

## HALOGENURES DE ZINC, CADMIUM ET MERCURE (II) SOLVATES PAR DES AMINES ALIPHATIQUES. CONCLUSIONS SUR LA STABILITE THERMIQUE ET L'ETUDE THERMOCHIMIQUE DES CES COMPOSES

M.A. BERNARD, F. BUSNOT et J.F. LE QUERLER

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide (Laboratoire de Chimie Minérale B),  
L. A. 251 ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)*

(Reçu le 5 décembre 1978)

### ABSTRACT

The addition compounds of anhydrous zinc, cadmium and mercury (II) halides with propylamine, isopropylamine, butylamine and isobutylamine have been studied.

The enthalpy variation based on the evolution of the amine molecules and the standard enthalpies of formation have been determined. An estimation method is proposed for the latter.

### RESUME

Les solvates des halogénures de zinc, cadmium et mercure (II) avec les amines aliphatiques (propylamine, isopropylamine, butylamine et isobutylamine) ont fait l'objet d'une étude thermochimique. Les variations d'enthalpie liées au départ des molécules d'amines et les enthalpies standard de formation ont été déterminées expérimentalement. Pour ces dernières, une méthode d'estimation est proposée.

### INTRODUCTION

Les composés d'addition de l'ammoniac et des amines avec les halogénures métalliques ont donné prétexte au très grand nombre de publications (jusqu'en 1964 cf. réf. 1). Assez peu toutefois ont été consacrées à l'étude des composés d'addition des amines aliphatiques simples avec les halogénures des éléments IIB (Zn, Cd, Hg (II)) [2–5].

A priori, les analogies souvent étroites entre les structures des halogénures de Zn, Cd, Hg (II) [6] d'une part, et les propriétés des amines étudiées d'autre part, laissent présumer l'obtention de composés de propriétés voisines. Dans certains cas cependant, des différences intéressantes et significatives ont été constatées. Ce qui suit se rapporte exclusivement à l'étude des propriétés thermiques et thermochimiques des composés obtenus.

### STABILITE THERMIQUE

L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le Tableau 1 et sur la Fig. 1. Les composés stables résultant d'une préparation ou d'une décompo-

TABLEAU 1

Composés d'addition stables obtenus

	ZnCl <sub>2</sub>	ZnBr <sub>2</sub>	ZnI <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	CdBr <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>	HgCl <sub>2</sub>	HgBr <sub>2</sub>	HgI <sub>2</sub>
Propylamine	2	4 3,3 (2)	4 (3,5) 2,5	2 1 0,33	4 2 1	4 2	2 1	2 1	2
Isopropylamine	2	4 (3,3) 2,7	4 3,3 (2,3) 2	2 1 0,4	(3) 2 1	2 1	2 1	2 1	2
Butylamine	2 (1)	4 2	4 3,5 2	2 1 0,33	4 (3) 2 0,75	4 2	2 1	2 1	2
Isobutylamine	2 (1)	4 2	4 2	2 1,75 1,5 1	4 1,7 1,1	4 (3) 2 (1)	2 1	2 1	2

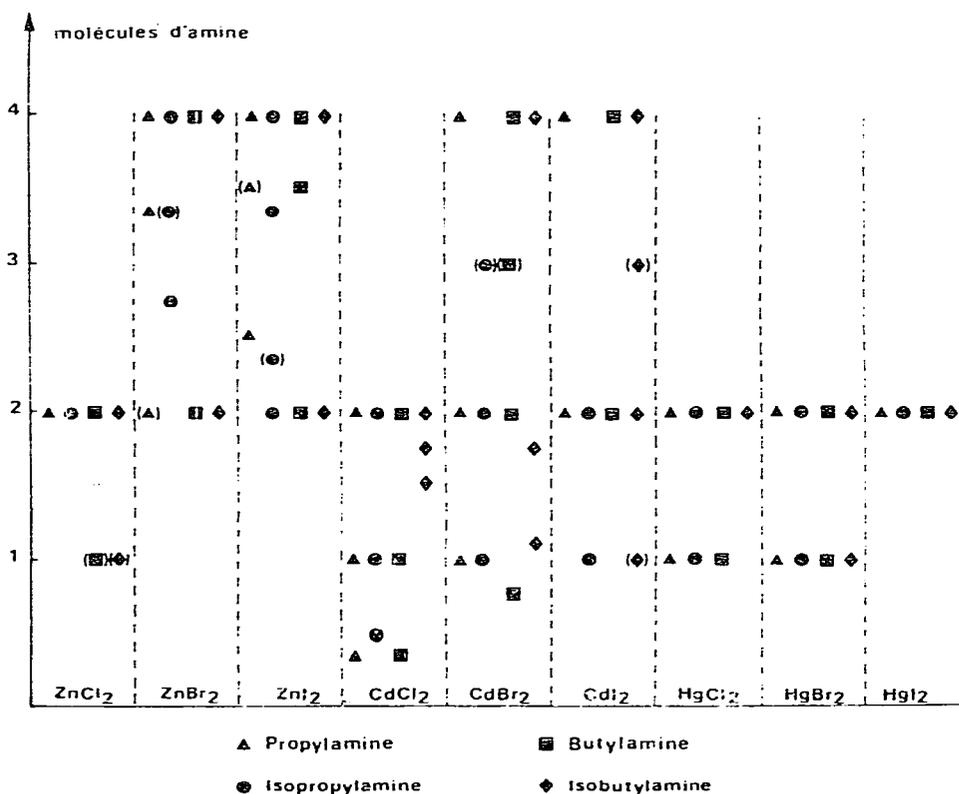


Fig. 1. Composés d'addition obtenus. Ceux entre parenthèses n'ont pu être isolés mais correspondent à un accident sur les courbes de thermogravimétrie.

sition thermique y figurent ainsi que ceux, instables, mis en évidence en cours de décomposition et qui sont entre parenthèses.

Un certain nombre de remarques empiriques en découlent.

(1) Certaines décompositions semblent stoechiométriquement simples. C'est le cas pour les halogénures de mercure et pour le chlorure de zinc. Les autres apparaissent plus complexes, notamment pour les solvates avec l'isobutylamine.

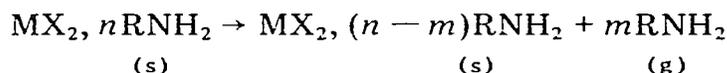
(2) Il ne semble pas y avoir de rapport évident entre les intermédiaires obtenus dans ces derniers cas et la structure de l'halogénure non solvaté ou la nature de l'amine.

(3) Nous n'avons pas pu mettre en évidence une relation numérique simple reliant ces intermédiaires et justifiant les résultats obtenus.

(4) Enfin, alors que l'on peut vérifier que les complexes du zinc sont toujours plus stables que ceux du cadmium et du mercure, il est difficile de tirer une conclusion quant à l'influence du ligand sur la stabilité thermique des solvates.

## FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Un certain nombre de fonctions thermodynamiques ont été obtenues à partir des enthalpies de dissolution en solution aqueuse acide ou dans le méthanol. Le mode opératoire et les cycles de réactions ont déjà été décrits [2,3]. Nous donnons dans le Tableau 2 les enthalpies standards de formation  $\Delta H_f^0$  des halogénures non solvatés [7], dans les Tableaux 3, 4 et 5 les enthalpies standards de formation  $\Delta H_f^0$  de nos composés et les variations d'enthalpie liées au départ des molécules d'amine, c'est-à-dire l'enthalpie  $\Delta H_d$  de la réaction



où  $m$  est un nombre compris entre 1 et  $n$ .

Un certain nombre des valeurs de  $\Delta H_f^0$  ont été confirmées par d'autres méthodes: à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel, par une méthode approximative à partir des courbes de thermogravimétrie et par la mesure des équilibres de dissociation [3,4].

Figure 2 montre pour les solvates à une et deux molécules d'amine (quand les valeurs ont pu être déterminées) une régularité remarquable pour les valeurs relatives à chaque amine.

TABLEAU 2

Enthalpies standards de formation  $\Delta H_f^0$  des halogénures métalliques (toutes les valeurs numériques de cet article sont exprimées en  $\text{kJ mole}^{-1}$ )

	$\Delta H_f^0$		$\Delta H_f^0$		$\Delta H_f^0$
ZnCl <sub>2</sub>	-415,2	CdCl <sub>2</sub>	-391,6	HgCl <sub>2</sub>	-224,3
ZnBr <sub>2</sub>	-328,8	CdBr <sub>2</sub>	-316,3	HgBr <sub>2</sub>	-170,8
ZnI <sub>2</sub>	-208,1	CdI <sub>2</sub>	-203,4	HgI <sub>2</sub>	-105,5

TABLEAU 3

Résultats obtenus avec les halogénures de zinc solvatés

Solvate <sup>a</sup>	$\Delta H_f^0$	$\Delta H_d$	I + II <sup>b</sup>	III + IV <sup>c</sup>	
ZnCl <sub>2</sub>	2 p	-751,1	195,5		
	2 ip	-772,3	189,5		
	2 b	-809,1	205,5		
	2 ib	-816,1	204,1		
ZnEr <sub>2</sub>	4 p	-909,4	299,8		
	4 ip	-982,3	318,3		
	4 b	-1026,1	320,5	204,0	116,5
	4 ib	-1051,7	329,3	205,9	123,4
	2 b	-721,2	204,0		
	2 ib	-731,5	205,9		
ZnI <sub>2</sub>	4 p	-813,8	324,9		
	4 ip	-860,8	317,5	191,4	126,1
	4 b	-918,9	334,0	195,7	138,3
	4 ib	-921,9	320,2	193,0	127,2
	2 ip	-567,1	191,4		
	2 b	-592,2	195,7		
	2 ib	-597,9	193,0		

<sup>a</sup> Dans ce Tableau et dans tous les suivants, p signifie propylamine; ip, isopropylamine; b, butylamine; ib, isobutylamine.

<sup>b</sup> Les valeurs portées dans cette colonne sont les résultats expérimentaux obtenus avec les solvates à deux molécules d'amine.

<sup>c</sup> Les valeurs portées dans cette colonne sont calculées à partir des deux colonnes précédentes et correspondent à la perte des deux premières molécules d'amine.

Nous obtenons, pour les différents halogénures, des valeurs de  $\Delta H_d$  qui varient d'une façon presque systématique lorsque l'on passe d'une amine à une autre. En effet, les variations d'enthalpie liées au départ des molécules d'amine augmentent dans l'ordre: isopropylamine < propylamine < isobutylamine < butylamine.

#### ESTIMATION DES ENTHALPIES DE FORMATION

La relation de Karapet'Yant [8] permet de calculer l'enthalpie standard de formation des hydrates d'halogénures métalliques à partir de l'enthalpie du sel anhydre correspondant. Elle se présente sous la forme

$$\Delta H_{f_{MX_{m,n}H_2O}}^0 = \Delta H_{f_{MX_m}}^0 - bn$$

où  $n$  représente le nombre de molécules d'eau de l'hydrate et  $b$  une constante voisine de 297 kJ mole<sup>-1</sup>. Cette relation reprise par Le Van My [9] a été étendue à des composés hydratés autres que les halogénures (hydroxydes, nitrates, sulfates, sels doubles, etc. . .).

La relation de Karapet'Yant semble avoir un champ d'application plus vaste. En effet, elle a déjà été utilisée dans le cas d'acétates métalliques sol-

TABLEAU 4

Résultats obtenus avec les halogénures de cadmium solvatés

Solvates		$\Delta H_f^0$	$\Delta H_d$	I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup>	I + II (1*)	III + IV (2*)
CdCl <sub>2</sub>	2 p	-698,8	166,7	84,8	81,9		
	2 ip	-715,0	155,7	79,0	76,7		
	2 b	-765,8	185,7	93,7	92,0		
	2 ib	-763,3	174,8	81,1	93,7		
	p	-546,7	84,8				
	ip	-554,5	79,0				
	b	-579,6	93,7				
	ib	-571,2	81,1				
CdBr <sub>2</sub>	4 p	-840,4	243,3	80,7	80,7	161,4	82,0
	4 b	-960,9	267,8			170,9	96,9
	4 ib	-975,2	265,3				
	3 ip	-782,2	214,5			155	III seule 59,5
	2 p	-618,1	161,4			161,4	
	2 ip	-638,9	155,0			155,0	
	2 b	-675,6	170,9			170,9	
	p	-467,2					
CdI <sub>2</sub>	4 p	-729,6	245,4			140,1	105,3
	4 b	-851,4	271,2			156,7	114,5
	4 ib	-862,4	265,4			153,6	111,8
	2 p	-483,9	140,1			140,1	
	2 ip	-513,5	142,5			142,5	
	2 b	-548,5	156,7			156,7	
	2 ib	-553,8	153,6			153,6	

<sup>a</sup> Les valeurs portées dans cette colonne sont les résultats expérimentaux obtenus avec les solvates à une (1) ou deux (1\*) molécules d'amine.

<sup>b</sup> Les valeurs portées dans cette colonne sont calculées à partir de celles des deux colonnes précédentes et correspondent à la perte de la première (2) ou des deux premières (2\*) molécules d'amine.

vatés par des molécules d'ammoniac ou d'amines aromatiques [10] et elle semble s'appliquer de façon relativement satisfaisante aux composés étudiés dans cet article, sous réserve de n'envisager que des composés solvatés par le même nombre de molécules d'amine. C'est ainsi que pour les composés solvatés par deux molécules d'amine, les valeurs de *b* sont celles indiquées dans le Tableau 6. Nous avons, à titre d'exemple, rassemblé dans le Tableau 7, les valeurs expérimentales et calculées des enthalpies de formation pour les solvates à deux molécules d'amine.

Comme le montrent les valeurs du Tableau 7 à quelques exceptions près (cas des iodures moins stables), l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est toujours inférieur à 5%. Dans le cas des solvates à une molécule d'amine, l'écart n'est jamais supérieur à 2%. Par contre, les résultats sont moins satisfaisants, de l'ordre de 5 à 7% pour les solvates avec quatre molécules d'amine, résultat attendu car, pour les composés les moins stables, les déterminations expérimentales sont les plus délicates.

TABLEAU 5

Résultats obtenus avec les halogénures de mercure solvatés

Solvates		$\Delta H_f^0$	$\Delta H_d$	I <sup>b</sup>	II <sup>c</sup>
HgCl <sub>2</sub>	2 p	-529,9	165,3	72,8	92,5
	2 ip	-543,3	151,5	64,0	87,5
	2 b	-587,7	175,0	77,1	97,9
	2 ib	-591,8	170,8	75,4	95,4
	p	-387,2	72,8		
	ip	-395,5	64,0		
	b	-416,5	77,1		
	ib	-418,1	75,4		
HgBr <sub>2</sub>	2 p	-469,6	158,6	74,5	84,1
	2 ip	-486,4	148,2	67,0	81,2
	2 b	-524,5	165,3	71,1	94,2
	2 ib	-529,9	162,4	73,7	88,7
	p	-324,4	74,5		
	ip	-334,8	67,0		
	b	-359,1	71,1		
	ib	-357,9	73,7		
HgI <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2 p	-425,8	179,9		
	2 ip	-458,3	185,2		
	2 b	-488,3	194,4		
	2 ib	-495,1	192,8		

<sup>a</sup> Mesures faites par dissolution dans le méthanol (ces composés étant insolubles en solution aqueuse acide, même concentrée, nous nous sommes efforcés d'estimer l'enthalpie de formation de ces solvates à partir de leur enthalpie de dissolution dans le méthanol).

<sup>b</sup> Les valeurs portées dans cette colonne sont les résultats expérimentaux obtenus avec les solvates à une molécule d'ammine.

<sup>c</sup> Les valeurs portées dans cette colonne sont calculées à partir de celles des deux colonnes précédentes et correspondent à la perte de la première molécule d'ammine.

La méthode de Karapet'Yant conduit à des précisions correctes surtout dans le cas de dérivés des métaux de transition de rayons ioniques voisins. Ce n'est pas le cas pour le zinc, le cadmium et le mercure ( $r_{Zn} = 0,075$  nm;  $r_{Cd} = 0,095$  nm et  $r_{Hg} = 0,102$  nm). Nous avons constaté qu'on améliorerait notablement la relation de Karapet'Yant en faisant intervenir explicitement le rayon ionique de Pauling du cation (correction faite pour la coordinence 4) sous la forme empirique suivante

$$\Delta H_f^0_{MX_2, n RNH_2} = \Delta H_f^0_{MX_2} - \frac{b'n}{\sqrt[3]{r_{M^{2+}}}} \quad (\text{où } r_{M^{2+}} \text{ est exprimé en \AA}) \quad (1)$$

Comme le montrent les valeurs du Tableau 7, dans le cas des solvates avec deux molécules d'ammine, ceux de l'iodure de mercure exceptés, la moyenne des écarts en kJ mole<sup>-1</sup> est de 6,3 alors qu'elle était de 15,3 avec la relation de Karapet'Yant et la moyenne des pourcentages des écarts avec les valeurs expérimentales connues tombe de 2,6 à 1,1%. Si on écarte les iodures, ces chiffres deviennent respectivement 3,2 kJ mole<sup>-1</sup> et 0,5% au lieu de 13,1 kJ mole<sup>-1</sup> et 2,5%.

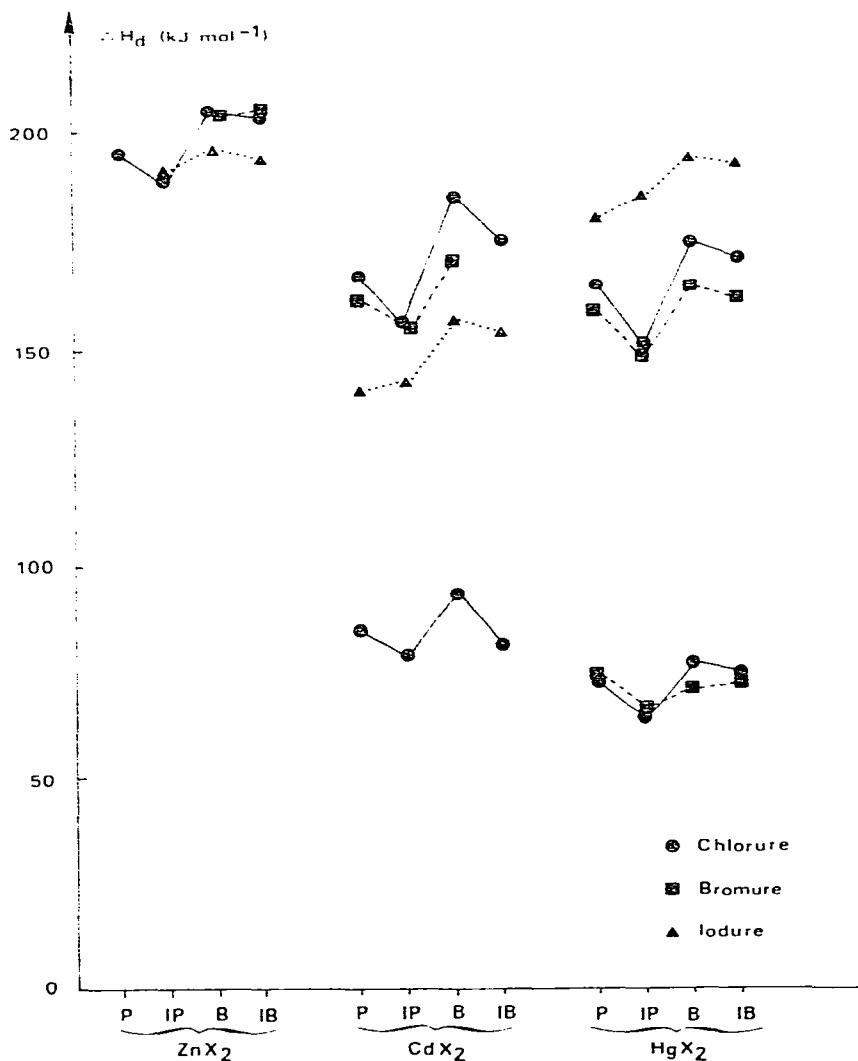


Fig. 2. Variations d'enthalpie liées au départ des molécules d'amine pour les solvates  $MX_2$ ,  $2RNH_2$  et  $MX_2$ ,  $RNH_2$ .

Pour vérifier le bien fondé de cette relation, nous avons relevé dans la littérature [7] les valeurs des enthalpies de formation des halogénures de zinc, cadmium et mercure avec deux molécules d'ammoniac. Comme le montre le

TABLEAU 6

Valeurs des constantes  $b$  et  $b'$  dans les composés  $MX_2$ ,  $2RNH_2$

Pour les composés $MX_2$ , $2RNH_2$	Valeur de $b$ en $\text{kJ mole}^{-1}$ (relation de Karapet 'Yant)	Valeur de $b'$ en $\text{kJ mole}^{-1}$ (notre relation)
Propylamine	153	149
Isopropylamine	165	158
Butylamine	186	176
Isobutylamine	189	179
Ammoniac	123	116

TABLEAU 7

Enthalpies standards de formation de  $\text{MX}_2$ , 2  $\text{RNH}_2$  déduites des méthodes d'estimation

	$\Delta H_f^0$		Ecart entre les		$\Delta H_f^0$	Ecart entre les		
	Exp.	Calculé (Karapet'Yant)	valeurs expéri- mentales et calculées			calculé (notre relation)	valeurs expéri- mentales et calculées	
			$\text{kJ mole}^{-1}$	%			$\text{kJ mole}^{-1}$	%
ZnCl <sub>2</sub>	-751,1	-721,2	29,9	4	-748,8	2,3	0,3	
ZnBr <sub>2</sub>								
ZnI <sub>2</sub>								
CdCl <sub>2</sub>	-698,8	-697,6	1,2	0,2	-699,4	0,6	0,1	
CdBr <sub>2</sub>	-618,1	-622,3	4,2	0,7	-624,1	6,0	1,0	
CdI <sub>2</sub>	-483,9	-509,4	25,5	5,3	-511,2	27,3	5,6	
HgCl <sub>2</sub>	-529,9	-530,3	0,4	0,1	-524,0	5,9	1,1	
HgBr <sub>2</sub>	-469,6	-476,8	7,2	1,5	-470,5	0,9	0,2	
HgI <sub>2</sub>	-425,8	-411,5	14,3	3,4	-405,2	20,6	4,8	
ZnCl <sub>2</sub>	-772,3	-745,2	27,1	3,5	-768,9	3,4	0,4	
ZnBr <sub>2</sub>								
ZnI <sub>2</sub>	-567,1	-538,1	29,0	5,1	-561,8	5,3	0,9	
CdCl <sub>2</sub>	-715,0	-721,6	6,6	0,9	-717,9	2,9	0,4	
CdBr <sub>2</sub>	-638,9	-646,3	7,4	1,2	-642,6	3,7	0,6	
CdI <sub>2</sub>	-513,5	-533,4	19,9	3,9	-529,7	16,2	3,2	
HgCl <sub>2</sub>	-543,3	-554,3	11,0	2,0	-542,1	1,2	0,2	
HgBr <sub>2</sub>	-486,4	-500,8	14,4	3,1	-488,6	2,2	0,5	
HgI <sub>2</sub>	-158,3	-435,5	22,8	5,0	-423,3	35,0	7,6	
ZnCl <sub>2</sub>	-809,1	-787,2	21,9	2,7	-809,2	0,1	0,0	
ZnBr <sub>2</sub>	-721,2	-700,8	20,4	2,8	-722,8	1,6	0,2	
ZnI <sub>2</sub>	-592,2	-580,1	12,1	2,0	-602,1	9,9	1,7	
CdCl <sub>2</sub>	-765,8	-763,6	2,2	0,3	-755,1	10,7	1,4	
CdBr <sub>2</sub>	-675,6	-688,3	12,7	1,9	-679,8	4,2	0,6	
CdI <sub>2</sub>	-548,5	-575,4	26,9	4,9	-566,9	18,4	3,4	
HgCl <sub>2</sub>	-587,7	-596,3	8,6	1,5	-578,3	9,4	1,6	
HgBr <sub>2</sub>	-524,5	-542,8	18,3	3,5	-524,8	0,3	0,1	
HgI <sub>2</sub>	-488,3	-477,5	10,8	2,2	-459,5	28,8	5,9	
ZnCl <sub>2</sub>	-816,1	-793,2	22,9	2,8	-815,9	0,2	0,0	
ZnBr <sub>2</sub>	-731,5	-706,8	24,7	3,4	-729,5	2,0	0,3	
ZnI <sub>2</sub>	-597,9	-586,1	11,8	2,0	-608,8	10,9	1,8	
CdCl <sub>2</sub>	-763,3	-769,6	6,3	0,8	-761,3	2,0	0,3	
CdBr <sub>2</sub>								
CdI <sub>2</sub>	-553,8	-581,4	27,6	5,0	-573,1	19,3	3,5	
HgCl <sub>2</sub>	-591,8	-602,3	10,5	1,8	-584,4	7,4	1,3	
HgBr <sub>2</sub>	-529,9	-548,8	18,9	3,6	-530,9	1,0	0,2	
HgI <sub>2</sub>	-495,1	-483,5	11,6	2,3	-465,6	29,5	6,0	

Tableau 8, on observe des écarts du même ordre que ceux obtenus avec les solvates d'amines aliphatiques étudiés dans cet article. Avec la relation de Karapet'Yant, la moyenne des écarts était de 13,1  $\text{kJ mole}^{-1}$  et de 2,6%, avec notre relation, respectivement: 5,3  $\text{kJ mole}^{-1}$  et 1,1%.

Il découle de la relation [1] qu'un solvate est d'autant plus stable que le

TABLEAU 8

Enthalpies standards de formation de  $\text{MX}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  déduites des méthodes d'estimation

		$\Delta H_f^\circ$		Ecart entre exp. et calc.		$\Delta H_f^\circ$ calculé (notre relation)	Ecart entre exp. et calc.	
		Exp.	Calculé (Karapet' Yant)	kJ mole <sup>-1</sup>	"		kJ mole <sup>-1</sup>	"
ZnCl <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-677,6	-661,2	16,4	2,4	-674,9	2,7	0,4
ZnBr <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-592,3	-574,8	17,5	2,9	-588,5	3,8	0,6
ZnI <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-476,3	-454,1	22,2	4,7	-467,8	8,5	1,8
CdCl <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-636,2	-637,6	1,4	0,2	-631,2	5,0	0,8
CdBr <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-550,4	562,3	11,9	2,2	-555,9	5,5	1,0
CdI <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-435,5	-449,4	14,4	3,3	-443,0	7,7	1,8
HgCl <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-161,2	-170,3	9,1	2,0	-157,7	3,5	0,8
HgBr <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-398,5	-410,8	12,3	3,1	-404,1	5,6	1,4
HgI <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub>	-300,5	-351,5	51,5	17,2	-338,8	38,3	12,7

rayon du cation est plus petit ou le cation plus "dur". Il est possible que ceci soit lié à un effet de polarisation et à une augmentation du caractère covalent des liaisons.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.W.A. Fowles, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 6, Interscience, New York, 1964.
- 2 M. Bernard, F. Busnot et J.F. Le Querler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4275; (1972) 4100; (1973) 907.
- 3 M. Bernard, F. Busnot et J.F. Le Querler, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 387.
- 4 M. Bernard, F. Busnot et J.F. Le Querler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3136; (1972) 4523; (1973) 910.
- 5 J.F. Le Querler. Thèse, Caen, 1975.
- 6 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 4<sup>ème</sup> edn., 1975.
- 7 D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine et K. Jaffe, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ.*, 500 (1968).
- 8 Karapet'Yant, *Zh. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 1136.
- 9 Le Van My, *C.R. Acad. Sci.*, 272 (1971) 125.
- 10 F. Busnot, Thèse, Caen, 1971.