

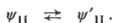
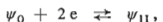
MÉCANISME DE RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE QUELQUES POLYTUNGSTATES

J.P. LAUNAY, P. SOUCHAY et M. BOYER

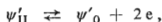
*Faculté des Sciences,
Paris, France*

Manuscrit reçu le 17 juin 1970

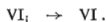
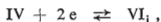
Le mécanisme de réduction électrochimique de plusieurs polytungstates de pureté bien établie est étudié par polarographie, électrolyse à potentiel contrôlé et voltamétrie à variation linéaire de potentiel. Cette dernière méthode permet de juger de la réversibilité du processus électrochimique et de mettre en évidence certains intermédiaires de réaction à durée de vie très courte. Ainsi pour l'ion pseudo-métatungstique, la première étape de réduction est un transfert électronique réversible suivi d'une réaction chimique équilibrée:



Les deux formes ψ_{II} et ψ'_{II} se réoxydent à des potentiels différents, ψ_{II} redonnant ψ_0 tandis que ψ'_{II} donne une forme oxydée ψ'_0 instable, se transformant très rapidement en ψ_0 :



Le comportement de l'ion métatungstique $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ le rapproche des hétéro-12-tungstates, notamment $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ et $[BW_{12}O_{40}]^{3-}$. En particulier si on note I, II, III *etc.* les dérivés correspondant à l'introduction de $n = 1, 2, 3 \dots$ électrons/mol, les composés pour lesquels n est multiple de 6, tels que VI, XII, XVIII, présentent une grande stabilité thermodynamique. Ils se forment par des réactions secondaires irréversibles, par exemple:



(VI_1 — forme initiale instable, VI — espèce finale stable.) Les espèces finales étant plus facilement réductibles que les espèces initiales, des mécanismes ECE peuvent intervenir.

Enfin les stades de réduction intermédiaires (II, IV, VIII, XIV) sont généralement peu stables et se dismutent en donnant les dérivés VI, XII ou XVIII. La dismutation peut être suffisamment rapide pour donner lieu à des courants cinétiques.

L'acidification des molybdates, tungstates ou vanadates conduit à de nombreux iso- ou hétéropolyanions¹. La réduction électrochimique de ces composés a été récemment entreprise de façon systématique²⁻⁵. Elle permet d'obtenir sélectivement, si les conditions expérimentales sont bien choisies, un grand nombre de dérivés réduits, généralement fortement colorés et appartenant à la catégorie des „composés de valence mixte“⁶.

Plusieurs dérivés réduits de l'ion métatungstique $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ont été obtenus⁷ mais sans que le mécanisme de réduction ait été précisé; en particulier l'électrolyse à potentiel contrôlé ne conduisait pas toujours au composé attendu d'après le polarogramme. Nous avons repris cette étude en utilisant systématiquement la voltamétrie à balayage linéaire de potentiel.

D'autre part on a mis récemment au point, au laboratoire⁸ une méthode de préparation des pseudo-métatungstates (ψ) à l'état pur; ces derniers, comme les métatungstates, renferment 12 atomes de W par molécule⁹, mais leurs propriétés chimiques sont nettement différentes, ce qui nous a ainsi amenés à comparer leur comportement électrochimique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les polarogrammes sont généralement réalisés à 25°C et à la concentration 10^{-4} ou $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l en polyanion ($1,2 \cdot 10^{-3}$ ou $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l en W). On utilise des tampons phosphate, formiate, acétate, succinate ou borate, et la force ionique est maintenue sensiblement constante avec NaCl 0,5M ou 1M. Les polarogrammes sont enregistrés sur un appareil Radiometer type PO 4. Pour les mesures précises de courants limites, l'amortissement est fixé à sa valeur minimale et l'on utilise la valeur maximale du courant, après soustraction du courant résiduel correspondant; un système à marteau permet éventuellement d'imposer la période des gouttes.

Les polarogrammes à variation linéaire de potentiel sont obtenus avec une électrode de mercure stationnaire (microdoseur Metrohm CH 9100); le dispositif électronique (Tacussel) comprend un potentiostat à faible temps de réponse commandé par un générateur de signaux linéaires à 6 segments indépendants. Les courbes intensité — potentiel apparaissent sur l'écran d'un oscillographe (Tektronix RM 564). L'étude du mécanisme se fait par application à l'électrode de balayages triangulaires dont on fait varier la vitesse dans les plus larges limites possibles (0,05 à 100 Vs^{-1}). On a également utilisé un balayage trapézoïdal¹⁰ schématisé sur la fig. 1: dans le stade de réduction on applique un balayage cathodique à la vitesse v_R , suivi d'un „temps d'arrêt“ θ variable pour accumuler le (ou les) produit formé, que l'on identifie par un balayage anodique ultérieur à la vitesse V_{ox} . On peut ainsi comparer des courbes anodiques obtenues à la même vitesse de balayage, ce qui simplifie l'interprétation dans les cas où interviennent des phénomènes d'adsorption.

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont effectuées dans une cellule thermostatée, dont la cathode est une nappe de mercure de 65 cm^2 environ agitée magnétiquement; le compartiment anodique est séparé par un vase poreux; un balayage d'argon évite l'oxydation des produits réduits. L'électrode de référence (e.c.s.) est reliée à la solution par l'intermédiaire d'un pont de KCl-Agar; les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont exprimés par rapport à l'e.c.s.

Au cours des réductions successives, l'ion ayant capté n électrons sera désigné par le chiffre romain correspondant, et l'ion non réduit, par l'indice 0.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

RÉDUCTION DE L'ION ψ MÉTATUNGSTIQUE*Polarographie classique de l'ion ψ métatungstique (ψ_0)*

Entre pH 2 et pH 6,5 le ψ_0 est caractérisé par deux vagues de réduction (A et B) de hauteurs égales, suivies d'une grande vague confondue avec la réduction catalytique des ions H^+ (fig. 2 courbes a et a'). Les $E_{1/2}$ des deux premières vagues sont égaux à $-0,56$ et $-0,705$ V à pH 4 et $-0,75$ et $-0,865$ V à pH 6, et varient linéairement avec le pH de pH 3 à 6,5. Le degré de réduction mesuré par réduction électrolytique à potentiel contrôlé au niveau du palier de la vague A correspond au passage de 1 W sur 6 dans la molécule au stade pentavalent; le ψ_0 contenant 12 atomes de W dans sa molécule comme le métatungstate, les deux vagues A et B sont donc des vagues de 2 électrons chacune et nous noterons ψ_{II} le dérivé réduit formé sur la vague A.

Voltamétrie à variation linéaire de potentiel

L'allure du polarogramme à variation linéaire de potentiel de ψ_0 dépend beaucoup du domaine de vitesse utilisé. A pH 4, entre $-0,1$ et $-0,65$ V (palier de la vague A), pour $v_R = v_{ox} = 30$ Vs $^{-1}$ et pour $\Theta = 0$, on observe un pic cathodique d'allure symétrique à $-0,53$ V et un pic anodique à $-0,49$ V (fig. 3). Leur hauteur est proportionnelle à la vitesse de balayage pour $5 < v < 50$ Vs $^{-1}$: ce sont donc des pics d'adsorption.

On peut admettre que la réaction observée est la suivante: $\psi_0 + 2e \rightarrow \psi_{II}$ (adsorbé) qui s'effectue à un potentiel moins négatif que la réaction $\psi_0 + 2e \rightarrow \psi_{II}$ (libre)^{11,12}. Au retour, le pic correspond à la réoxydation de ψ_{II} (adsorbé).

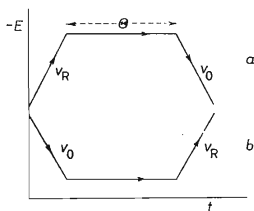


FIG. 1

Forme des Signaux utilisés

a Étude d'une réduction, b étude d'une oxydation.

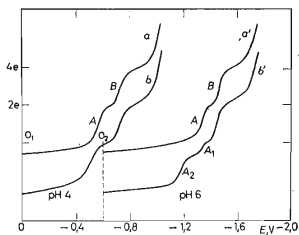


FIG. 2

Polarogramme de ψ_0 (courbes a et a') et de ψ réduit (courbes b et b')

Pour des vitesses de balayage environ 100 fois plus faibles, on observe la figure 4 obtenue pour $v_R = v_{0x} = 0,5 \text{ Vs}^{-1}$ et $\Theta = 0$. Le potentiel de pic cathodique est égal cette fois à $-0,6 \text{ V}$ (soit plus négatif que le $E_{1/2}$ de la vague A et présente l'allure d'un pic de diffusion, ce que confirme la hauteur, proportionnelle à \sqrt{v} . La partie anodique présente deux pics: l'un au potentiel de $-0,55 \text{ V}$ correspondant à la réoxydation réversible de $\psi_{II}(\text{libre})$ et l'autre à $-0,46 \text{ V}$ que l'on interprêtera par la suite.

L'adsorption de la forme réduite est favorisée par abaissement de la température. A 0°C et pH 4 on n'observe que les pics dûs aux réactions: $\psi_0 + 2e^- \rightarrow \psi_{II,ads}$ et $\psi_{II,ads} \rightarrow \psi_0 + 2e$, même aux vitesses très faibles. L'existence du pic d'adsorption modifie l'allure du pic normal jusqu'à l'éliminer complètement suivant les conditions. Un effet analogue est décrit pour le bleu de méthylène¹¹.

Aux vitesses de balayages intermédiaires, on observe un polarogramme complexe, constitué de la superposition des pics de diffusion et des pics d'adsorption.

A pH 6 on observe des phénomènes analogues: à vitesse lente ($0,1$ à 1 Vs^{-1}), existence d'un pic de réduction réversible à $-0,80 \text{ V}$ et d'un pic de réoxydation réversible à $-0,75 \text{ V}$ suivi d'un deuxième pic de réoxydation à $-0,56 \text{ V}$; à vitesse rapide (de 5 à 50 Vs^{-1}), on observe un pic important d'adsorption à $-0,67 \text{ V}$ qui masque en grande partie le pic de diffusion normal.

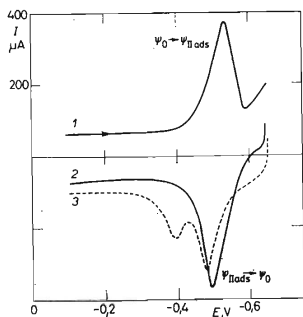


FIG. 3

Polarogramme à variation linéaire de ψ_0 à pH 4

$v_R = v_0 = 30 \text{ Vs}^{-1}$; 1, 2 $\Theta_R = 0$, 3 $\Theta_R = 20 \text{ s}$.

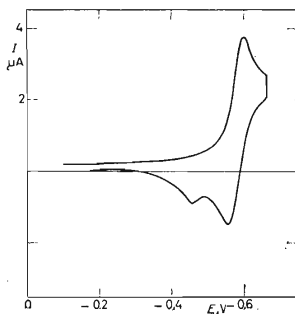


FIG. 4

Polarogramme à variation linéaire de ψ_0 à pH 4

$v_R = v_0 = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

Influence de Θ

Le polarogramme évolue dans la partie anodique si l'on impose un temps d'électrolyse Θ suffisant à l'électrode. A pH 4, pour des vitesses de balayage supérieures à 10 Vs^{-1} , on observe l'apparition d'un pic anodique à $-0,4 \text{ V}$ dont la hauteur augmente avec le temps d'arrêt (fig. 3 courbe pointillée). Ceci traduit l'existence d'une réaction consécutive à la réduction réversible à l'électrode, avec formation d'un composé moins oxydable, la réaction pouvant être notée $\psi_{II} \rightarrow \psi'_{II}$.

Pour étudier ce phénomène, nous avons préparé le dérivé réduit de ψ_0 sur la vague A par électrolyse au palier correspondant ($-0,65 \text{ V}$).

Pour tout pH compris entre 3 et 6 l'intensité du courant de réduction s'annule lorsqu'on a réduit 1 W sur 6 à l'état W^V (le degré de réduction étant mesuré par coulométrie et dosage redox); on obtient de même, en mesurant par le procédé classique le potentiel Redox de la solution au cours de sa réduction, un saut de potentiel pour $1/6$ faraday par W.

Cependant la réduction électrolytique dans ces conditions ne présente pas les caractères de la réversibilité: à pH 4 la vague anodique de la solution réduite possède une $E_{1/2}$ moins négative que la vague A de ψ_0 (fig. 2, courbe b). D'autre part les courbes de potentiel redox de la solution établies (voir ci-dessus) au cours de la réduction cathodique à $-0,65 \text{ V}$ ne sont pas superposables à celles obtenues au cours de la réoxydation à $-0,1 \text{ V}$ de la solution réduite, bien que le produit de réoxydation soit l'ion ψ métatungstique de départ (caractérisable par son polarogramme). A mesure que le pH augmente, la vague anodique de la solution réduite se dédouble et à pH 6 on obtient deux vagues anodiques de $E_{1/2}$ $-0,57 \text{ V}$ et $-0,74 \text{ V}$, $-0,74 \text{ V}$ étant de plus le $E_{1/2}$ de la vague A de ψ_0 à pH 6 (fig. 2 courbe b'). Nous appellerons A_1 la vague de $E_{1/2} = -0,74 \text{ V}$ et A_2 la vague de $E_{1/2} = -0,57 \text{ V}$, A_1 étant attribuable à ψ_{II} , produit formé réversiblement et A_2 à ψ'_{II} .

Caractères des vagues A_1 et A_2 en polarographie classique

Lorsque le pH varie entre 3 et 6,5 la hauteur totale $A_1 + A_2$ ne varie pas, mais le rapport A_2/A_1 varie. A_1 diminue de hauteur au profit de A_2 lorsque le pH décroît, et à 0°C on obtient un pK apparent (c'est à dire pH pour lequel les deux vagues ont la même hauteur) de $\approx 6,5$ (fig. 5). A pH < 5 il ne reste pratiquement plus que A_2 . Le rapport A_2/A_1 change aussi avec la température. A pH 6 il varie de 4 à 0°C à 0,71 à 20°C et 0,5 à 50°C , les transformations en fonction de la température étant réversibles. Le coefficient de température de l'ensemble des deux vagues A_1 et A_2 est d'environ 2% par degré alors que celui de la vague A_1 est de 10% par degré: l'ensemble des deux vagues anodiques correspondrait donc à un courant de diffusion, la vague A_1 n'étant pas régie par la diffusion.

Courbes i.t.: Les courbes $i-t$ ont une allure normale pour les deux vagues A_1 et A_2 . A 0°C , à pH 6 et au palier de A_2 , le courant est de la forme $i = kt^{0,16}$, ce qui

correspond à un courant de diffusion, tandis qu'au palier de A_1 i est de la forme $kt^{0,3}$ à 0°C et $kt^{0,39}$ à 13°C. La vague A_1 possède donc un faible caractère cinétique, qui s'accroît lorsqu'on élève la température.

La polarographie classique montre donc l'existence d'une réaction chimique antécédente à la réoxydation du dérivé réduit, au niveau de la vague A_1 : il existerait donc deux composés réduits, ce qui est conforme à l'apparition d'une réaction consécutive à la réduction réversible sur goutte stationnaire. L'étude de l'influence de la température et du pH montre que ces deux composés réduits sont en équilibre: le polarogramme à pH 6 du dérivé réduit préparé à pH 4 est identique à celui du dérivé réduit préparé à pH 6, et vice-versa. Le faible caractère cinétique de la vague A_1 permet d'évaluer approximativement la constante de cet équilibre par le rapport des hauteurs des vagues A_1 et A_2 : à 0°C et pH 6 $iA_2/iA_1 = 3,5$. En réalité ce rapport, trop faible si A_1 est partiellement cinétique, pourra être mesuré par polarographie à variation linéaire de potentiel, en opérant à des vitesses suffisamment grandes par rapport à la vitesse de déplacement de l'équilibre. Pour $v_{ox} \geq 0,1 \text{ Vs}^{-1}$ nous avons pu vérifier que les deux pics d'oxydation étaient des pics de diffusion et avons mesuré une constante d'équilibre de 5.

La variation des polarogrammes tant en polarographie classique que sur goutte stationnaire montre que les hauteurs des vagues anodiques ou des pics sont proportion-

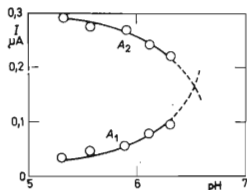


FIG. 5

Hauteur des vagues A_1 et A_2 en fonction du pH à 0°C

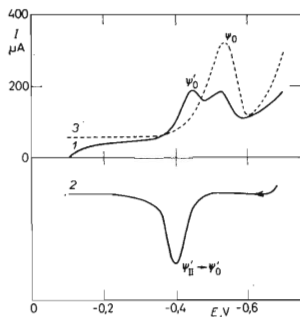


FIG. 6

Polarogramme à variation linéaire de ψ réduit à pH 4

$v_0 = v_R = 30 \text{ Vs}^{-1}$; 1 $\theta_0 = 0$, 3 $\theta = 1 \text{ s}$ à $-0,1 \text{ V}$.

nelles à la concentration en W jusqu'à $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l environ, ce qui conduit à admettre que les espèces en équilibre ont même condensation; l'équilibre $\psi_{II} \rightleftharpoons \psi'_{II}$ n'est donc pas équilibre de dimérisation.

Application de la polarographie à variation linéaire de potentiel au dérivé réduit

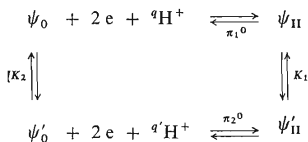
Comme pour le ψ_0 , le polarogramme sur électrode stationnaire du dérivé réduit dépend de l'ordre de grandeur de la vitesse de balayage et du temps de réoxydation Θ_{0x} . A pH 4, notons d'abord que le dérivé réduit n'est constitué pratiquement que de la forme ψ'_{II} donnant la vague A_2 en polarographie classique.

En polarographie à variation linéaire de potentiel, pour $v_0 > 5 \text{ Vs}^{-1}$ le pic anodique, situé à $-0,4 \text{ V}$ a les caractères d'un pic d'adsorption (hauteur proportionnelle à v) et correspond à la réoxydation de la forme ψ'_{II} adsorbée (fig. 6). Si Θ_{0x} est nul on observe dans la partie cathodique deux pics respectivement à $-0,45$ et $-0,53 \text{ V}$. Si $\Theta_{0x} = 1 \text{ s}$ le pic à $-0,45 \text{ V}$ disparaît et celui à $-0,53 \text{ V}$ augmente (fig. 6, courbe en pointillé).

On peut interpréter ceci par les réactions suivantes: $\psi'_{II} - 2e \rightleftharpoons \psi'_0$, ψ'_0 donnant à pH 4 un pic de réduction à $-0,45 \text{ V}$, la réoxydation réversible de ψ'_{II} en ψ'_0 étant suivie d'une réaction chimique rapide: $\psi'_0 \rightarrow \psi_0$.

A pH 6 on observe le même phénomène avec un potentiel normal du système $\psi'_0 - \psi'_{II}$ égal à $-0,58 \text{ V}$ alors que le potentiel normal du système $\psi_0 - \psi_{II}$ est égal à $-0,74 \text{ V}$.

En définitive, le cycle complet des oxydoréductions sur la vague A du ψ_0 se traduit par le schéma suivant.



avec $K_1 = \psi'_{II}/\psi_{II}$, $K_2 = \psi'_0/\psi_0$ et les potentiels normaux suivants: à pH 4 $\pi_1^0 = -0,56 \text{ V}$, $\pi_2^0 = -0,45 \text{ V}$; à pH 6 $\pi_1^0 = -0,75 \text{ V}$, $\pi_2^0 = -0,58 \text{ V}$.

A l'aide des valeurs des potentiels normaux, on peut calculer le rapport K_2/K_1 : il est égal à 10^{-4} à pH 6. Comme $K_1 \simeq 5$ à ce pH, il en résulte que $K_2 < 10^{-3}$. On ne peut donc observer ψ'_0 dans les conditions normales, sa concentration à l'équilibre étant 1000 fois plus faible environ que celle de ψ_0 .

L'étude de la réduction des 12 tungstohétéropolyanions (silicate, phosphate et borate)³, de l'ion métatungstique^{7,15} et des isopolytungstates (ref.⁹) montre que les systèmes redox constitués par l'anion non réduit et les premiers dérivés réduits sont des systèmes rapides faisant intervenir 1 ou 2 électrons selon le pH. Dans le cas

de l'ion ψ métatungstique la réduction électrolytique apparaît globalement irréversible; l'utilisation de la polarographie à variation linéaire de potentiel nous a permis de montrer que la lenteur apparente du système est due à une réaction chimique suivant un transfert électronique réversible de 2 électrons. Les étapes initiales de réduction des méta et ψ métatungstates, tungstates X et Y sont donc de même nature.

RÉDUCTION DE L'ION MÉTATUNGSTIQUE

Premiers stades de réduction

Polarographie. A $\text{pH} < 3,5$ on observe, en polarographie classique, 3 vagues nettes respectivement notées A, B, et C (fig. 7) puis une quatrième, D (non représentée fig. 7) souvent affectée par un maximum et proche de la décharge des ions H^+ . A, B et C sont des vagues de diffusion, mais non D. La réduction sur cathode de mercure montre que A correspond à la formation d'un dérivé à 2 électrons⁷. En prenant la hauteur du palier de A comme référence, on trouve que B et C correspondent à l'échange de 2 puis de 10 électrons, soit:

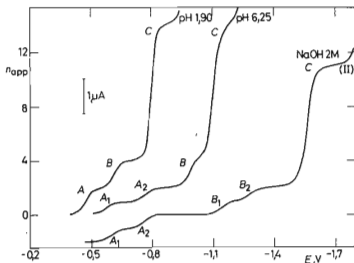
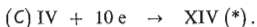


FIG. 7

Polarogrammes de O ou II en fonction du pH

$C = 10^{-4}$ mol/l; 25°C . n_{app} désigne le nombre d'électrons correspondant à la hauteur totale d'une vague.

* La vague C avait été attribuée par Tourne⁷ à la réaction $\text{IV} + 8e^- \rightarrow \text{XII}$. On confirmera plus loin que XIV est bien le produit de la réduction à l'électrode.

La voltamétrie à variation linéaire de potentiel montre que A et B sont réversibles, mais non C. Le pic de diffusion correspondant à A est surmonté d'un pic d'adsorption, identifiable comme précédemment par les critères habituels^{11,12}; la courbe électro-capillaire prouve que seule la forme oxydée est adsorbée, mais l'adsorption du dé-polarisant semble suffisamment faible pour que le pic d'adsorption et le pic de diffusion soient confondus¹².

Lorsque le pH augmente, A, puis B se dédoublent en vagues à 1 électron, A à partir de pH 4 et B dans NaOH 2M (fig. 7). Par suite de l'instabilité de l'anion non réduit en milieu alcalin, les polarogrammes à pH > 10 doivent être réalisés sur le dérivé II qui, lui, est stable. La variation des $E_{1/2}$ avec le pH et le dédoublement des vagues sont dus à l'existence d'acidités faibles sur les dérivés réduits, comme l'a montré Massart² pour les silicomolybdates.

Préparations électrolytiques. L'électrolyse à potentiel contrôlé permet d'obtenir I à pH 7 en se plaçant au palier correspondant (-0,69 V); II n'est obtenu quantitativement qu'à pH > 6 car en milieu plus acide il se dismute lentement en métatungstate non réduit et en dérivé plus réduit: VI (ref.⁷). III est obtenu dans NaOH 2M. (Noter que la vague B ne se dédouble pas si l'on utilise une autre base que NaOH). Quoique se manifestant par la vague B, IV ne peut jamais être obtenu, l'électrolyse au palier de B conduisant à VI.

Les dérivés I, II et III sont fortement colorés en bleu ($\lambda_{\max} = 690 \text{ m}\mu$, $610 \text{ m}\mu$ et $590 \text{ m}\mu$ respectivement^{7,15}. Ils forment entre eux et avec (0) des systèmes réversibles, les polarogrammes se déduisant les uns des autres par de simples translations sans changement des $E_{1/2}$. La voltamétrie à balayage triangulaire montre que IV forme également avec III un système réversible. Ces résultats suggèrent que les différentes formes réduites et la forme oxydée ont des structures très voisines, ainsi qu'on a pu le constater pour d'autres systèmes.

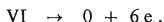
Il n'en est pas de même pour VI dont le polarogramme est très différent. Pour obtenir VI pur, on effectue l'électrolyse au palier de A en milieu acide (HCl 0,5M): la formation de II est suivie de sa dismutation lente



Le dérivé VI, rouge, est peu coloré et beaucoup moins oxydable à l'air que I, II ou III.

Comportement polarographique de VI

Vague d'oxydation. Quel que soit le pH, une seule vague anodique est obtenue; la voltamétrie à variation linéaire de potentiel montre qu'elle est irréversible et que l'anion non réduit est le produit formé à l'électrode:



En milieu alcalin, le courant est un courant de diffusion et la hauteur du palier correspond bien à l'échange de $6 e^-$, à 5% près. Par contre en milieu acide, la hauteur devient très nettement inférieure à la hauteur attendue. La variation de i avec C n'est plus linéaire et les courbes $i-t$ présentent des maximums. Ces anomalies disparaissent à faible concentration. Elles semblent dues principalement à l'adsorption du produit de la réaction électrochimique, c'est à dire l'anion non réduit¹³ mais l'influence marquée des cations alcalins sur le phénomène laisse penser que l'interprétation est plus complexe.

Vagues cathodiques. A pH 1,85, on observe 3 vagues notées respectivement E, F et G (fig. 8 — G n'est pas représentée). La comparaison avec les vagues de l'anion non réduit et l'utilisation de la voltamétrie à balayage linéaire montrent que E correspond à l'échange réversible de 2 e et F à une fixation supplémentaire et irréversible de 6 e. Dans ce milieu, la réduction au potentiel du palier de E débute donc par la réaction



Cependant l'électrolyse à ce potentiel conduit à un précipité brun-rouge dont le degré de réduction est 12 e/mol. D'autre part, à partir de pH 3, la hauteur de E croît avec le pH tandis que la hauteur totale E + F reste inchangée. E présente alors un caractère cinétique. Au dessus de pH 9, E reste constante et correspond à l'échange irréversible de 6 e (fig. 9) soit:

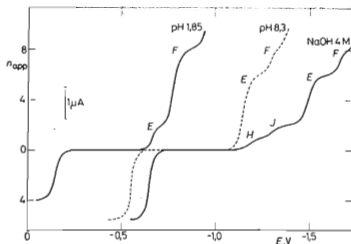


FIG. 8

Polarogrammes de VI à différents pH

$C = 10^{-4}$ mol/l, 25°C.

La réaction (1) semble donc suivie de la dismutation de VIII:



de sorte que le produit final de l'électrolyse au palier de E est le dérivé à 12 e. La vitesse de la réaction (2) augmente avec le pH.

En voltamétrie à variation linéaire de potentiel, on observe ainsi à pH 4,50 la formation transitoire et réversible de VIII (fig. 10, courbe a). Si le balayage devient trapézoïdal avec $\Theta = 5$ s (courbe b), la vague d'oxydation de VIII à $-0,96$ V diminue et il apparaît une vague à $-0,4$ V caractéristique du dérivé XII. Sur les deux courbes a et b , la vague à $-0,3$ V est due à l'oxydation irréversible de VI.

Le mécanisme proposé est confirmé par l'étude de l'influence de la concentration. Dans la zone de courants cinétiques, le courant limite de E ne varie pas linéairement avec la concentration, indice de l'intervention d'une réaction chimique d'ordre supérieur à 1. Enfin ce courant est considérablement accru par la présence de cations susceptibles de s'associer avec le polyanion (fig. 9. Influence de $\text{La}^{3+} 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$). La formation de paires d'ions doit diminuer la répulsion électrostatique qui intervient certainement dans le processus bimoléculaire de dismutation.

On notera que, contrairement à ce qui a été observé pour la dismutation de II, l'augmentation de pH accélère la dismutation de VIII, ce qu'on peut expliquer par la connaissance des nombres de protons intervenant dans les réactions (1) et (2). Ainsi l'étude de l'influence du pH sur le $E_{1/2}$ de la vague E permet de calculer le nombre d' H^+ impliqués dans la réaction (1). Pour cela on opère en voltamétrie à balayage triangulaire à 1 ou 2 V s^{-1} , afin d'éliminer l'influence de la réaction (2) qui pourrait modifier le $E_{1/2}$.

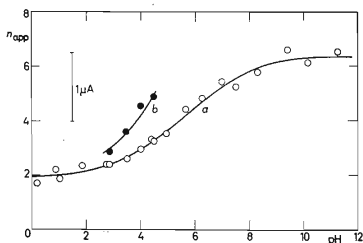
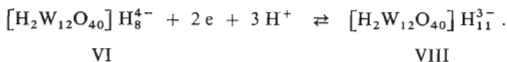


FIG. 9

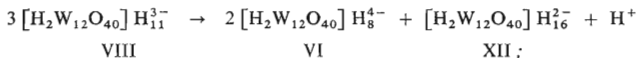
Variation de i_{lim} de la vague E en fonction du pH

25°C , $C = 10^{-4}$ mol/l. a électrolyte support NaCl 1M; b NaCl 1M + $\text{LaCl}_3 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

En portant, entre pH 0,5 et 4 E_{pic} en fonction du pH, la variation est bien linéaire avec une pente de 90 mV par unité pH. Si l'on tient compte qu'à pH < 4, VI est sous la forme $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\text{H}_8^{4-}$ (réf. 7), la réaction (1) s'écrit



Comme dans ces conditions, XII est sous la forme $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\text{H}_{16}^{2-}$ (réf. 14), le bilan de la dismutation est:



ce qui montre que l'accroissement de pH doit diminuer la stabilité de VIII.

En milieu très alcalin (NaOH 4M), 2 vagues de $1e^-$ (notées H et J, fig. 8) apparaissent au pied de E. Les dérivés correspondants, VII et VIII, ont pu être obtenus. Ils sont fortement colorés en bleu-vert et forment avec VI des systèmes réversibles¹⁵. Il est possible qu'un pH très élevé rende VIII de nouveau stable. Cependant un effet de force ionique intervient certainement: si on effectue les polarogrammes dans

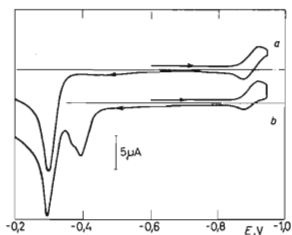


FIG. 10

Voltamétrie de VI à pH 4,50

$v_R = v_0 = 0,5 \text{ Vs}^{-1}$. a $\theta = 0$; b $\theta = 5 \text{ s}$.

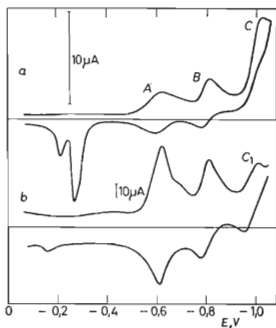


FIG. 11

Voltamétrie de l'anion non réduit à pH 3,95
 0°C , $C = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. a $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$,
 b $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$. Les sensibilités sont dans
 le rapport $S_B/S_A = \sqrt{(v_A/v_B)}$.

NaOH 0,1M + NaCl, les vagues H et J se détachent d'autant mieux que la concentration en NaCl est plus élevée.

Mécanisme de formation de VI à partir de l'anion non réduit

Comme l'a montré l'étude polarographique, VI ne se manifeste, malgré sa stabilité, par aucun palier lorsqu'on part de l'anion non réduit. En particulier la vague C correspond, dans les conditions habituelles au passage direct de IV à XIV. Par contre, en voltamétrie à variation linéaire de potentiel, lorsque la vitesse de balayage est progressivement augmentée, cette vague se dédouble en deux composantes C_1 et C_2 . C_1 est réversible et pratiquement égale à B (fig. 11) tandis que C_2 (non représentée) est irréversible. On note sur la figure l'augmentation de A due au phénomène d'adsorption.

La réduction de IV débute donc par la formation *réversible* d'un dérivé à 6 e que l'on notera VI_i car il est différent de celui que l'on obtient par électrolyse (VI). Ce dernier en effet se réoxyde irréversiblement. La réaction s'écrit donc:



VI_i espèce initiale instable; VI espèce finale stable).

La disposition des vagues de réduction de VI et de (0) est telle que VI est réductible à ce potentiel, qui correspond au palier de la vague F, de sorte que la réduction se poursuit par:

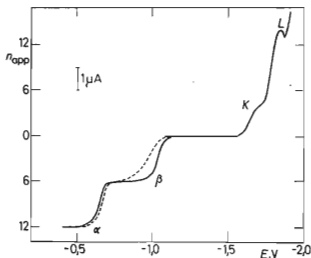


FIG. 12
Polarogramme de XII dans KOH 0,1N +
+ KCl 2M
20°C; $C = 10^{-4}$ mol/l. En pointillé: KOH
0,1N + KCl 0,4M.

Ainsi aux faibles vitesses de balayage ou en polarographie classique on observe un processus à 10 e (mécanisme ECE). Aux grandes vitesses de balayage ($> 10 \text{ V s}^{-1}$), le dédoublement de C est dû principalement à la lenteur de la réaction (5) qui se produit à un potentiel d'autant plus négatif que la vitesse est élevée. VI devient alors non-réductible au potentiel de C_1 .

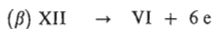
Lorsque le pH varie, le dédoublement se fait toujours dans la même zone de vitesse, mais la vague C_1 qui est réversible vers pH 4 devient irréversible vers pH 2 tandis que la vague anodique caractéristique de la forme stable VI apparaît. La vitesse de la réaction (4) augmente donc avec l'acidité.

Ce mécanisme explique donc la formation non réversible de VI par une réaction chimique irréversible impliquant probablement un réarrangement de la structure du polyanion.

Dérivé à 12 électrons

Par suite de la dismutation de VIII, on peut obtenir le dérivé à 12 e par électrolyse au palier de E dans HClO_4 0,5M: XII précipite dans ce milieu sous forme d'un oxyde hydraté que l'on peut remettre en solution en milieu moins acide. La solubilité des différents sels est assez faible; on peut néanmoins réaliser des polarogrammes en présence de LiCl 0,2M pour les $\text{pH} < 7$, NaCl ou KCl plus concentrés pour les $\text{pH} > 7$.

Vagues anodiques. Quel que soit le pH, on n'observe que deux vagues anodiques égales (notées α et β fig. 12), bien séparées en milieu alcalin où les courants sont régis par la diffusion. La plus positive (α) est située au même potentiel que la vague anodique de VI; α et β sont irréversibles. L'oxydation de XII se fait donc en deux étapes:

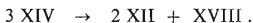
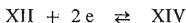


Contrairement à α , β est très sensible à la nature et à la concentration de l'électrolyte support utilisé (fig. 12). Son $E_{1/2}$ étant nettement négatif (alors que celui de α correspond sensiblement au potentiel du zéro électrocapillaire) et la charge électrique des polyanions étant généralement élevée, il semble que l'on soit en présence d'un effet de répulsion électrostatique.

Vagues cathodiques. Deux vagues cathodiques sont obtenues quel que soit le pH (K et L fig. 12). K est réversible et sa hauteur correspond en général à l'échange de 2 e; cependant l'électrolyse à potentiel contrôlé ne conduit pas à XIV mais à XVIII. En milieu alcalin (pH 12,5) la hauteur de K, exprimée en nombre apparent d'électrons

échangés* devient supérieure à 2 et un caractère cinétique apparaît. L'influence de la concentration (fig. 13) fait apparaître, comme dans le cas de VIII, l'influence d'une cinétique d'ordre supérieur à 1.

On a donc:



De même que pour VIII, la vitesse de dismutation est augmentée lorsque le pH croît.

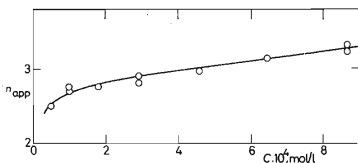


FIG. 13

Influence de la concentration sur le courant cinétique (vague K)
0°C; KOH 0,1M + KCl 0,5M.

Signification de la vague C du métatungstate non réduit

On a vu qu'en polarographie classique, la vague C correspond à l'échange de 10 e et donc à la formation de XIV. Une preuve directe en est donnée par voltamétrie à balayage linéaire de potentiel.

A pH 2, la disposition des vagues de réduction de l'anion non réduit et de XII montre que XII est réductible en XIV au potentiel de C (fig. 14a). Si on applique à l'électrode un balayage trapézoïdal intéressant les vagues A, B et C (fig. 14b) on constate que le produit formé au palier de C donne une vague anodique vers -0,76V. Un nouveau balayage cathodique (courbe en pointillé) montre que cette vague est réversible. On met ainsi en évidence l'oxydation réversible:



* Le nombre apparent d'électrons échangés est calculé par comparaison avec la somme des vagues anodiques qui représente l'échange de 12 e. On vérifie que les vagues anodiques correspondent bien à des courants de diffusion.

La même expérience réalisée à pH 2 sur la vague *F* de VI montre que la réaction correspondante est bien:



La réduction de l'ion métatungstique jusqu'au stade XVIII est résumée fig. 15. Elle débute en général par la formation de dérivés fortement colorés (I, II, III à partir de (0), VII et VIII à partir de VI). La réaction est alors rapide même en milieu acide où les ions H^+ interviennent dans le bilan de la réduction. Par suite de la grande stabilité thermodynamique des dérivés tels VI, XII, XVIII, c'est à dire ceux pour lesquels le nombre d'électrons introduits est un multiple de 6, la réaction primaire peut être suivie soit d'une dismutation (cas de IV, VIII, XIV) soit d'un réarrangement ($\text{VI}_1 \rightarrow \text{VI}$).

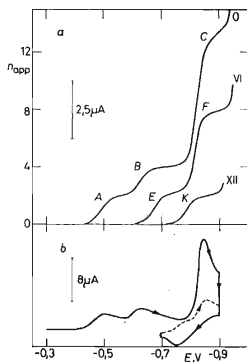


FIG. 14

a Disposition relative des vagues des composés 0, VI et XII à pH 2,05

Électrolyte support LiCl 0,2M. *b* Voltamétrie sur l'anion non réduit; $v_R = v_0 = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$; $\Theta = 5 \text{ s}$ à $-0,9 \text{ V}$.

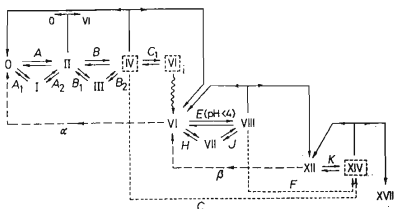


FIG. 15

Schéma général de la réduction jusqu'à 18 électrons et nomenclature des vagues

\rightleftharpoons oxydo réduction réversible; \rightsquigarrow transformation sans changement du degré de réduction; \longrightarrow Oxydation non réversible; \dashrightarrow réduction non réversible; \rightleftharpoons dismutation. IV, VI₁, XIV — dérivés non isolés.

Des résultats analogues sont obtenus par Herve³ dans la réduction des silico-12-tungstates et boro-12-tungstates de structure voisine.

CONCLUSION

Le comportement général des iso- ou hétéropolyanions tungstiques lors de leur réduction électrochimique semble être dû à la nature particulière de ces ions, caractérisés par un rayon ionique élevé (5,6 Å pour la structure de Keggin) et une forte valence ionique (−6 pour l'ion métatungstique).

La charge électrique élevée entraîne la tendance à l'association avec les cations. La formation de paires d'ions a d'ailleurs été signalée lors de titrages conductimétriques². Il en résulte que le mécanisme de réduction peut être influencé par l'électrolyte support. De plus, des effets de double couche peuvent intervenir pour les réactions irréversibles.

Le rayon ionique élevé entraîne — malgré la valence élevée — une faible tendance à la solvation. On est donc dans un cas analogue à la réduction des substances organiques où, grâce à la faible solvation le transfert électronique proprement dit est très rapide¹⁶. En l'absence de réactions de réarrangement, on observe ainsi des vagues réversibles. Enfin la fréquence des phénomènes d'adsorption spécifique semble également être la conséquence d'une faible hydratation¹⁷.

BIBLIOGRAPHIE

1. Souchay P.: *Ions minéraux condensés*. Masson, Paris, 1969.
2. Massart R.: *Ann. Chim. (Paris)* **4**, 285, 365, 441 (1969).
3. Souchay P., Herve G.: *Compt. Rend. C* **265**, 805 (1965).
4. Pope M. T., Varga G. M.: *Inorg. Chem.* **5**, 1249 (1966).
5. Stonehart P., Koren J. G., Brinen J. S.: *Anal. Chim. Acta* **40**, 65 (1968).
6. Robin M. B., Day P.: *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **10**, 247 (1967).
7. Tourne C.: *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 3196, 3199, 3214.
8. Chauveau F., Boyer M., Le Meur B.: *Compt. Rend. Sér. C* **268**, 479 (1969).
9. Boyer M.: Résultats non publiés.
10. Saveant J. M.: *Electrochim. Acta* **12**, 999 (1967).
11. Laviro E.: *Bull. Soc. Chim. France* **1970**, 1637.
12. Wopschall R. H., Shain I.: *Anal. Chem.* **39**, 1514 (1967).
13. Laviro E., Degrand C.: *Bull. Soc. Chim. France* **1966**, 2194.
14. Launay J. P.: Résultats non publiés.
15. Souchay P., Launay J. P.: *Compt. Rend. Sér. C* **269**, 971 (1969).
16. Saveant J. M.: Communication personnelle.
17. Bockris J.O'M., Devanathan M. A. V., Müller K.: *Proc. Roy. Soc. (London)* **274A**, 55 (1963).