

GÉOCHIMIE. — *Sur le comportement des systèmes mixtes « fer-éléments de transition » en milieu concentré et la mise en évidence d'ions hydroxo-hétéro-polynucléaires.* Note (*) de MM. Ljubisa Nalovic et Georges Pedro, présentée par M. Jean Orcel.

Une étude expérimentale sur le comportement de Fe en présence des autres éléments de transition conduit à mettre en évidence la formation d'ions mixtes de type hydroxo-hétéro-polynucléaires.

Une étude systématique portant sur la composition chimique d'un grand nombre de sols a conduit à émettre une hypothèse sur l'existence d'une éventuelle *association* entre les éléments du premier groupe de transition : V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu (*M*) et Fe^{3+} (1); celle-ci serait réalisée lors de l'altération des minéraux primaires, principalement au sein des *fissures* et des *espaces inter et intracrystallins*, c'est-à-dire de milieux particulièrement riches en éléments métalliques (2) et pauvres en OH (3). Devant l'importance d'une telle association en géochimie, nous avons été amené à entreprendre une série de travaux expérimentaux en présence de conditions qui sont précisément celles de l'altération initiale, soit une *concentration relativement élevée et constante en ions métalliques* ($C_{\text{Fe}+\text{M}} > 10^{-3}$ mol/l), associée à une *concentration en (OH) très faible* à l'origine, puis croissante.

MODE OPÉRATOIRE. — Il a été réalisé une neutralisation par de la soude 0,5 N de systèmes perchloriques *simples* ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$) et ($\text{M}^{n+} + \text{H}^+$) ou *mixtes* ($\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+} + \text{H}^+$), puis on a construit les courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ en s'inspirant de la méthode potentiométrique classique (4) :

- les quantités de $(\text{OH})^-$ en mol/l, *ajoutées* dans le système lentement et d'une manière régulière (sans toutefois atteindre véritablement l'équilibre chimique), sont portées en abscisses;
- les valeurs potentiométriques du pH, donnant indirectement la concentration en $(\text{OH})^-$ *non utilisés* par des ions H^+ , Fe^{3+} ou/et M^{n+} , sont indiquées en ordonnées (*fig.*).

La distance qui sépare la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ de l'ordonnée permet de déterminer à chaque instant la *quantité d'ions* $(\text{OH})^-$ *consommée par l'ion métallique* et d'évaluer ainsi son degré de complexation; en effet, si V_{H^+} est le volume de $(\text{OH})^-$ nécessaire pour neutraliser l'acide seul et $V_{(\text{M}^{n+} + \text{H}^+)}$ le volume de $(\text{OH})^-$ requis pour neutraliser la solution acide d'ions M^{n+} , la quantité de $(\text{OH})^-$ consommée par les ions métalliques s'écrit :

$$\Delta \text{OH} = V_{(\text{M}^{n+} + \text{H}^+)} - V_{\text{H}^+}$$

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS. — Les courbes de titration rapportées ici sont celles correspondant à 3 systèmes simples : Fe, Cr et Al (5) et à 2 systèmes mixtes : (Fe-Cr) et (Fe-Al) (*fig.*).

Systèmes simples. — Un examen des courbes permet de reconnaître 3 domaines :

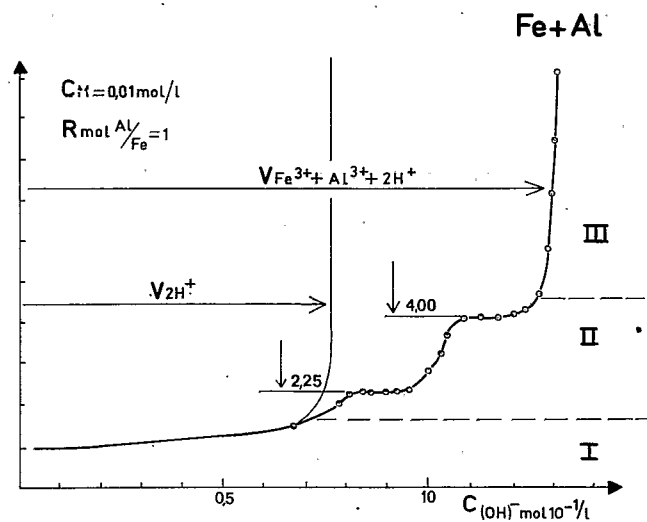
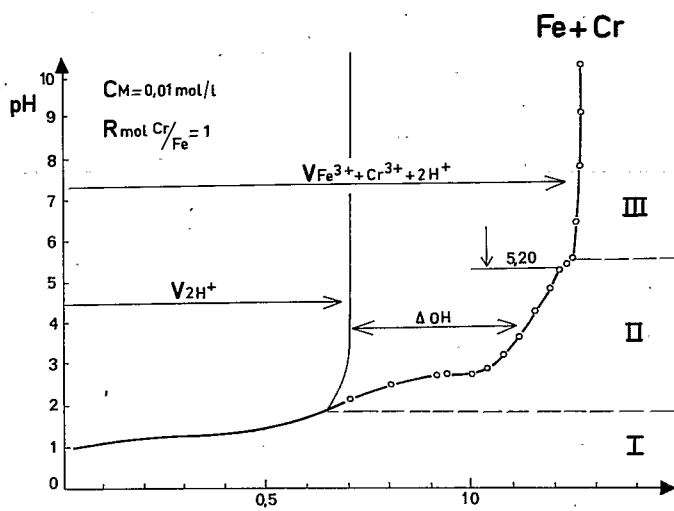
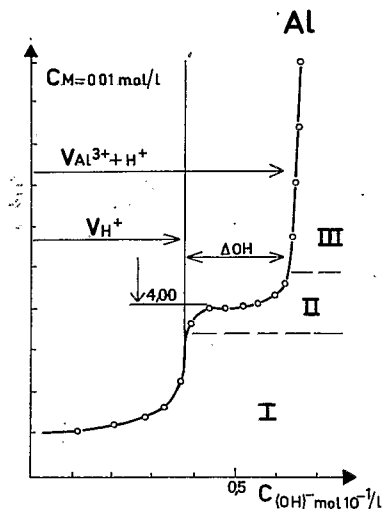
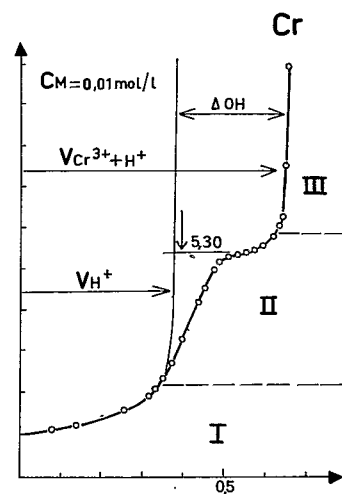
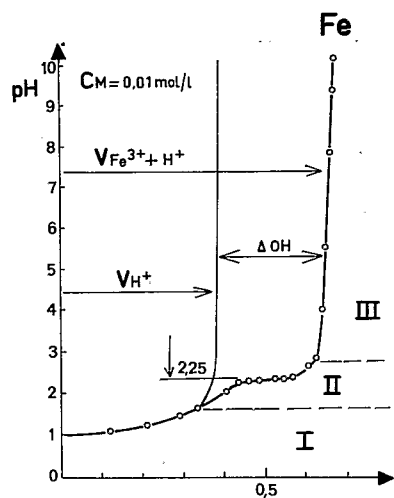
- le domaine d'existence des ions hydratés : Fe^{3+} , Cr^{3+} ou Al^{3+} , correspondant à la zone où les deux courbes sont parfaitement confondues [domaine (I) où $\Delta(\text{OH}) = 0$];

29 OCT. 1976

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 8397 Pédologie



— le domaine d'existence des ions hydroxo, mono et polynucléaires : $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$, $\text{Cr}(\text{OH})_x^{3-x}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_x^{3-x}$, caractérisé par un tracé distinct des deux courbes envisagées [domaine (II) avec $0 < \Delta(\text{OH}) < 3$];

— le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde : $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, au sein duquel les deux courbes deviennent verticales et parallèles [domaine (III) où $\Delta(\text{OH}) \sim 3$].

Si on examine en détail le domaine (II), on constate pour les trois systèmes envisagés, le développement d'un palier parallèle à l'abscisse qui traduit une polymérisation hydroxo des atomes métalliques et qui aboutit de ce fait à la précipitation de l'hydroxyde ⁽⁶⁾; le début de la précipitation se situe dans tous les cas au niveau de ce palier, soit à pH 2,25 pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$, à pH 5,30 pour $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et à pH 4,00 pour $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Systèmes mixtes. — Dans le cas d'un système composé par deux éléments de transition, tels (Fe-Cr) avec $\text{Cr/Fe} = 1$, on retrouve les trois domaines reconnus antérieurement, mais on voit en outre apparaître un phénomène *nouveau* (fig.). En effet, si le palier du domaine (II) existe toujours et se situe à un pH voisin de celui de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, la précipitation ne se produit plus. Nous sommes donc amenés à ce niveau à admettre la formation d'ions hydroxo *mixtes*, tels $[\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{Cr}]_x^{4+}$, qui sont *solubles* et dont la constante de stabilité est voisine de celle de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. En nous référant à la nomenclature de Souchay ⁽⁴⁾, nous avons désigné ces ions sous le terme d'*hydroxo-hétéro-polynucléaires* (H.H.P.).

Ce n'est qu'à un pH plus élevé et voisin de celui observé précédemment pour l'individualisation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, soit pH 5,20, que la précipitation apparaît; elle se fait d'ailleurs sans que se manifeste le palier habituel. L'analyse chimique montre que les différentes fractions d'hydrates recueillies depuis le début jusqu'à la précipitation complète du fer, sont caractérisées par un R mol Cr/Fe *entier*. Or, ceci signifie que les précipités obtenus sont bien des hydroxydes *mixtes* et qu'il peut donc se développer une liaison chimique entre deux atomes métalliques différents au sein même de la solution aqueuse concentrée.

Les résultats dont il vient d'être question restent entièrement valables pour d'autres éléments de transition, tels V, Mn, Co, Ni et Cu ⁽³⁾. En revanche, lorsque le fer se trouve en présence d'un ion de type gaz rare comme l'aluminium, on n'observe plus les mêmes phénomènes au cours de la neutralisation (fig.). Il se produit alors une sorte de précipitation « fractionnée », ce qui traduit l'absence de formation d'ions H.H.P. en solution.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS. — Si on se réfère aux ions hydroxo-*iso*-polynucléaires de fer ou de chrome, on sait que la liaison entre 2 atomes métalliques est assurée par l'intermédiaire d'un pont double— $(\text{OH})_2$ —, ce qui implique la mise en commun d'électrons de la sous-couche *d* ⁽⁷⁾. Dès lors, il devient clair que tout autre élément de transition possède une aptitude à réagir de la même manière au cours d'une opération mixte de condensation, tandis qu'à l'opposé la liaison avec des ions dont les couches électroniques externes sont saturées, s'avère pratiquement impossible. D'un autre côté, nous avons constaté que la liaison $[\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{M}]^{4+}$ était plus stable que celle réalisée au sein de l'ion isonucléaire $[\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{Fe}]^{4+}$. Or, ceci tend à montrer que la participation des orbitales électroniques de la sous-couche *d* est toujours plus importante avec 2 ions différents qu'en partant d'ions de même nature.

Enfin, il faut ajouter que ces résultats, relatifs aux systèmes mixtes de composition $\text{M/Fe} = 1$, ont été reproduits en présence d'une quantité beaucoup plus *faible* d'éléments

de transition ($M/Fe = 0,1$) et que, même dans ce cas, la modification du comportement du fer reste sensible ⁽³⁾.

En définitive, il résulte de cette série d'essais que les différents ions de transition marquent toujours profondément les systèmes ferrifères, en provoquant notamment une *limitation de la polymérisation* des cations hydroxoferriques.

(*) Séance du 22 mars 1976.

⁽¹⁾ Lj. NALOVIC, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 1664.

⁽²⁾ J. GONI, *Mémoires B.R.G.M.*, 45, 1966; Lj. NALOVIC et P. QUANTIN, *Cah. O.R.S.T.O.M.*, série Pédol., X, 4, 1972, p. 389-410.

⁽³⁾ Lj. NALOVIC, *Thèse Sciences*, Université Paris VI, 1974, 289 p.

⁽⁴⁾ P. SOUCHAY, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, 1969, p. 497.

⁽⁵⁾ Al^{3+} , en tant qu'ion de type gaz rare, a été retenu ici comme élément de comparaison.

⁽⁶⁾ P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 143-156; T. G. SPIRO, S. E. ALLERTON, J. RENNER, A. TERZIS, R. BILS et P. SALTMAN, *Amer. Chem. Soc.*, 1966, p. 2721-2726.

⁽⁷⁾ R. COLACZOWSKI et R. PLANE, *Inorganic Chemistry*, 3, 1964, p. 322-324; J. MATHE, E. BAKK-MATHE, *Rev. roum. de Chimie*, 2, 1966, p. 225-231.

L. N. :

O.R.S.T.O.M., B. P. n° 165,
Cayenne, Guyane;

G. P. :

I.N.R.A.,
Département de Science du Sol,
route de Saint-Cyr,
78000 Versailles.