydrazine en milieu chlorhydrique inférieure à 0,5 N.

Les composés qui prennent naissance au cours de ces réactions et coprécipitations, ont dû être assimilés à des phases intermétalliques. Il s'agit de : Pd₃Te, Pd_{2,5}Te, PdTe, PdTe₂, signalés par voie thermique, ainsi que d'une solution solide, que nous avons mise en évidence.

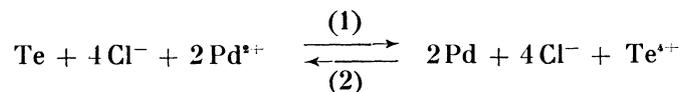
Il paraît difficile de rendre compte, par une réaction directe, de la formation de ces diverses phases. Le passage transitoire, à l'état métallique, des éléments réduits, est plus probable.

1. Réduction des éléments à l'état métallique.

La réduction des éléments à l'état métallique se ferait suivant les réactions :

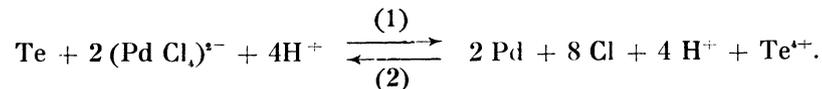


Ce qui nous amène à écrire la réaction d'oxydo-réduction réversible :



Les potentiels d'oxydo-réduction relatifs à Pd²⁺ et Te⁴⁺ (Tableau III), paraissent, à première vue, trop éloignés pour que l'on puisse envisager une réaction dans le sens (2).

Cependant, l'existence sous forme complexe, du palladium en solution, peuvent être responsables d'un abaissement du potentiel du palladium. Il n'est donc pas impossible que, suivant les conditions de concentration, les potentiels arrivent à s'inverser. Notons que l'intervention du palladium sous forme complexe, telle par exemple que :



explique l'influence de l'acide chlorhydrique, et plus généralement des ions Cl⁻, sur cet équilibre.

On observe, rappelons-le, que le palladium ne réagit sur les solutions de tellure qu'en milieu fortement chlorhydrique. Ce milieu, en favorisant la

formation de complexes, déplacerait en effet l'équilibre dans le sens (2).

On comprend d'autre part, que l'addition d'ions Cl^- favorise, dans le sens (1), l'obtention de phases riches en tellure. Car, si l'on admet que les alliages se forment à partir des éléments simultanément présents, les phases riches en tellure correspondraient à un équilibre peu déplacé dans le sens (1).

2. Formation des alliages à partir des éléments.

La formation d'alliages lors de l'action du tellure sur les solutions de palladium, ou inversement, reste un point difficile à interpréter : en effet, seul l'élément réduit est alors à l'état naissant.

On s'explique plus aisément l'obtention des diverses phases, au cours de la coprécipitation : l'état naissant simultanément des éléments réduits paraît en effet favorable à la formation des alliages par union directe.

Et la dernière étape de la coprécipitation ne serait pas une réaction d'ions, bien que l'on opère en solution.

CHAPITRE V

RÉDUCTIONS PAR LE CALOMEL

Au cours de l'étude de la coprécipitation, nous avons envisagé de comparer aux coprécipitations induites intervenant entre tellure et palladium, la réduction simultanée des deux éléments.

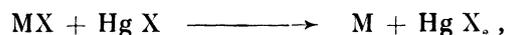
Le calomel fut, à cet effet, utilisé comme réducteur. Alors qu'en milieu chlorhydrique à 20 %, on retrouvait le tellure PdTe observé par coprécipitation, nous notons, à partir d'une solution acide à 2 %, la formation inattendue de l'amalgame de palladium PdHg.

Cette constatation nous a amené à étudier de façon plus détaillée, la réduction par le calomel, de certains sels métalliques.

On sait en effet que le calomel se comporte comme réducteur vis-à-vis de certains sels métalliques. PIERSON [44], dans une méthode colorimétrique rapide, dose les traces d'or, de platine de palladium, tellure, sélénium et arsenic, par le calomel en milieu chlorhydrique.

Les modifications de certaines conditions, dont la température et l'acidité, lui permettent une précipitation fractionnée des éléments. On peut donc prévoir que la réaction du calomel ne constituera que dans certaines conditions, une réduction simultanée de plusieurs éléments.

PIERSON explique la réaction par une réduction des sels à l'état métallique :



suivie d'une adsorption, par le calomel, des éléments réduits.

FEIGL [45] souligne le caractère de surface de la réaction : « Le ramassage des traces par réaction topo-chimique sur la surface du réactif, est également la base de la méthode de PIERSON... La réduction en or, palladium, sélénium, etc..., métalliques, s'effectue sur la surface du calomel, et elle est aisément décelée, car le calomel se colore fortement. »

Nous avons, pour notre part, effectué une série d'expériences en faisant varier les conditions de réaction :

— *température* : on opère soit à la température ordinaire, soit en maintenant l'ébullition pendant 10 minutes.

— *acidité* : se référant aux données de PIERSON, la réaction est effectuée successivement en solution chlorhydrique à 2 %, puis à 20 %.

— *proportions* des métaux réduits par rapport au calomel. Ces proportions seront exprimées en poids de métal en solution, par rapport au poids de calomel utilisé pour l'expérience.

Nous avons ainsi mis en évidence, par diffraction X les amalgames suivants :

Cas du palladium : le diagramme observé (clichés 41, 42, 43) s'identifie à celui de la potarite naturelle décrite par KAIETEUR-GORGE [46], et de composition PdHg.

Cas de l'or : les expériences réalisées à chaud, en milieu chlorhydrique à 20 % (clichés 46 et 47), donnent un mélange d'or métallique et de la phase Au₃Hg, citée par PABST [47]. A froid, et en milieu acide moins concentré, seul l'or métallique apparaît (clichés 44 et 45).

Cas du platine : le diagramme obtenu à partir d'une solution acide concentrée et à chaud (cliché 48) peut être attribué à l'alliage PtHg₄, décrit par BAUER [48], comme cubique centré avec $a = 6,14 \text{ \AA}$.

Cas du tellure : le diagramme obtenu à partir de solutions chlorhydriques à 20 % (cliché 49) permet d'identifier le chlorotellurure de mercure, déjà observé, rappelons-le, au cours de la coprécipitation du mercure avec le tellure.

Cas du sélénium : en milieu acide à 20 %, le calomel se colore fortement en rouge, indiquant la présence de sélénium réduit. Celui-ci certainement colloïdal, n'est pas décelé par diffraction. Des résultats parallèles au tellure indiquent la formation du chloroséléniure de mercure (cliché 50).

Nous avons émis l'hypothèse que les éléments réduits se forment dans une première étape, et s'unissent ensuite au mercure provenant d'une dismutation du calomel, pour former les amalgames observés.

Reprenant notre idée première, nous avons envisagé la réduction simultanée de plusieurs éléments.

Réduction simultanée de tellure et de palladium.

En milieu chlorhydrique à 20 %, favorable à la réduction simultanée des deux éléments, nous avons reproduit, suivant les proportions respectives d'éléments, les phases PdTe et Pd₃Te (clichés 51 et 52).

On comprend que les éléments s'unissent à l'état naissant au détriment de la formation de l'amalgame.

Réduction simultanée de tellure et de platine.

Dans les mêmes conditions d'acidité, on observe le diagramme, toujours flou, attribué au composé PtTe₂ (cliché 53).

Réduction simultanée de tellure et d'or.

Nous observons par contre, dans ce cas, un mélange de chlorotellurure de mercure, d'or et d'amalgame Au₃Hg (cliché 54). Ce résultat est vraisemblable, si l'on se rappelle qu'au cours de leur coprécipitation, les deux éléments ne formaient pas de phase intermédiaire.

*
**

Envisagée par comparaison aux coprécipitations, l'étude de la réaction

Cliché 40 : Calomel.

Action du calomel sur les solutions de palladium

- Cliché 41 : en solution chlorhydrique à 2 %, à froid,
Pd/Hg₂Cl₂ = 25/100 (en poids). Hg₂Cl₂ + PdHg
- Cliché 42 : en solution chlorhydrique à 20 %, à froid,
Pd/Hg₂Cl₂ = 25/100. Hg₂Cl₂ + PdHg
- Cliché 43 : en solution chlorhydrique à 20 %, à chaud,
Pd/Hg₂Cl₂ = 15/100. PdHg

Action du calomel sur les solutions d'or

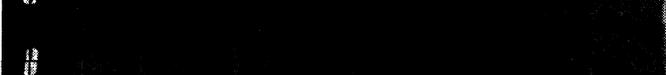
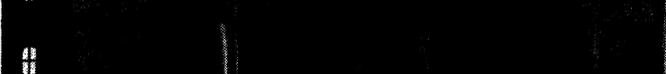
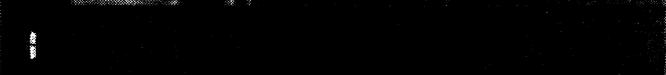
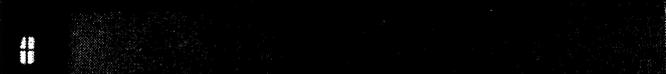
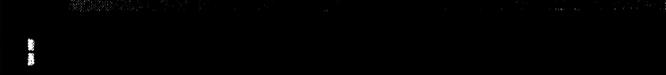
- Cliché 44 : en solution chlorhydrique à 2 %, à chaud,
Au/Hg₂Cl₂ = 30/100. Hg₂Cl₂ + Au
- Cliché 45 : en solution chlorhydrique à 20 %, à froid,
Au/Hg₂Cl₂ = 30/100. Hg₂Cl₂ + Au
- Cliché 46 : en solution chlorhydrique à 20 %, à chaud,
Au/Hg₂Cl₂ = 15/100. Hg₂Cl₂ + Au + Au₃Hg
- Cliché 47 : en solution chlorhydrique à 20 %, à chaud,
Au/Hg₂Cl₂ = 30/100. Au + Au₃Hg
- Cliché 48 : *Action du calomel sur les solutions de platine*, en solution
chlorhydrique à 20 %, à chaud, Pt/Hg₂Cl₂ = 15/100. PtHg₄

Cliché 49 : *Action du calomel sur les solutions de tellure*, en solution
chlorhydrique à 20 %, à chaud, Te/Hg₂Cl₂ = 50/100. 2 HgTe, HgCl₂

Cliché 50 : *Action du calomel sur les solutions de sélénium*, en solu-
tion chlorhydrique à 20 %, à chaud, Se/Hg₂Cl₂ = 40/100. 2 HgSe, HgCl₂

*Action du calomel sur des mélanges de solution :
de palladium et de tellure*

- Cliché 51 : en sol. HCl à 20 %, à chaud, Pd/Te/Hg₂Cl₂ = 8/15/100. PdTe
- Cliché 52 : en sol. HCl à 20 %, à chaud, Pt/Te/Hg₂Cl₂ = 5/5/100. Hg₂Cl₂ + Pd₃Te
- de platine et de tellure*
- Cliché 53 : en sol. HCl à 20 %, à chaud, Pt/Te/Hg₂Cl₂ = 25/25/100. PtTe₂
- d'or et de tellure*
- Cliché 54 : en sol. HCl à 20 %, à chaud, Au/Te/Hg₂Cl₂ = 15/15/100. Hg₂Cl₂ + 2 HgTe, HgCl₂ + Au + Au₃Hg

	Clichés
	40
	41
	42
	43
	44
	45
	46
	47
	48
	49
	50
	51
	52
	53
	54

du calomel sur les solutions d'or, palladium, platine, tellure et sélénium nous a amenés à mettre en évidence des amalgames ou composés; dans ces mêmes conditions, rappelons-le, la formation des éléments réduits à l'état métallique était suggérée [44].

Nous nous sommes cependant étonnés de ce que seuls les alliages mentionnés soient observés, alors que la bibliographie indique l'existence d'autres phases dans les systèmes correspondants [49, 50, 47, 51]. Signalons en particulier que HUND [52] décèle par diffraction la phase α (solution solide de mercure dans l'or), par réduction de sels mercuriques et de chlorure d'or.

Nous suggérons qu'en élargissant encore nos conditions d'expérience, d'autres phases puissent être reproduites.

CONCLUSION

L'étude des coprécipitations avec le tellure nous a conduit à l'observation de mécanismes assez divers.

Dans le cas du mercure. — La formation du tellure HgTe, et celle du chlorotellure de mercure 2HgTe , HgCl_2 , sont l'indice de réactions secondaires interférant avec la réduction normale des sels de mercure et de tellure.

Il s'ensuit une modification des quantités de mercure normalement précipitées par l'anhydride sulfureux. L'entraînement total des sels mercuriels en milieu non chlorhydrique, nous a permis de mettre au point une détermination quantitative spectrographique des traces de mercure : de 200 à 5 μ g.

Dans le cas de l'or. — Nous avons montré que l'entraînement par le tellure ne porte que sur des traces d'or qui subsistent en solution après réduction de l'or seul.

On ne peut distinguer avec certitude entre une action réductrice du tellure vis-à-vis du métal en solution, et une floculation des sels d'or par apport de germes.

Nous ne relevons pas la formation de tellures d'or.

Dans le cas du platine. — Nous avons attribué la coprécipitation à l'action réductrice du tellure vis-à-vis des solutions de platine. Il se forme probablement le composé PtTe_2 ; nous relevons également des arguments en faveur d'une solution solide de tellure dans le platine.

Dans le cas du palladium. — Nous avons étudié l'action réductrice du tellure sur les solutions de palladium, responsable de la coprécipitation du palladium avec le tellure.

Nous avons montré que, outre cette coprécipitation, il existe également un entraînement du tellure par le palladium. Ceci nous a amené à mettre en évidence une réaction inverse du palladium sur les solutions de tellure.

L'ensemble de ces réactions et coprécipitations donne naissance à diverses phases.

La majorité d'entre elles reproduisent les diagrammes observés par GRONVOLD par voie thermique, et auxquelles il attribue les compositions PdTe_2 , PdTe , $\text{Pd}_{2,5}\text{Te}$ et Pd_3Te .

Nous avons en outre décelé une solution solide de tellure dans le palladium, qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été signalée. Nous avons pu la reproduire par union des éléments à 900 ° C.

La nature de composés intermétalliques a donc dû être accordée à l'ensemble des phases obtenues au cours des coprécipitations entre le tellure et le palladium. Ce fait éclaire d'un jour nouveau les suggestions émises dans le cas du platine.

Nos résultats débordent en cela les hypothèses de FEIGL qui, on s'en souvient, suggère que l'action réductrice du tellure soit due à la formation de composés de valence principale.

Enfin, une constatation au cours de l'étude des coprécipitations nous a conduit à envisager l'action réductrice du calomel sur les solutions d'or, palladium, platine, tellure et sélénium. Nous avons décelé les amalgames respectifs : Au_3Hg , PdHg , PtHg_4 , ainsi que le chlorotellure et le chloroséléniure de mercure, alors que la formation des métaux réduits paraissait jusqu'alors admise.

Les entraînements par le tellure sont susceptibles de perturber les séparations analytiques que l'on serait en droit d'attendre. Cependant, ces difficultés tombent, dès que l'on a connaissance du mécanisme des phénomènes correspondants. Signalons à ce sujet, l'intérêt des expériences de diffraction qui nous ont permis de caractériser avec certitude des phases restées inaccessibles aux analyses chimiques antérieures. On comprend en effet les difficultés éprouvées par ces auteurs, en présence de mélanges de phases aussi complexes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. PIERUCCINI, *Spectrochim. Acta*, (1950), 4, 189-99.
- [2] G. HEGGEN et L. W. STROCK, *Analyt. Chem.*, (1952), 24, 599.
- [3] H. TRICHÉ et G. ROCQUES, *Bull. Soc. Chim.*, (1955), 1, 507-09.
- [4] F. FEIGL, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, Academic Press, New-York, (1949), p. 148.
- [5] L. GORDON, M. L. SALUTSKY et H. H. WILLARD, *Precipitation from Homogeneous Solutions*. Wiley, New-York, (1959), p. 107.
- [6] F. FEIGL, *Chemistry of specific, selective and sensitive reactions*, Academic Press, New-York, (1949), p. 148 et 637.
- [7] B. BRAUNER, *J. Chem. Soc.*, (1895), 549-51.
- [8] F. W. ASTON, *Phil. Mag.*, (1921), 42, 140.
- [9] B. BRAUNER et B. KUZMA, *Ber.*, (1907), 40, 3362-71.
- [10] S. KUEHNEL-HAGEN, *Mikrochem.*, (1936), 20, 180.
- [11] F. FEIGL, *Chemistry of Specific, selective and sensitive reactions*, Academic Press, New-York, (1949), p. 164.
- [12] F. FEIGL, *id.*, p. 476.
- [13] F. PINO PEREZ et F. BURRIEL MARTÍ, *An. Real. Soc. esp. Fis. Quim*, sér. B, (1951), 47, 657-8.
- [14] H. BODE et E. HETTWER, *Z. analyt. Chem.*, (1960), 173, 285-300.
- [15] C. J. RODDEN, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, Mc Graw-Hill Book Company, New-York, (1950), p. 483-93.
- [16] A. R. EBERLE, *Report A-2912*, janv. 1946, vol I, p. 125.
- [17] F. BURRIEL MARTÍ et F. PINO PEREZ, *An. Real. Soc. esp. Fis. Quim*, sér. B, (1951), 47, 653-6.
- [18] H. BODE, *Z. analyt. chem.*, (1956), 153, 335-52.
- [19] H. M. DIEKE et G. H. CROSSWHITE, *J. Opt. Soc. Am.*, (1943), 33, 425.
- [20] L. M. STEWARD et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, (1922), 121, 1481.
- [21] J. A. SMYTHE et W. WARDLAW, *Proc. Durtram Phil. Soc.*, (1914), 5, 187.
- [22] P. E. WENGER, *Analyse qualitative minérale*, Dunod, Paris, (1955), p. 229.
- [23] V. I. MIKHEIEV, *Détermination des Minéraux à l'aide des Rayons X*, Gosgeoltekhizdat, Moscou, (1957), p. 283.
- [24] BERZELIUS, *Ann. chim. phys.*, (1835), 58, 260.
- [25] HANAVALT, *Alphabetical and grouped Mineral Index of X-Ray Diffraction Data*, special technical Publication N° 48 B, American Society for testing materials, Philadelphia, 1954.
- [26] M. F. HASLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, (1941), 31, 140-45.
- [27] W. R. BRODE, *Chemical Spectroscopy*, Wiley, New-York, (1939), p. 406.
- [28] G. R. HARRISON, *Wavelength Tables*, Wiley, New-York, (1939), p. 348.
- [29] H. TRICHÉ, *C. R. Acad. Sci.*, (1957), 245, 1718-1721.
- [30] N. W. FISCHER, *Pogg. Ann.*, (1828), 12, 502.
- [31] V. HALL et B. LENHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1902), 24, 918.
- [32] A. GUTBIER, *Kolloid. Z.*, (1923), 32, 255-62.
- [33] J. DOOLAN, *J. Physic Chem.*, (1925), 29, 178-87.
- [34] J. DUCLAUX, *Colloïdes et gels*, Gauthier-Villars, Paris, (1953), p. 140.
- [35] DEMARCAY, *Bull. Soc. Chim.*, (1883), 40, 99.
- [36] R. H. VERNON, *J. Chem. Soc.*, (1920), 117, 86.
- [37] A. DITTE, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, (1876), 83.
- [38] V. LENHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1909), 31, 243.
- [39] P. L. PARKER et T. W. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, (1928), 133, 2853.
- [40] B. BRAUNER, *J. Chem. Soc.*, (1889), 55, 389.
- [41] M. COSTE, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, (1911), 152, 859.
- [42] L. THOMASSEN, *Z. phys. Chem.*, (1929), 2, 349-79.
- [43] F. GRONVOLD et E. RØST, *Acta Chem. Scand.*, (1956), 10, 1620-1634.

- [44] F. FEIGL, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, Academic Press, New-York, (1949), p. 659.
- [45] G. G. PIERSON, *Ind. Eng. Chem. Analyt.*, Ed. 6 (1934), 437.
- [46] KAIETEUR GORGE, voir HANAVALT (25).
- [47] A. PABST, *Z. Phys. Chem.* (1929), 3, 443-455.
- [48] E. BAUER, H. NOWOTNY et A. STEMPH, *Monatsh Chem.* (1953), 84, 692-700.
- [49] H. BITTNER et H. NOWOTNY, *Monatsh Chem.* (1952), 83, 287-9 et 1308-13.
- [50] A. E. AYHMER, G. I. FINCH et S. FORDHAM, *Trans. Faraday Soc.* (1936), 32, 864-71.
- [51] I. N. PLAKSIN et A. SUVOROVSKAYA, *Ann. Sect. Platine* (1945), 18, 67.
- [52] F. HUND et H. MOSTHAF, *Naturwiss.* (1952), 39, 209.