

ETUDE EN MILIEU BASIQUE DES REACTIONS DE COMPLEXATION ET DE COUPURE ENTRE LES DERIVES DES IONS ETHYLETAIN(IV) ET PALLADIUM(II)

D. JOISSON et M. DEVAUD

I.N.S. Chimie Industrielle de Rouen, B.P. 08, 76130 Mont-Saint-Aignan (France)

(Reçu le 9 janvier 1975)

Summary

In basic aqueous media, the derivatives of ethyltin(IV) and palladium(II) ions give two complexes: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SnPd}(\text{OH})_p]^{(p-5)-}$ and $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SnPd}_2(\text{OH})_{p''}]^{(p''-7)-}$. An exchange of the ethyl radical between the two metallic atoms is observed for these two entities. Under oxygen, the regeneration of palladium(II) makes the cleavage catalytic. In inert atmosphere, the catalytic behaviour is also observed, the palladium(I) resulting from the decomposition of ethylpalladium(II) being a better cleaving agent than palladium(II); it is regenerated by hydrolysis of ethylpalladium or by a depalladation reaction analogous to the demercuration reaction. This system has been analysed by polarography.

Résumé

En milieu aqueux basique, les dérivés des ions éthylétain(IV) et palladium(II) réagissent pour donner rapidement les deux complexes: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SnPd}(\text{OH})_p]^{(p-5)-}$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SnPd}_2(\text{OH})_{p''}]^{(p''-7)-}$. Un échange du radical éthyle entre les deux atomes métalliques est observé ensuite sur ces deux entités. En présence d'oxygène, la réaction de coupure est catalytique, le palladium(II) étant régénéré. En atmosphère inerte, l'aspect catalytique est conservé, le palladium(I) provenant de la décomposition de l'éthylpalladium(II) est un agent de coupure plus actif; il est régénéré, soit par hydrolyse de l'éthylpalladium, soit par une réaction de dépalladation analogue à la réaction de démercuration. La polarographie a constitué la méthode d'analyse de ce système.

Introduction

En solution aqueuse, les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain(IV) présentent deux centres différents de coordination, l'étain lié à coordinats divers de préférence à oxygène donneur [1] ou à un métal de transition [2], les groupes hydroxyde et oxyde.

Les composés de coordination de l'étain sont bien connus. Par contre, ceux où l'organostannique intervient en tant que coordinaat sont moins étudiés [3]. A ce type, se rattache un certain nombre de métallostannoxanes [4,5] contenant des enchaînements mixtes (Sn—O—M) et préparés par hydrolyse de mélanges de mono- et dihalogénures organostanniques (et d'halogénures organosiliciques, germaniques, plombiques et mercuriques) de composés organiques du cadmium, d'alcoolates de titane(IV) et de sels mercuriques. Ces réactions de complexation peuvent être accompagnées de réactions de coupure de la liaison carbone—étain. Généralement, n'est étudiée que la rupture d'une liaison (C—Sn) sur un dérivé tétrasubstitué R_4Sn . Il est couramment admis que la deuxième puis la troisième rupture sont beaucoup plus lentes. Le clivage de la quatrième liaison n'est décrit que dans le cas du mercure(II) où complexation et rupture s'accompagnent [3].

Afin de préciser les caractéristiques que doit remplir l'ion métallique pour que l'une ou l'autre de ces deux réactions l'emporte, nous avons étudié en solution aqueuse le système ($C_2H_5Sn^{3+}-Pd^{2+}-OH^-$), les sels de palladium étant bien connus pour leur aptitude à rompre les liaisons carbone—étain [6,7,23].

La polarographie est la principale méthode d'analyse. La coupure (C—Sn) n'est observée qu'en milieu basique, seule région de pH par conséquent étudiée.

Notations

Nous désignerons par la suite par:

c_0 la concentration initiale en $C_2H_5SnCl_3$,

Q_0c_0 la concentration initiale $PdCl_2$,

c la concentration globale en $C_2H_5Sn^{IV}$ complexé ou non restant dans la solution après réaction,

$[Pd^{II}]_t$ la concentration globale en Pd^{II} complexé ou non restant dans la solution après réaction,

$[Sn^{IV}]_t$ la concentration globale en Sn^{IV} complexé ou non formé en solution après réaction,

$pCOH$ la valeur $-\log[OH^-]$.

Lorsque sur un polarogramme, deux vagues successives A et B apparaissent, nous noterons par i_A et i_B leurs hauteurs respectives et par $E_{1/2}^A$ et $E_{1/2}^B$ leurs potentiels de demi-vague mesurés en volts par rapport à une électrode au calomel saturé. Le coefficient de proportionnalité entre le courant polarographique et la concentration sera noté K.

Partie expérimentale

Les mesures polarographiques et coulométriques sont effectuées sous atmosphère d'argon à 25°C avec un polarographe Radimeter PO4 et un potentiostat Tacussel PRT 20-2X.

Le trichloro(éthyl)étain a été préparé selon la méthode de Neumann et Burkhardt [10]. Le chlorure de palladium (Merck) et les substances tampons (RP) sont utilisés sans autre purification.

Principe des mesures

Après réaction, un précipité peut apparaître; les nombreuses vagues polaro-

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES DES VAGUES DE REDUCTION DANS LES TAMPONS UTILISES
NR = non réductible

Tampons	Pd ^{II} 2 F	Sn ^{IV} 2 F + 2 F	C ₂ H ₅ Sn ^{IV} 3 F
T I: 1 M HCl + 4 M NaCl + 0.001% gélatine [11]	$E_{1/2}^D = -0.10$ V	$E_{1/2}^R = -0.20$ V $E_{1/2}^S = -0.54$ V	$E_{1/2} = -0.52$ V
P et R confondues dans un mélange Pd ^{II} + Sn ^{IV}			
T II: 1 M CH ₃ COOH + 1 M CH ₃ COONa	$E_{1/2} = 0$ V	$E_{1/2} = -1.1$ V	$E_{1/2} = -0.6$ V
T III: 1 M NH ₃ + 1 M NH ₄ Cl + 0.004% alcool polyvinylique [14]	$E_{1/2} = -0.77$ V	NR	$E_{1/2}^C = -0.8$ V
T IV: 1 M NaOH [9]	$E_{1/2}^P = -1.38$ V	NR	$E_{1/2}^D = -1.5$ V
P ₂ et D confondues dans un mélange Pd ^{II} + C ₂ H ₅ Sn ^{IV} et ($i_{P_2} + i_D$) inférieur à la valeur attendue			

graphiques de chaque espèce ne permettent pas toujours de déterminer les concentrations $[Pd^{II}]_r$, c et $[Sn^{IV}]_r$ à partir du polarogramme du mélange en milieu basique. Des mesures annexes dans les tampons T I, T II, T III et T IV (Tableau 1) permettent, dans tous les cas, de résoudre le problème. Dans les trois premiers tampons, il n'y a pas coupure de la liaison éthyl-étain.

S'il n'y a pas précipitation, la mesure du courant total ($i_P + i_R$) dans T I (i_P connu) permet d'atteindre $[Sn^{IV}]_r$ et c : $c_0 = c + [Sn^{IV}]_r$.

S'il y a précipitation, la concentration $[Pd^{II}]_r$ est mesurée dans T II, la quantité $[Sn^{IV}]_r$ est alors déterminée dans T I; c peut généralement être mesuré dans T IV car la concentration en palladium(II) restant en solution est toujours très faible. La précision sur les dosages est correcte, si l'on prend la précaution de tracer de nombreuses courbes d'étalonnage, dans des conditions aussi proches que possible de celles des mesures.

Résultats et discussion

(a) Etude polarographique des complexes $C_2H_5Sn^{3+}-Pd^{2+}-OH^-$

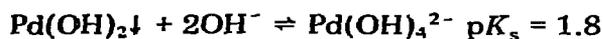
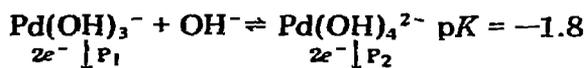
Polorographie du système $Pd^{2+}-OH^-$. La précipitation de l'hydroxyde de palladium est longue [12,13]. En milieu basique, des mesures de solubilité et de dialyse [8] ont montré que la solution à 17°C, en présence de 0.1 M de NaClO₄, contient les espèces Pd(OH)₂, Pd(OH)₃⁻ et Pd(OH)₄²⁻.

Les polarogrammes des solutions contenant initialement par litre: 10⁻³ mole de PdCl₂ + 1 à 10⁻² mole de soude, maintenues à force ionique unité par addition de NaCl, abandonnées un mois à 25°C puis filtrées, présentent deux vagues de réduction P₁ et P₂ situées vers 0 et -1.4 V. La concentration $[Pd^{II}]_r$ est toujours déterminée dans T III. Pour des pcOH inférieurs à 1, les graphes des deux fonctions:

$$\log i_{P_2} = -2pcOH + \text{Const.} \quad \text{et} \quad \log i_{P_2}/i_{P_1} = -pcOH + \text{Const.} \quad \text{avec} \quad i_{P_2} = \frac{K[Pd^{II}]_r}{i_{P_1}}$$

permettent d'attribuer P₁ à la réduction de l'anion Pd(OH)₃⁻ et P₂ à celle de

l'anion $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$; de plus, ils montrent que la concentration en hydroxyde dissous est négligeable. La valeur de la constante d'équilibre entre les deux anions diffère de celle donnée dans la littérature [8].



Pour des $p\text{cOH}$ supérieurs à 1, un maximum qui se superpose à P_2 enlève toute signification à la mesure de courant i_{P_2} . La concentration en hydroxyde de palladium n'étant plus négligeable [8], l'ordre de réduction des entités $\text{Pd}(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$ impose que sa vague polarographique se superpose à P_1 .

Polarographie des systèmes $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}^{3+}-\text{OH}^-$ et $\text{Sn}^{4+}-\text{OH}^-$. La réduction de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}^{\text{IV}}$, dans les solutions de soude diluée, a lieu suivant deux vagues C_1 et D [9], un maximum C_2 termine la vague C_1 . Elles ont été attribuées respectivement à la réduction des espèces $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{OH})_3$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{OH})_4^-$, le polyanion $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn})_3(\text{OH})_{11}]^{2-}$ étant électroinactif. La réduction suivant C_1 est inhibée par l'adsorption du produit réduit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}$.

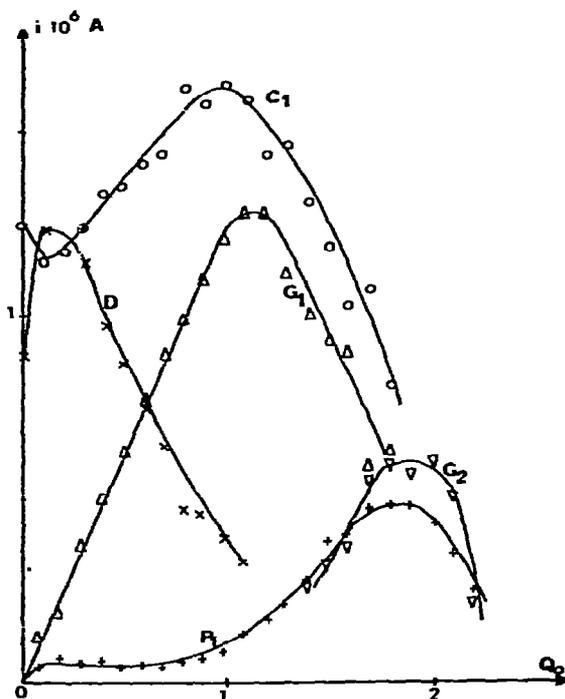


Fig. 1. Etude polarographique des complexes $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}^{3+}-\text{Pd}^{2+}-\text{OH}^-$. $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$; $\text{NaCl}, \mu = 1$; 1 jour à 25°C en présence d'oxygène; $c_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$. Variation des courants i_{C_1} (\circ), i_D (\times), i_{G_1} (Δ), i_{G_2} (∇) et i_{P_1} ($+$) avec Q_0 .

L'étain(IV) est partiellement réduit suivant une vague cinétique C_3 ($E_{1/4}^{C_3} = -1.2$ V) attribuée à la réduction cinétique de l'hydroxyde. Les ions stannate sont électroinactifs.



Etude des complexes $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}^{3+}-\text{Pd}^{2+}-\text{OH}^-$. Les solutions maintenues à pH 12 ($c_0 = 2 \times 10^{-4}$ M) sont analysées après abandon d'un jour à 25°C. Suivant la valeur de Q_0 , trois régions sont à distinguer. Tout d'abord, au delà de Q_0 égal à 2, toutes les liaisons carbone-étain sont coupées, l'hydroxyde de palladium et du palladium précipitent. Au dessous de $Q_0 = 2$, aucune précipitation n'est observée.

Pour $Q_0 < 1$, il apparaît sur le polarogramme, en plus des vagues P_1 , C_1 (son maximum C_2) et D, une vague G_1 ($E_{1/4}^{G_1} = -0.58$ V) terminée par un pic qui

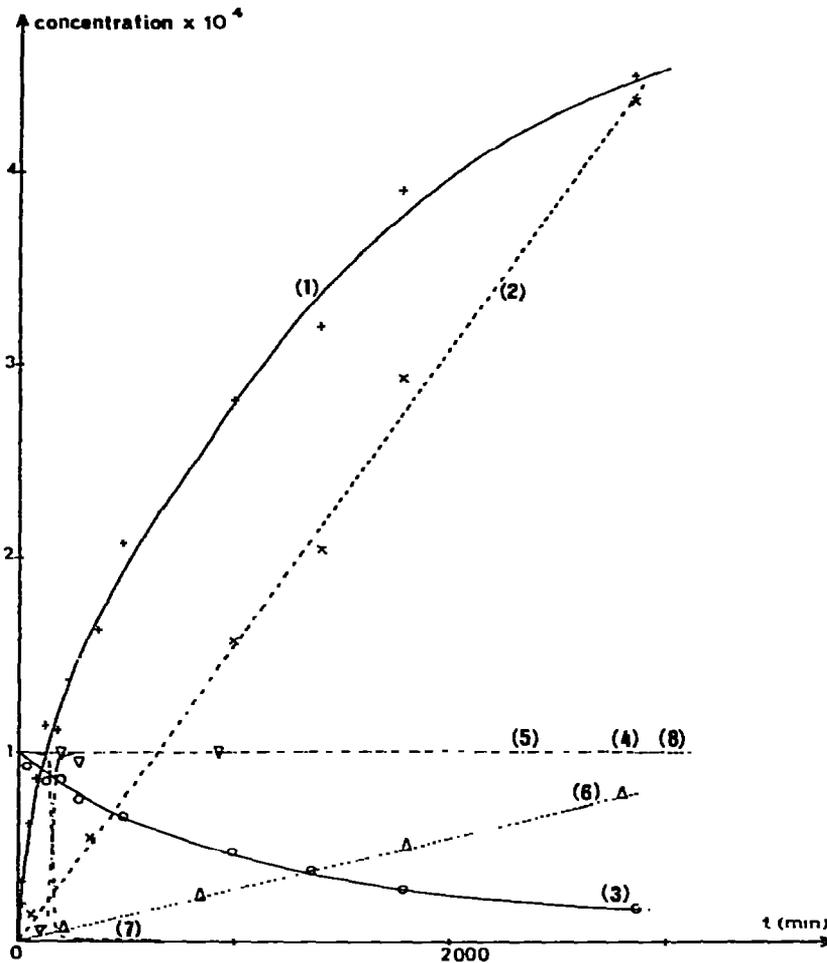


Fig. 2. Etude cinétique de la réaction de coupure à 40°C. NaCl, $\mu = 1$; $c_0 = 2 \times 10^{-3}$ M; $Q_0 = 0.05$. NaOH 10^{-2} M: $\text{Sn}^{\text{IV}}|_f$ (1)(+) argon, (2)(x) oxygène; $\text{Pd}^{\text{II}}|_f$ (3)(o) argon, (4) oxygène. NaOH 1 M: $\text{Sn}^{\text{IV}}|_f$ (5)(v) argon, (6) oxygène; $\text{Pd}^{\text{II}}|_f$ (7) argon, (8) oxygène.

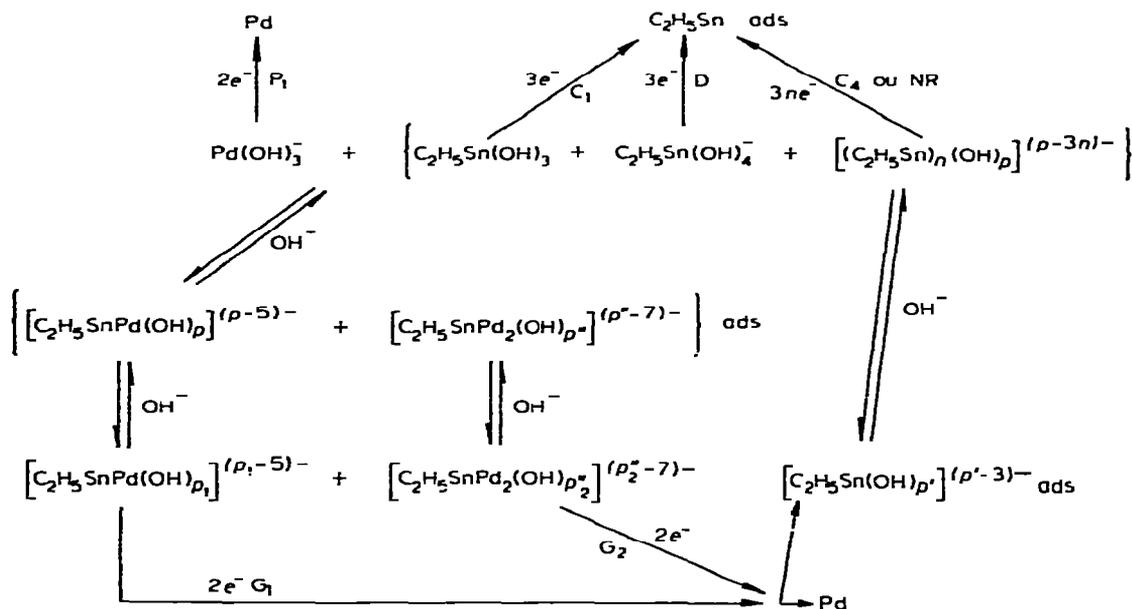
disparaît par addition de gélatine et n'ayant aucun caractère bien défini. G_1 correspond à la réduction de palladium(II) complexé. En effet en voltammétrie sur goutte pendante, le pic caractéristique de réoxydation de C_2H_5Sn n'est pas associé à G_1 qui a l'allure d'un pic cinétique. Les coulométries à potentiel contrôlé sur le palier de G_1 nécessitent 2 F par palladium, le polarogramme final n'est plus constitué que des vagues C_1 et D; il n'est pas possible de poursuivre la réduction à potentiel plus négatif, car sur la cathode qui est devenue un amalgame de palladium, la surtension de l'hydrogène est trop abaissée. Enfin, le tracé de la courbe électrocapillaire indique que le dépolarisant et un produit issu de la réduction le long de G_1 sont adsorbés.

Pour $1 < Q_0 < 2$, deux vagues supplémentaires G_2 ($E_{1/2}^{G_2} = -0.8$ V) et C_4 ($E_{1/2}^{C_4} = -1.36$ V) apparaissent.

La variation du courant i_{G_1} avec Q_0 (Fig. 1) montre qu'un complexe $[C_2H_5SnPd(OH)_p]^{(\rho-5)-}$ se forme. P_1 correspond alors à la réduction cinétique des ions $Pd(OH)_3^-$ provenant de la décomposition de ce complexe. La valeur du courant i_{G_1} et l'allure du pic en voltammétrie montrent que le composé $[C_2H_5SnPd(OH)_p]^{(\rho-5)-}$ est réduit cinétiquement suivant cette vague G_1 , il est vraisemblablement en équilibre avec un autre complexe 1/1 de basicité plus faible qui est en fait l'espèce électroactive. L'organostannique libéré sur G_1 réagit, plus ou moins rapidement, sur les ions OH^- pour donner les deux entités $C_2H_5Sn(OH)_3$ et $C_2H_5Sn(OH)_4^-$, réduites suivant C_1 et D; des espèces non réductibles restent en solution, il n'y a donc aucune raison que le courant ($i_{C_1} + i_D$) demeure constant. L'adsorption du complexe et du produit réduit C_2H_5Sn inhibe la réduction suivant les vagues G_1 et C_1 .

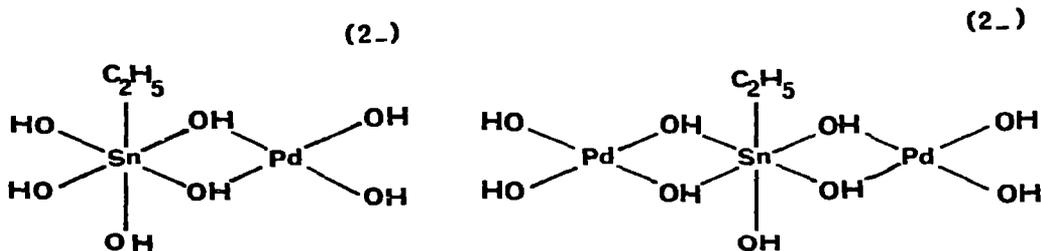
La vague G_2 implique la formation d'un deuxième complexe qui doit s'écrire $[C_2H_5SnPd_2(OH)_{p'}]^{(\rho'-7)-}$, il serait réduit selon un mécanisme comparable au précédent suivant les vagues P_1 , G_2 , C_1 et C_4 .

Le schéma de réduction s'écrirait donc:



Par diminution ou augmentation du pH, les deux complexes tendent à se décomposer. La complexité du processus de réduction ne nous a pas permis de déterminer la basicité de ces deux entités.

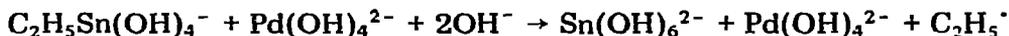
Les deux complexes ont probablement une structure classique de polyanions, c'est-à-dire que les deux cations métalliques sont associés par des ponts hydroxyde, les coordinences 4 et 6 étant les plus fréquentes pour le palladium(II) et l'organostannique, les structures suivantes peuvent être proposées; certains des groupes hydroxyde peuvent être remplacés par des molécules d'eau.



(2) Etude de la réaction de coupure en présence d'oxygène

La présence d'une atmosphère inerte ou non affecte la vitesse de coupure de la liaison éthyl-étain et la nature des produits formés. Afin de ne pas être trop gênés, dans les solutions étudiées, par la précipitation de l'hydroxyde de palladium, nous avons opéré à des pH égaux ou supérieurs à 12.

NaOH 1 M. Les ions tétrahydroxo(éthyl)stannate(IV) sont intégralement décomposés par les ions tétrahydroxopalladate(II) après un chauffage de 2 jours à 40°C. La réaction qui est catalytique s'écrit:



Cet aspect catalytique des réactions de coupure avec le palladium(II), en présence d'un oxydant est bien connu [6,7]. Le radical éthyle peut se dimériser ou réagir sur l'eau pour donner de l'éthane, de l'éthanol et l'éthylène [20]. Dans le cas de l'ion tétrahydroxo(phényl)stannate(IV), le biphenyle est principalement formé, il est accompagné de traces de phénol.

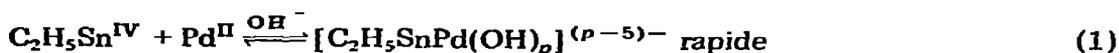
L'étude cinétique du début de la réaction de coupure montre qu'elle est respectivement d'ordre 1 par rapport à l'organostannique et au palladium(II) (Fig. 2).

NaOH 10⁻² M. Dans les solutions abandonnées 20 jours à 40°C, les hydroxydes Pd(OH)₂ et Sn(OH)₄ précipitent partiellement. L'analyse du filtrat est réalisée dans les tampons T I, T II et T IV (Fig. 3). Sur le polarogramme du filtrat, pour $Q_0 < 0.04$, on relève en particulier la présence des vagues G₁ caractéristique du complexe [C₂H₅SnPd(OH)_p]^{(p-5)-} et C₃ caractéristique de l'étain(IV) formé. La coupure devient plus rapide si Q_0 augmente, elle conserve son aspect catalytique.

L'étude cinétique montre que le début de la réaction est plus rapide que dans la soude 1 M (Fig. 2). Tant que Q_0 est inférieur à 1, elle est d'ordre 1 par rapport au complexe [C₂H₅SnPd(OH)_p]^{(p-5)-}.

Interprétation. Par analogie avec les coupures par les sels de mercure [3] et de palladium [15,16], il semble logique d'admettre la formation intermédiaire

du composé organopalladique $C_2H_5Pd^{II}$ qui est très instable contrairement à son homologue du mercure(II). Il se décomposerait en donnant du palladium(I); cette formation a déjà été envisagée dans la décomposition de l'acétate de phényl-palladium [15]. Il serait rapidement et totalement réoxydé par l'oxygène, en palladium(II). Le mécanisme suivant peut donc être proposé.



Le complexe $[C_2H_5SnPd(OH)_p]^{(p-5)-}$ se forme plus rapidement qu'il ne se coupe puisque G_1 est observable (complexation et coupure sont étudiées à deux températures différentes). Sa concentration étant très faible dans la soude 1 M, la réaction est donc bien respectivement d'ordre 1 par rapport à l'organostannique et au palladium(II). Les différences de vitesse observées entre les solutions de soude 10^{-2} M et 1 M sont donc liées à la diminution de la stabilité du complexe 1/1 par élévation du pH. La précipitation lente de l'hydroxyde de

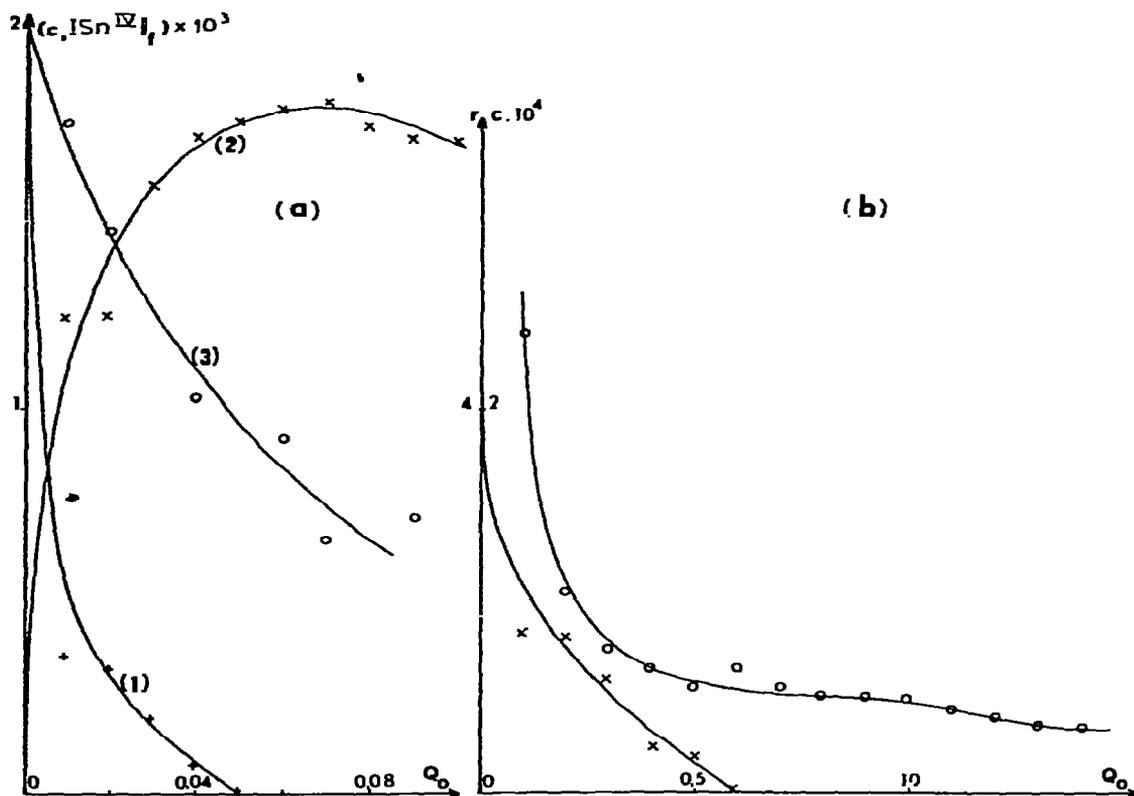
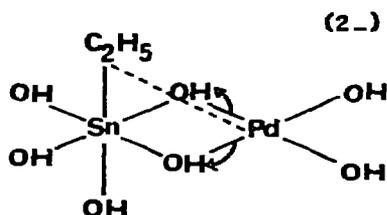


Fig. 3. Etude de la réaction de coupure à 40°C. NaCl, $\mu = 1$; NaOH 10^{-2} M. (a) $c_0 = 2 \times 10^{-3}$ M: oxygène, 20 jours à 40°C, (1) c , (2) $[Sn^{IV}]_f$; argon, 48 h à 40°C, (3) c . (b) $c_0 = 2 \times 10^{-4}$ M: argon, 48 h à 40°C, (x) c , (o) $r = \text{moles de } Sn^{IV}_f / \text{moles } Pd^0 \text{ précipitées}$.

palladium en milieu insuffisamment basique diminue la cinétique de coupure avec le temps.

Le complexe organostannique—palladium(II) joue donc un rôle primordial dans le transfert nucléophile du group éthyle qui a lieu par un mécanisme cyclique analogue à celui décrit lors de la coupure d'une liaison carbone—étain par l'acétate mercurique dans un solvant polaire [17-19]. Notons cependant ici une différence, le complexe intermédiaire peut être mis en évidence ce qui n'est pas le cas pour les exemple cités.



Il est certain qu'au dessus de Q_0 égal à 1, le deuxième complexe 1/2 intervient de la même façon dans la coupure de la liaison carbone—étain.

Un réexamen des résultats obtenus lors de l'étude du système $C_2H_5Sn^{3+} - Hg^{2+} - OH^-$ nous amène à conclure également que le clivage "éthyl—étain" se produit sur le complexe 1/1, toujours présent en solution en faible quantité, lorsque la réaction a lieu [3]. Les deux mécanismes de coupure présentent donc de très grandes analogies.

(3) Etude de la réaction de coupure en atmosphère inerte

En l'absence d'oxygène, la réaction est différente, un précipité noir apparaît.

NaOH 1M. En fin de réaction, pour Q_0 inférieur à 1, il se forme sensiblement un ion Sn^{IV} par atome de palladium précipité. La somme $[c + |Sn^{IV}|_f]$ reste égale à c_0 . Pour Q_0 supérieur à 1, la totalité du palladium a précipité dans les solutions les plus concentrées ($c_0 = 10^{-3} M$), alors que dans les solutions les plus diluées, une partie du palladium(II) reste en solution.

L'étude cinétique montre qu'après une période d'induction durant laquelle la concentration en étain(IV) formé est identique à celle obtenue en présence d'oxygène, la réaction se poursuit très vite, le palladium précipite et la réaction s'arrête (Fig. 2).

Dans les mêmes conditions, l'ion tétrahydroxo(phényl)stannate(IV) donne du biphenyle et du phénol.

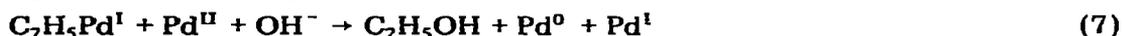
NaOH $10^{-2} M$. En fin de réaction, du palladium précipite et de l'étain(IV) se forme comme précédemment; cependant le rapport entre le nombre de moles d'étain(IV) apparues et le nombre de moles de palladium précipitées peut devenir très supérieur à 1 pour les faibles valeurs de Q_0 (Fig. 3). Pour $c_0 = 2 \times 10^{-4} M$, une partie de l'étain a également précipité.

L'étude cinétique du début de la réaction montre qu'elle est plus rapide qu'en présence d'oxygène et que le rapport entre le nombre de moles d'étain(IV) formées et le nombre de moles de palladium précipitées n'est pas constant, mais il est supérieur à 1 (Fig. 2).

Interprétation. Dans ces deux milieux, l'aspect catalytique du mécanisme est donc indiscutable. De plus, une espèce "clivante", très réactive et sensible à l'oxydation doit intervenir. Dans les conditions opératoires employées, le palladium(0) (noir de palladium) étant sans action sur la liaison éthyl-étain (il serait par contre actif à haute température [16]), cette espèce "clivante" ne peut être que le palladium(I) issu de la réaction 3; il réagirait à son tour sur l'organostannique pour donner de l'éthylpalladium(I).

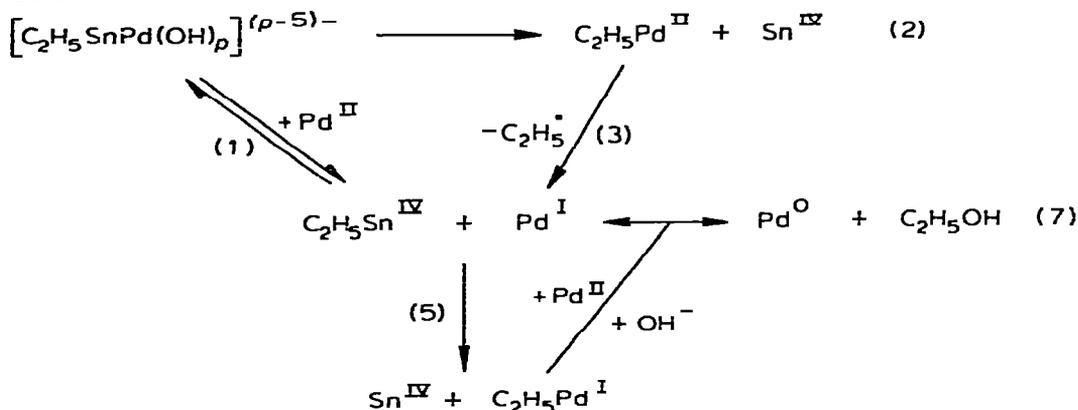


L'aspect catalytique du processus global nécessite une décomposition rapide de l'éthylpalladium(I) avec régénération du palladium(I). Deux réactions peuvent être proposées: la première est l'hydrolyse classique d'un organométallique (réaction 6); la deuxième, analogue à la réaction de démercuration des composés organomercuriques en présence de mercure(II) (réaction 7), explique la formation de phénol au cours de la réaction du palladium(II) sur le dérivé phényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}^{\text{IV}}$.



L'ensemble des réactions 1, 2, 3, 5, 6 et 7 permet d'expliquer la plupart des phénomènes observés. Remarquons que l'hypothèse simple d'une dismutation du palladium(I) en palladium(0) et palladium(II) ne peut être retenue, car elle ne s'accorde ni avec l'aspect catalytique du processus ni avec l'accroissement de la vitesse de coupure.

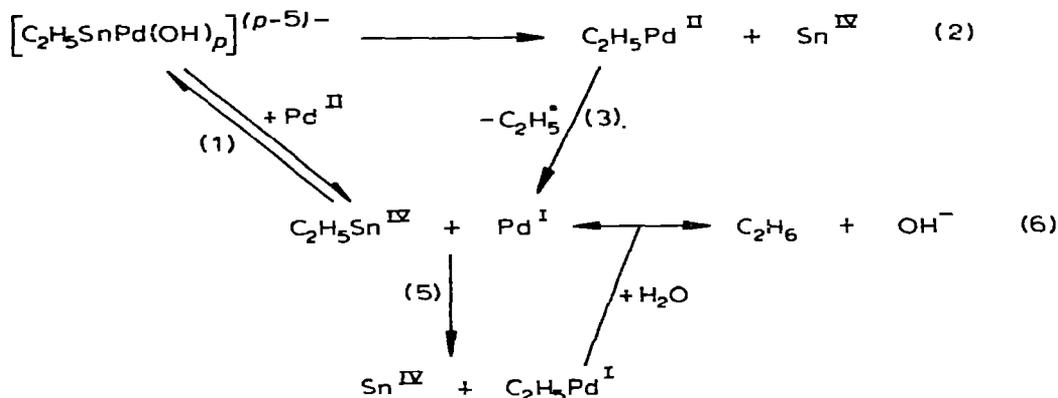
Dans la soude 1 M, la coupure a lieu principalement par les réaction 1, 2, 3, 5 et 7:



Les réactions 1, 2, 3 et 4 interviennent pendant la période d'induction qui risque toujours d'être prolongée par la présence de traces d'oxygène. La période rapide correspond à la coupure catalytique par le palladium(I). Le bilan global des réactions 5 et 7 explique la formation d'un atome de palladium par mole d'étain(IV) (les écarts proviennent de la période d'induction). Dans les solutions concentrées ($c_0 = 10^{-3} M$) et pour Q_0 supérieur à 1, la précipitation de tout le palladium serait due à la formation de phases insolubles Pd-PdO plus ou moins bien définies [22]; nous avons, en effet, constaté que l'addition de noir de pal-

ladium fraîchement précipité à une solution de tétrahydroxopalladate(II) provoque la précipitation de l'hydroxyde. Après réaction, le palladium(I) doit d'ailleurs se décomposer pour donner ces mêmes phases mal définies.

Dans la soude $10^{-2} M$, la période d'induction n'existe pratiquement pas, le complexe se formant en grandes quantités, la réaction 2 est rapide et la concentration en palladium(I) est tout de suite importante. Par contre, pour les valeurs de Q_0 inférieures à 1, la complexation du palladium(II) par l'organostannique défavorise la réaction de dépalladation (réaction 7), l'hydrolyse devient donc prépondérante.



Le palladium précipité provient donc d'une décomposition ultérieure du palladium(I); pour les faibles valeurs de Q_0 , le rapport entre le nombre de moles de Sn^{IV} formées et le nombre d'atomes de palladium précipités devient donc supérieur à 1 et n'est pas constant. Pour $0.1 < Q_0 < 1.5$, l'inégalité $(c + |Sn^{IV}| < c_0)$ et l'absence de palladium(II) en solution pourraient être dues à des réactions complexes de précipitation d'hydroxyde stannique en présence de phases Pd-PdO.

Conclusion

L'étude polarographique en milieu basique du système $C_2H_5Sn^{IV} + Pd^{II}$ nous a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe avant le transfert du radical éthyle de l'étain au palladium. Cependant, toute complexation ne conduit pas à la coupure, des complexes polycondensés formés avec les ions Hg^{II} et Ag^I sont inactifs; il semble nécessaire, pour que le cation métallique devienne un agent de coupure actif qu'il puisse, soit changer de nombre de coordination, soit ne pas être trop fortement coordonné.

Il serait intéressant de comparer les mécanismes de coupure des composés $(C_2H_5)_n SnX_{4-n}$, $n = 2, 3$ et 4. La méthode d'analyse utilisée ne permet pas de les étudier. La formation simultanée des entités $(C_2H_5)_n Sn^{IV}$, $n = 1, 2$ et 3, toutes réductibles en milieu basique, conduit à un polarogramme si compliqué qu'il est inexploitable; la mesure des diverses concentrations devient alors impossible. On peut penser que le mécanisme reste le même, la facilité de complexation diminuant lorsque n augmente, la vitesse de coupure doit également diminuer.

Bibliographie

- 1 M. Gielen et N. Sprecher, *Organometal. Chem. Rev. A*, 1 (1966) 455.
- 2 R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press, London, 1970, p. 163.
- 3 D. Joisson et M. Devaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1278.
- 4 P.G. Harrison, *Organometal. Chem. Rev. A*, 4 (1969) 379.
- 5 D. Datta, B. Majee et A.K. Ghosh, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 251.
- 6 H.H. Anderson, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 647.
- 7 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 551E.
- 8 B.I. Nabrvanets et L.V. Kalabina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (1970) 818.
- 9 M. Devaud, P. Souchay et M. Person, *J. Chim. Phys.*, 64 (1967) 646.
- 10 W.P. Neumann et G. Burkhardt, *Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 11 G.W.C. Milner, *The Principles and Applications of Polarography*, Longmans, London, 1958, p. 264.
- 12 V.L. Kazakova et E.V. Ptitsyn, *Zh. Neorg. Khim.*, 12 (1967) 620.
- 13 R. Wyatt, *Chem. Weekbl.*, 62 (1966) 310.
- 14 E.P. Parry et K.B. Oldham, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1031.
- 15 J.M. Davidson et C. Triggs, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1324.
- 16 L.S. Akhrem, N.M. Chistovalova, R.I. Mysov et M.E. Vol'pin, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 163.
- 17 M.H. Abraham et M.J. Hogarth, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1474.
- 18 M.H. Abraham, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1061.
- 19 M.H. Abraham et F. Behbahany, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1469.
- 20 P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, 1971, pp. 1-103.
- 21 O.A. Reutov et I.P. Beletskaya, *Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds*, North-Holland, Amsterdam, 1968, p. 368.
- 22 J.P. Hoare, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 6, Interscience, New York, 1967, p. 201.
- 23 G.A. Domrachev, K.G. Shal'nova et V.A. Varyukhin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1972) 156.