

AMMONIAC LIQUIDE

L'ETUDE DES SYSTEMES OXYDO-REDUCTEURS DE L'ARGENT ET DU MERCURE A -60°C

M. HERLEM, J. J. MINET ET A. THIÉBAULT AVEC LA COLLABORATION TECHNIQUE DE G. FAVE

Laboratoire de Chimie Analytique, associé au C.N.R.S., 10 rue Vauquelin, Paris, 5ème, (France)

(Reçu le 24 septembre 1970)

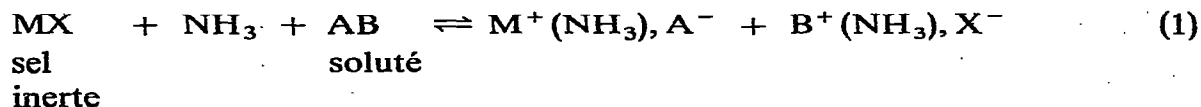
Dans l'ammoniac liquide, les potentiels normaux d'un grand nombre de couples oxydo-réducteurs métalliques sont connus¹⁻⁶. Ces valeurs résultent soit de mesures expérimentales, soit de calculs thermodynamiques. En outre, elles correspondent aux réactions électrochimiques du type:



Très souvent, dans un solvant donné, cette réaction n'est possible que dans des conditions de pH bien déterminées: l'oxydation d'un métal peut conduire à des produits différents selon qu'elle est effectuée en milieu acide, neutre ou basique.

A -60°C , nous avons examiné l'influence du pH sur le comportement électrochimique de l'argent et du mercure ainsi que l'influence d'agents complexants comme les ions I^- , Br^- , SCN^- , S^{2-} et CN^- sur l'oxydation de ces métaux dans l'ammoniac liquide. Les résultats obtenus ont permis, à partir du système $\text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$, la réalisation d'une électrode de référence stable et reproductible.

L'ammoniac liquide est un solvant peu dissociant ($\epsilon = 22.7$ à -50°C) dans lequel les paires d'ions sont les agrégats prédominants. Un tel milieu peut être considéré comme dissociant si l'on y ajoute un sel inerte MX en forte concentration⁷. Il y a formation de paires d'ions entre les ions du soluté AB et ceux de l'électrolyte support MX:



La concentration de MX étant grande devant celle de AB, l'équilibre (1) est déplacé vers la droite. En prenant comme état de référence le solvant (NH_3) contenant l'électrolyte indifférent (MX), les quantités $[\text{B}^+(\text{NH}_3), \text{X}^-]$ et $[\text{M}^+(\text{NH}_3), \text{A}^-]$ désignent respectivement les concentrations des espèces $\text{B}^+_{\text{solvaté}}$ et $\text{A}^-_{\text{solvaté}}$. Toutefois, pour simplifier l'écriture des réactions, nous représentons les espèces solvatées par la simple indication de la particule B^+ , A^- .

I. INFLUENCE DU pH SUR LE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU MERCURE ET DE L'ARGENT

Le pH d'une solution dans l'ammoniac liquide est défini comme dans l'eau par le cologarithme de la concentration du proton solvaté⁸:

$$\text{pH} = -\log [\text{NH}_4^+]$$

l'ion NH_4^+ est l'acide le plus fort et l'ion NH_2^- est la base la plus forte qui puissent exister en solution dans ce solvant⁸.

Les différents électrolytes supports utilisés au cours de cette étude sont respectivement KBr, KI et LiClO_4 dissous à la concentration 10^{-1} M .

(1) Le système du mercure

(A) *Milieux acides*. A $\text{pH} = 1$ ($[\text{NH}_4^+] = 10^{-1} \text{ M}$), en présence d'ions I^- , Br^- et ClO_4^- , l'oxydation d'une électrode de mercure (disque d'or amalgamé) intervient vers un potentiel de 0 V (Fig. 1, courbe 1).



Le système $\text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$ est un système rapide. Les potentiels à courant nul

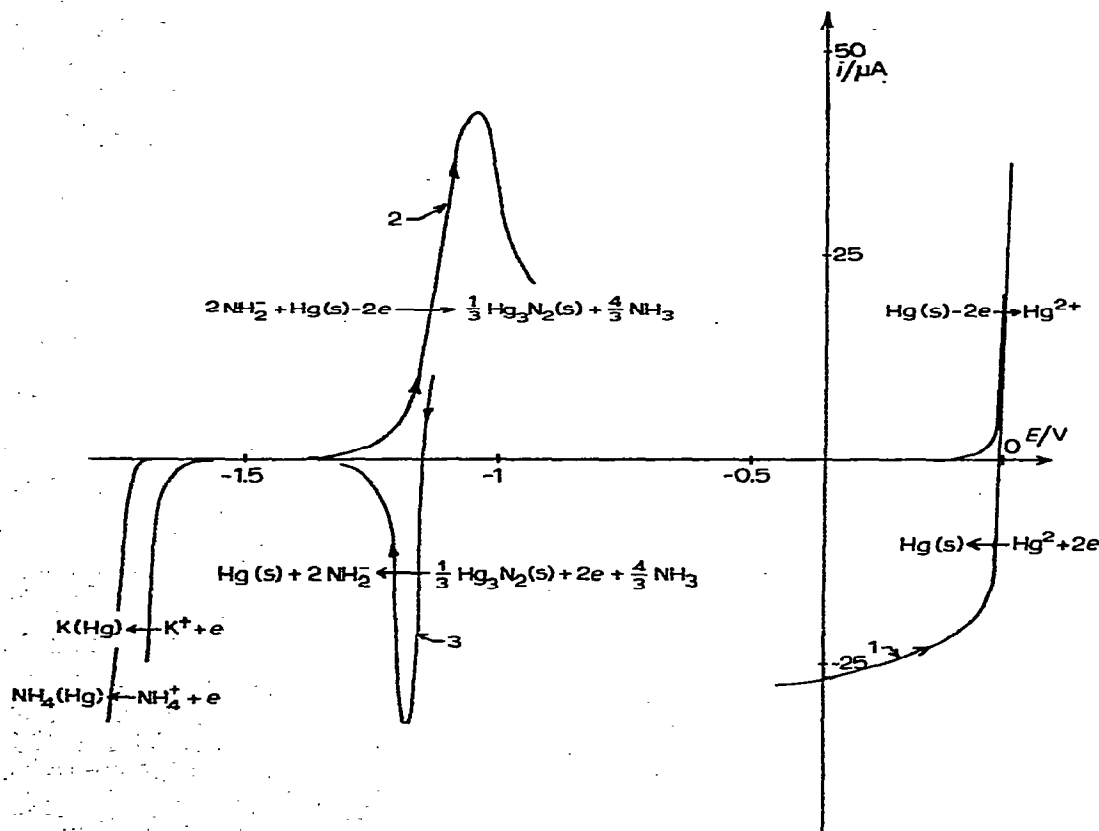


Fig. 1. Système oxydo-réducteur du mercure. (1) En milieu acide, ($[\text{Hg}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$); (2) en milieu basique, ($[\text{NH}_2^-] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$). NH_3 liquide; $\theta = -60^\circ\text{C}$; $E_{\text{réf}}$: $\text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$.

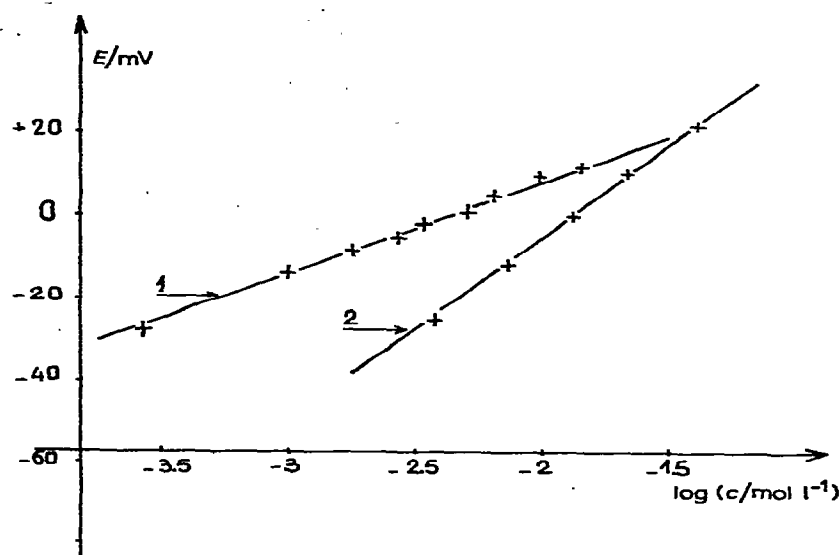
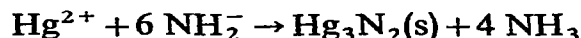


Fig. 2. Variation du potentiel à courant nul d'une électrode d'or amalgamé (1), d'une électrode d'argent (2), en fonction du logarithme de la concentration de Hg^{2+} et de Ag^+ . NH_3 : -60°C ; $[\text{NH}_4\text{I}] = 10^{-1} \text{ M}$; $E_{\text{réf}}: \text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$.

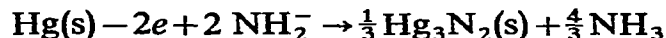
suivent la loi de Nernst, Fig. 2, courbe 1.

$$E_0 = +0.05 \text{ V } (E_{\text{réf}}: \text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}, [\text{Hg}^{2+}] = 4.1 \times 10^{-3} \text{ M})$$

(B) *Milieux basiques.* Selon Franklin⁹ l'action de l'amidure de potassium sur les sels mercuriques conduit directement à la formation du nitrure mercurique Hg_3N_2 peu soluble:



En présence de KNH_2 $5 \times 10^{-2} \text{ M}$, Fig. 1, courbe 2, le mercure s'oxyde vers -1.2 V .



La vague anodique correspondante est mal définie en raison de la formation sur l'électrode d'un dépôt de Hg_3N_2 réductible à -1.15 V . Nous avons vérifié, Fig. 3, qu'une électrode de mercure, recouverte de nitrure mercurique par oxydation de l'électrode en milieu amidure, est indicatrice de la concentration des ions NH_2^- :

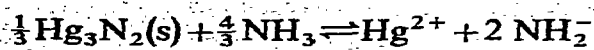
$$E = E'_0 - 0.042 \log [\text{NH}_2^-]$$

La variation de E est linéaire tant que la concentration en amidure reste inférieure ou au plus égale à $2 \times 10^{-2} \text{ M}$, Fig. 4. La pente de la droite est de -46 mV (valeur moyenne) au lieu de -42 mV (valeur théorique).

E'_0 , le potentiel normal du système $\text{Hg(s)}/\text{Hg}_3\text{N}_2(\text{s})$ est déterminé à $\text{pH} = 32.7$ ($[\text{NH}_2^-] = 1 \text{ M}$)⁸ par extrapolation de la droite représentée Fig. 3.

$$E'_0 = -1.21 \text{ V } (E_{\text{réf}}: \text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}, [\text{Hg}^{2+}] = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ M})$$

La constante de dissociation du nitrure mercurique:



$$\text{soit: } K = [\text{Hg}^{2+}][\text{NH}_2^-]$$

peut être déduite des valeurs E'_0 et E_0 (E_0 : potentiel normal du système $\text{Hg}(\text{s})/\text{Hg}^{2+}$)

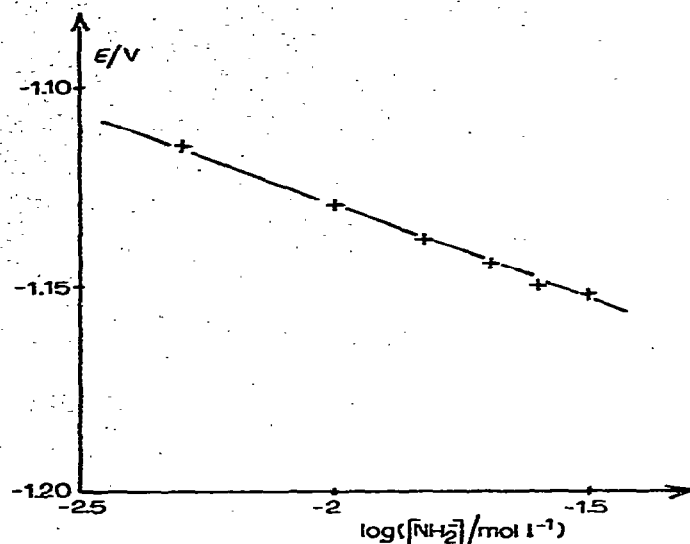


Fig. 3. Variation du potentiel à courant nul d'une électrode d'or amalgamé en fonction du logarithme de la concentration de NH_2^- . NH_3 : -60°C ; $[\text{KI}] = 10^{-1} \text{ M}$; $E_{\text{réf}}$: $\text{Hg}(\text{s})/\text{Hg}^{2+}$.

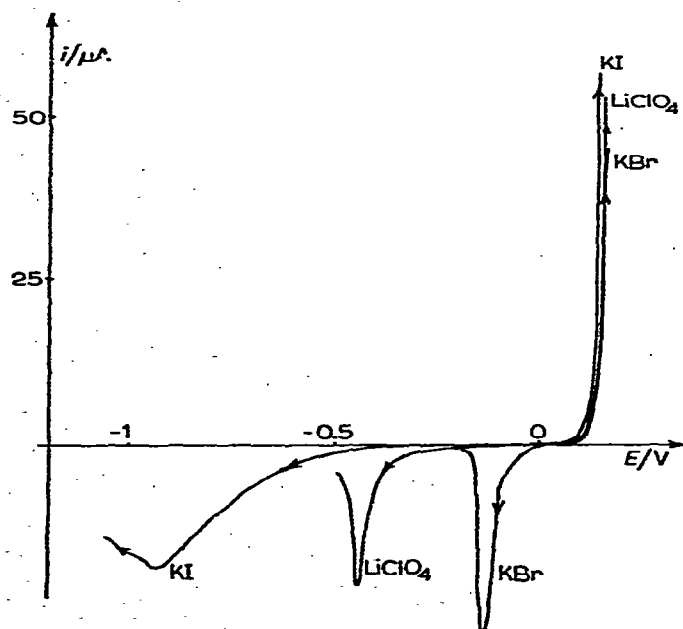
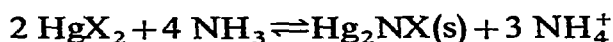


Fig. 4. Oxydation du mercure en milieux neutres non tamponnés. NH_3 : -60°C ; $E_{\text{réf}}$: $\text{Hg}(\text{s})/\text{Hg}^{2+}$; $[\text{KBr}]$, $[\text{KI}]$, $[\text{LiClO}_4] = 10^{-1} \text{ M}$.

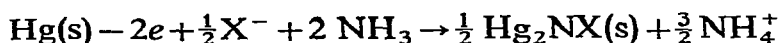
$$\text{en effet, } E_0 = E'_0 + \frac{0.042}{2} \text{pK}$$

$$\text{d'où: } \text{pK} = 60$$

(C) *Milieus neutres "non tamponnés"*. Dans ces milieux où l'eau ($\text{pK}' = 16.6$, ref. 8) est présente en forte concentration (10^{-2} à $2 \times 10^{-2} \text{ M}$), Franklin a montré⁹ que HgI_2 et HgBr_2 réagissent sur NH_3 pour former soit un iodure soit un bromure de dimercuriammonium peu soluble:



Hg_2NX a pu être caractérisé en titrant par de la potasse les protons libérés par cette réaction. Indépendamment de la nature de X ($\text{X}^- = \text{I}^-$, Br^- , ClO_4^-) on constate que la quantité de potasse ajoutée pour précipiter quantitativement Hg_2NX et la quantité initiale de HgX_2 sont toujours dans le rapport 1.5. En milieux neutres "non tamponnés" l'oxydation du mercure, Fig. 4, conduit à la formation d'un sel de dimercuriammonium peu soluble selon la réaction:

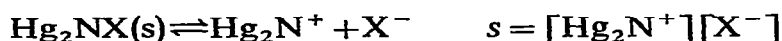


Par suite de la formation d'un dépôt de Hg_2NX sur l'électrode, le mercure s'oxyde plus difficilement qu'en milieu acide (+0.15 V au lieu de 0 V). Les potentiels de redissolution du sel de dimercuriammonium, Fig. 4, dépendent de la nature de X

$$0.2 \text{ V} (\text{Br}^-), -0.4 \text{ V} (\text{ClO}_4^-) \text{ et } -0.8 \text{ V} (\text{I}^-)$$

X désigne l'anion de l'électrolyte indifférent.

Ainsi, il apparaît que les sels de dimercuriammonium sont partiellement dissociés dans NH_3 liquide:



d'après la Fig. 4, le produit de solubilité s du complexe I^- serait supérieur à celui du complexe ClO_4^- qui lui-même serait plus grand que celui du complexe Br^- . Par ailleurs, Franklin⁹, signale un comportement différent pour le chlorure mercurique; on aurait:

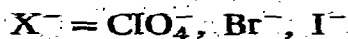
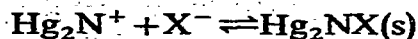


L'influence des ions Cl^- n'a pas été examinée, les chlorures alcalins ne sont pas suffisamment solubles dans l'ammoniac liquide¹⁰.

(D) *Discussion*. Dans l'ammoniac liquide, les ions mercuriques existent sous trois formes: Hg^{2+} , Hg_2N^+ , $\text{Hg}_3\text{N}_2(\text{s})$. Ces trois espèces peuvent être reliées entre elles par deux équilibres acide-base:



L'équilibre (2) est très déplacé vers la droite, car l'espèce Hg_2N^+ n'existe pratiquement pas à l'état libre. En présence d'un anion X^- , elle précipite selon la réaction:



En présence d'eau, le nitrure mercurique est détruit. Sa formation n'est pas observée par oxydation du mercure à $\text{pH} = 18.6$ (le pH est tamponné à cette valeur par le couple⁸ $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$). Hg_2N^+ se comporte comme un acide plus faible que l'eau (la précipitation de Hg_2N^+ déplace l'équilibre (2) vers la gauche, elle accentue le phénomène). Sur la Fig. 5, nous donnons une représentation schématique du dia-

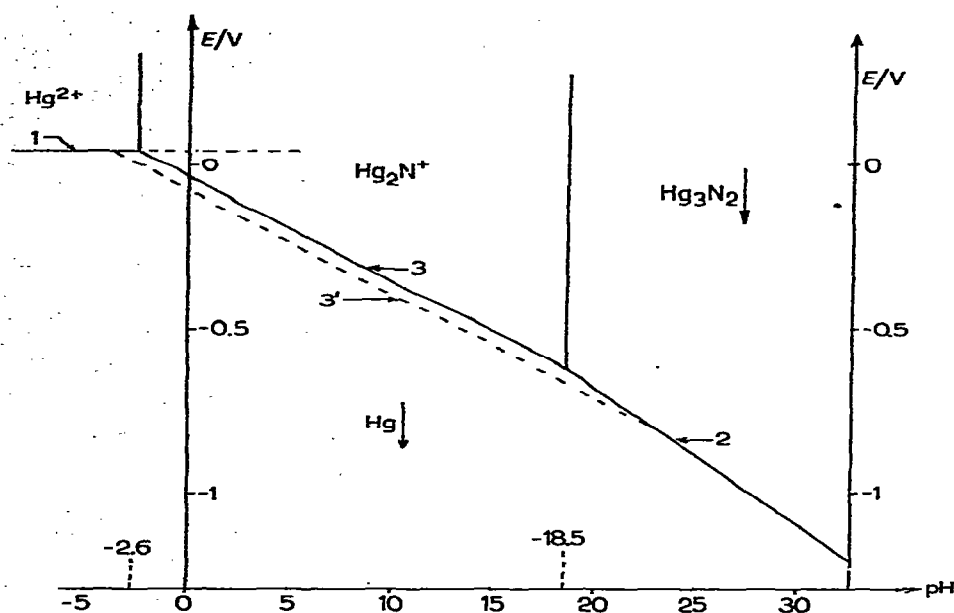
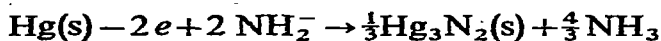


Fig. 5. Diagramme théorique potentiel-pH du système $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{\text{II}}$ à -60°C dans NH_3 liquide.

gramme potentiel -pH théorique du système du mercure.

En milieu acide, E_0 , le potentiel normal du système $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{\text{II}}$ est indépendant du pH de la solution: droite 1.

En milieu amidure, le mercure s'oxyde selon la réaction:

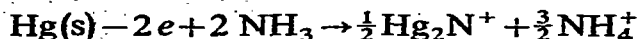


E le potentiel normal apparent du système varie comme:

$$E = E'_0 + 0.042 \text{ p}K_i - 0.042 \text{ pH}$$

E'_0 est le potentiel normal apparent du système à $\text{pH} = 32.7$ ($\text{pH} = \text{p}K_i$). La constante k_2 n'étant pas connue, nous supposons qu'il en est ainsi jusqu'à $\text{pH} = 18.5$, courbe 2. Ce pH est un pH minimal, la constante d'acidité de Hg_2N^+ étant inférieure à celle de l'eau.

En milieu neutre, l'oxydation du mercure a lieu selon la réaction:



Le système $\text{Hg(s)}/\text{Hg}_2\text{N}^+$ étant supposé rapide, son potentiel normal apparent varie comme $E = \text{cte} - \frac{3}{4} 0.042 \text{ pH}$. La courbe théorique représentative du système, courbe 3, Fig. 5, passe par le point de coordonnées $E = -0.61 \text{ V}$, $\text{pH} = 18.5$. Elle coupe la droite 1 à $\text{pH} = -2.6$. Cette valeur est maximale car la droite représentative du système $\text{Hg(s)}/\text{Hg}_2\text{N}^+$, courbe 3', Fig. 5, se situe obligatoirement en dessous de la droite 3.

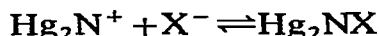
Si nous admettions ce schéma, l'espèce Hg^{2+} n'existerait pas dans NH_3 liquide, l'équilibre (1) serait totalement déplacé vers la droite. Ce qui n'est pas le cas, le système $\text{Hg(s)}/\text{Hg}_2\text{N}^+$ est stable en milieu acide ($\text{pH} < 3$). La réaction invoquée par Franklin⁹ pour expliquer la formation des sels de dimercuriammonium doit être considérée comme la somme de plusieurs équilibres acide-base:



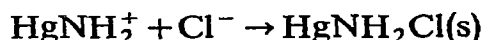
L'espèce HgN^- (équilibre (5)) est une base forte, elle réagirait quantitativement sur Hg^{2+} (acide fort) pour former Hg_2N^+ l'ion dimercuriammonium:



en présence de X^- Hg_2N^+ précipiterait



L'existence simultanée des espèces Hg^{2+} et $\text{Hg}_2\text{NX(s)}$ implique que la cinétique de l'un des équilibres (3)–(4)–(5) soit lente. Ce schéma n'est pas en contradiction avec le comportement différent du chlorure mercurique: en présence d'ions Cl^- la réaction s'arrêterait au premier stade par formation d'un complexe chlorure très stable:



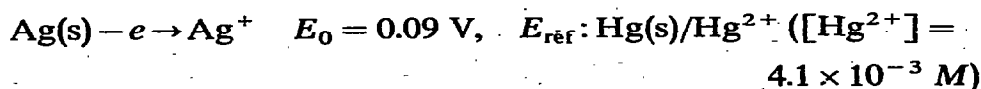
(2) Le système de l'argent

Le système oxydo-réducteur de l'argent, comme celui du mercure, est étroitement lié au pH des solutions dans l'ammoniac liquide.

(A) *Milieus acides et milieux neutres non tamponnés.* Dans ces milieux, l'oxydation de l'argent conduit à la formation de Ag^+ solvato sous la forme de complexes aminés.

La courbe voltampérométrique représentée sur la Fig. 6, courbe 1, présente un point d'inflexion lorsque l'intensité du courant est nul. Le potentiel d'équilibre d'une électrode d'argent est lent à s'établir. Cependant, lorsque la concentration des ions Ag^+ dans la solution est supérieure à 10^{-3} M , la loi de Nernst est suivie Fig. 2, courbe 2.

A -60°C , le système $\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$ est un système pseudo-rapide.



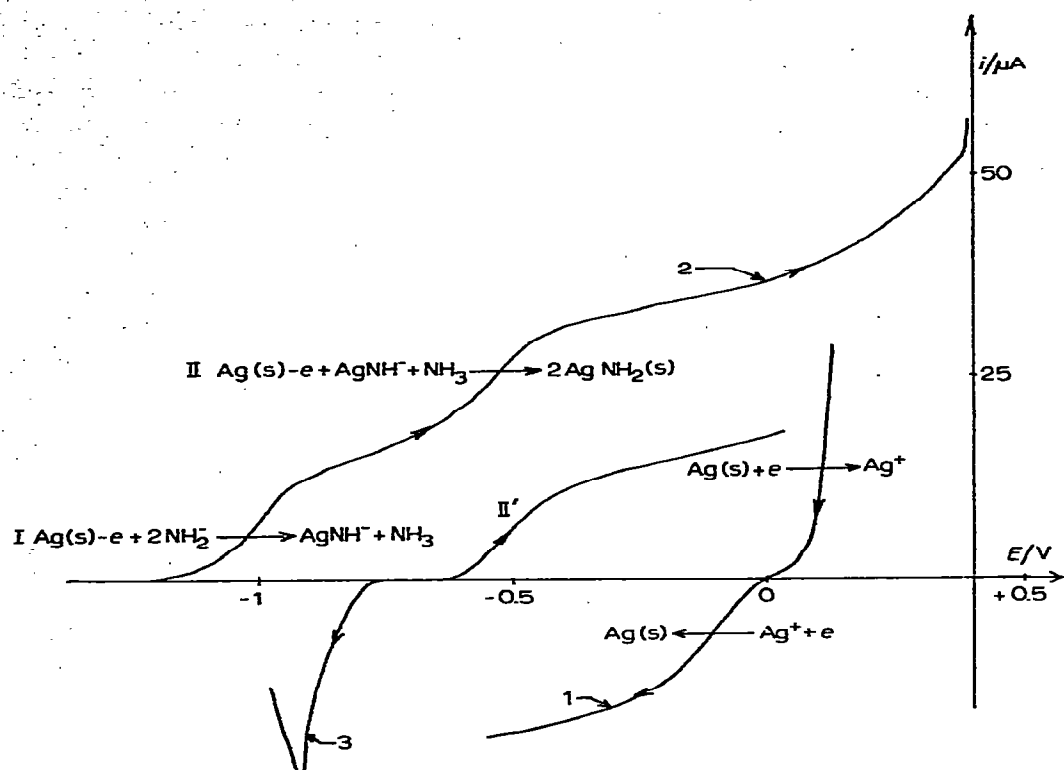
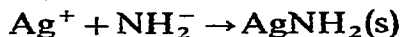
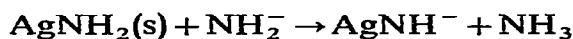


Fig. 6. Système oxydo-réducteur de l'argent. (1) En milieu acide, $[Ag^+]: 4 \times 10^{-3} M$; (2) en milieu basique $[NH_2^-]: 2.5 \times 10^{-2} M$. NH_3 liquide; $\theta = -60^\circ C$; $E_{ref}: Hg(s)/Hg^{2+}$.

(B) Milieux basiques. Selon Franklin¹¹, Ag^+ réagit sur l'amidure de potassium.

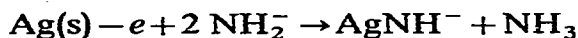


$AgNH_2$, l'amidure d'argent est peu soluble. Il peut être redissous dans un excès de KNH_2 . Le composé isolé par Franklin correspondrait à $AgNH^-$.



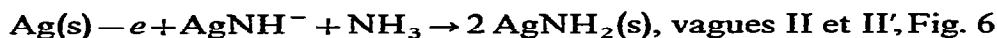
L'oxydation électrochimique de l'argent en présence d'ions NH_2^- a lieu en deux étapes, vagues I et II, Fig. 6.

La vague I correspond à la réaction :



L'addition d'ions Ag^+ dans une solution d'amidure de potassium entraîne progressivement la disparition de la vague I. Il n'apparaît pas de vague cathodique correspondant à la réduction du complexe $AgNH^-$ formé. A $-60^\circ C$ le système $Ag(s)/AgNH^-$ est lent dans l'ammoniac liquide.

En présence du couple $AgNH^-$ l'argent est oxydable :



La réduction du dépôt d'amidure, d'argent formé sur l'électrode au cours de l'oxydation intervient à partir de $-0.8 V$, courbe 3. Le système $Ag(s)/AgNH_2(s)$ est également un système lent à $-60^\circ C$ dans l'ammoniac liquide.

(3) Conclusion

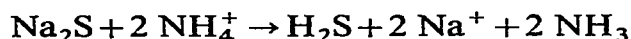
Le système oxydo-réducteur de l'argent, comme celui du mercure, est étroitement lié au pH des solutions. Toutefois, alors que le système du mercure est rapide aussi bien en milieux acides ($\text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$) qu'en milieux basiques ($\text{Hg(s)}/\text{Hg}_3\text{N}_2\text{(s)}$), le système oxydo-réducteur de l'argent est pseudo rapide en milieux acides ($\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$), il est lent en milieux basiques ($\text{Ag(s)}/\text{AgNH}^-$ et $\text{Ag(s)}/\text{AgNH}_2\text{(s)}$). Le système $\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$ peut donc constituer un bon système de comparaison qui a déjà été utilisé¹⁴. Pour notre part, nous lui avons préféré le système $\text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$ qui est beaucoup plus stable dans le temps: notre électrode de référence est constituée par un fil d'or amalgamé plongeant dans une solution acide ($\text{pH}=2$), d'ions Hg^{2+} ($c_0=4.1 \times 10^{-3} \text{ M}$) préparée par coulométrie.

II. ÉTUDE DES COMPLEXES SULFURE ET CYANURE DE L'ARGENT ET DU MERCURE

L'électrolyte indifférent utilisé au cours de ce travail est l'iodure d'ammonium dissous à la concentration 10^{-1} M . Les milieux acides ont été choisis d'une part, parce que les sulfures alcalins (sodium et potassium) ne sont pas solubles dans l'ammoniac liquide en milieux neutres, d'autre part, parce que les sels mercuriques ne sont solubles qu'en milieux acides; en milieux neutres, ils sont partiellement précipités sous la forme Hg_2NX .

(1) Les complexes du mercure

(A) *Complexe sulfure*. Dans l'ammoniac liquide, l'acide sulfhydrique est un diacide, seule la constante de dissociation de la première acidité est connue¹² $K_1 = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. A $\text{pH}=1$, le sulfure de sodium est sous la forme H_2S .



Les courbes d'oxydation de l'électrode, Fig. 7, sont mal définies et peu reproductibles.



Le dépôt de sulfure mercurique, formé sur l'électrode au cours de l'oxydation, n'est pas réductible. Le système $\text{Hg(s)}/\text{HgS(s)}$ est donc un système lent dans l'ammoniac liquide. Cependant, il est possible de suivre à une électrode de mercure le titrage des ions Hg^{2+} par les ions sulfure. Le point équivalent est obtenu pour $X=1$ (X : N^b d'équivalents de sulfure ajouté) Fig. 8, courbe 1.

(B) *Complexes cyanure*. Il existe quatre complexes stables entre les ions Hg^{2+} et CN^- dans les ammoniacates liquides¹³ à température ordinaire. Nous avons admis qu'il en était de même à -60°C dans l'ammoniac liquide; un abaissement de température ne peut que renforcer la stabilité de ces composés. Toutefois, alors que les différents systèmes oxydo-réducteurs mis en jeu sont rapides à température ordinaire, ils sont lents à -60°C .

La Fig. 9 reproduit l'évolution des courbes voltampérométriques tracées au cours d'un titrage potentiométrique des ions Hg^{2+} par les ions CN^- . Les potentiométries à courant nul, Fig. 10, présentent deux sauts de potentiel. Le premier correspond au complexe HgCN^+ , le second, plus important, est dû à la formation du complexe Hg(CN)_2 . La courbe 3, Fig. 9, a été tracée au second point équivalent du titrage $X=2$ (X : nombre d'équivalents de cyanure ajouté), elle comporte deux vagues,

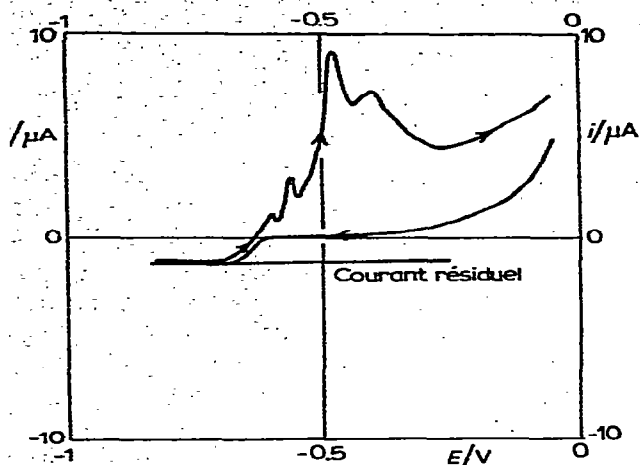


Fig. 7. Oxydation d'une électrode de mercure en présence de sulfure. NH_3 liquide; $\theta = -60^\circ\text{C}$; $[\text{KBr}] = 10^{-1} \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

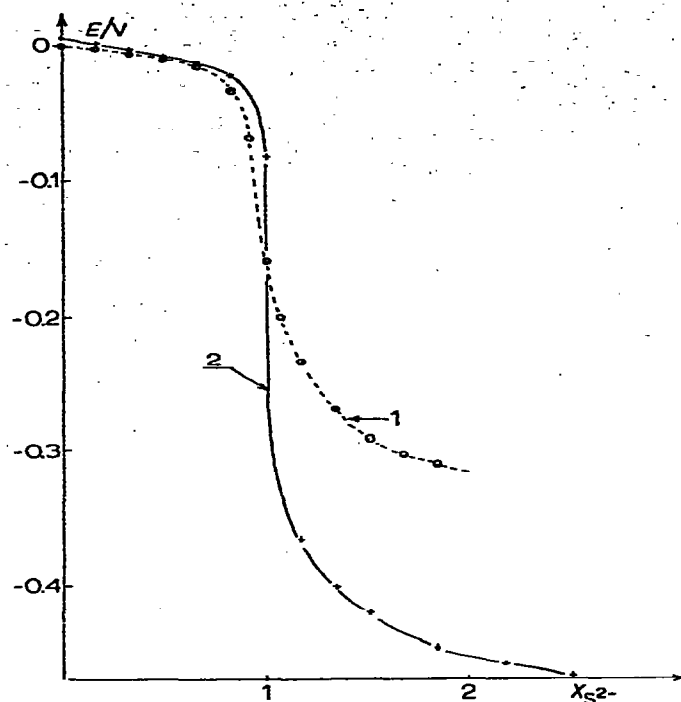


Fig. 8. Titrage potentiométrique (1) des ions Hg^{2+} , (2) des ions Ag^{+} par Na_2S à -60°C dans l'ammoniac liquide en milieu acide ($\text{pH} = 1$). $[\text{Ag}^{+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Hg}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

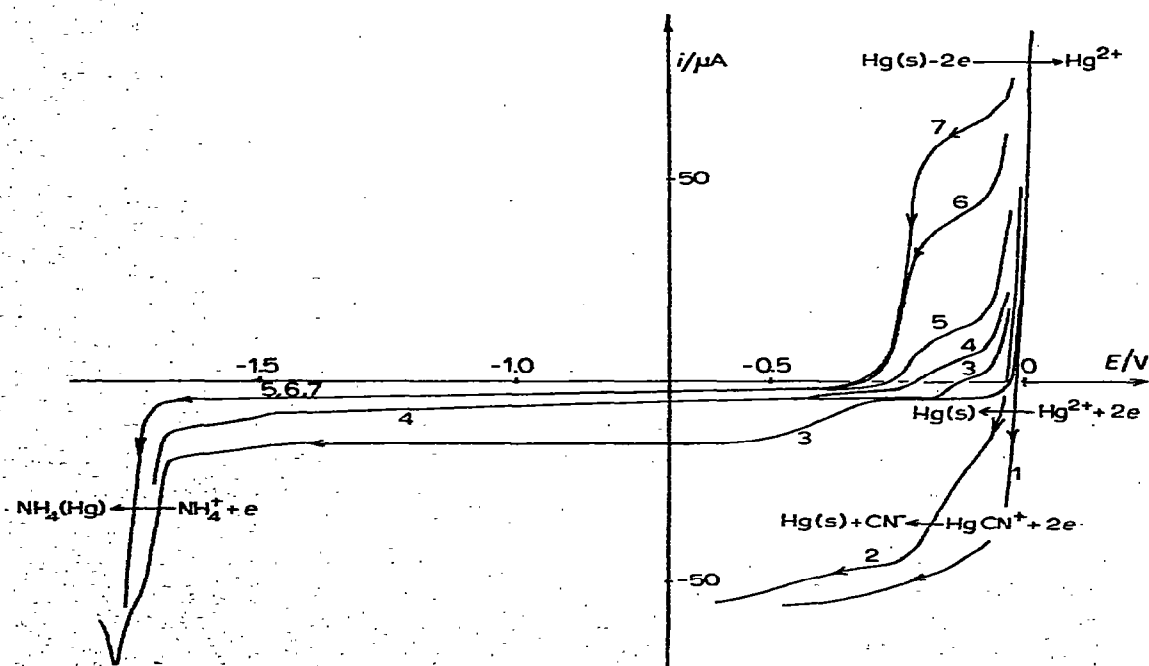


Fig. 9. Complexes cyanure du $\text{Hg}(\text{II})$. NH_3 liquide; $\theta = -60^\circ\text{C}$; $[\text{NH}_4\text{I}] = 10^{-1} \text{ M}$. Addition de KCN dans la solution $[\text{Hg}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$: (1) 0, (2) 1, (3) 2, (4) 3, (5) 4, (6) 6, (7) 7 éq. CN^- .

anodique et cathodique, toutes les deux de faible amplitude. La vague cathodique correspondrait, théoriquement, à la réduction du complexe $\text{Hg}(\text{CN})_2$. S'il en est ainsi, il faut admettre que le coefficient de diffusion de cette espèce est beaucoup plus petit que celui de Hg^{2+} et de HgCN^+ (courbes 1 et 2), ce qui n'est guère plausible. Cette vague serait une vague cinétique? Les recherches effectuées dans ce sens n'ont pas abouti. En effet, le critère de Levich est ici inapplicable: le dépôt de mercure provenant de la réduction du complexe entraîne une modification permanente de la surface de l'électrode. Par ailleurs, l'amplitude et la position de la vague cathodique semblent indépendantes de la température.

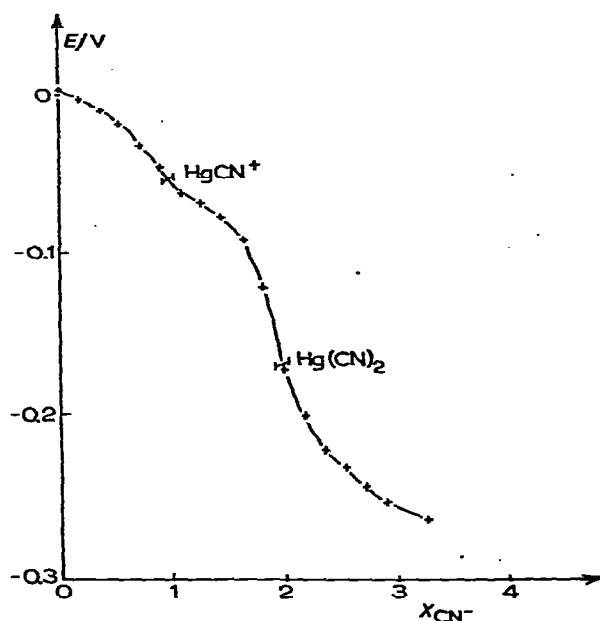
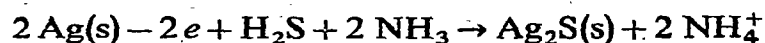


Fig. 10. Titrage potentiométrique des ions Hg^{2+} par KCN à -60°C dans l'ammoniac liquide, $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Pour $X=3$ et $X=4$, courbes 4 et 5, la vague cathodique disparaît, la vague anodique se développe lentement. Au-delà pour $X=5, 6, 7$, courbes 6, 7 et 8, la vague anodique croît plus rapidement. Son interprétation est assez compliquée, elle représente vraisemblablement la somme de plusieurs réactions électrochimiques dont le terme ultime serait la formation de HgCN^+ .

(2) Ces complexes de l'argent

(A) Complexe sulfure. En présence de H_2S l'argent s'oxyde vers -0.45 V Fig. 11.



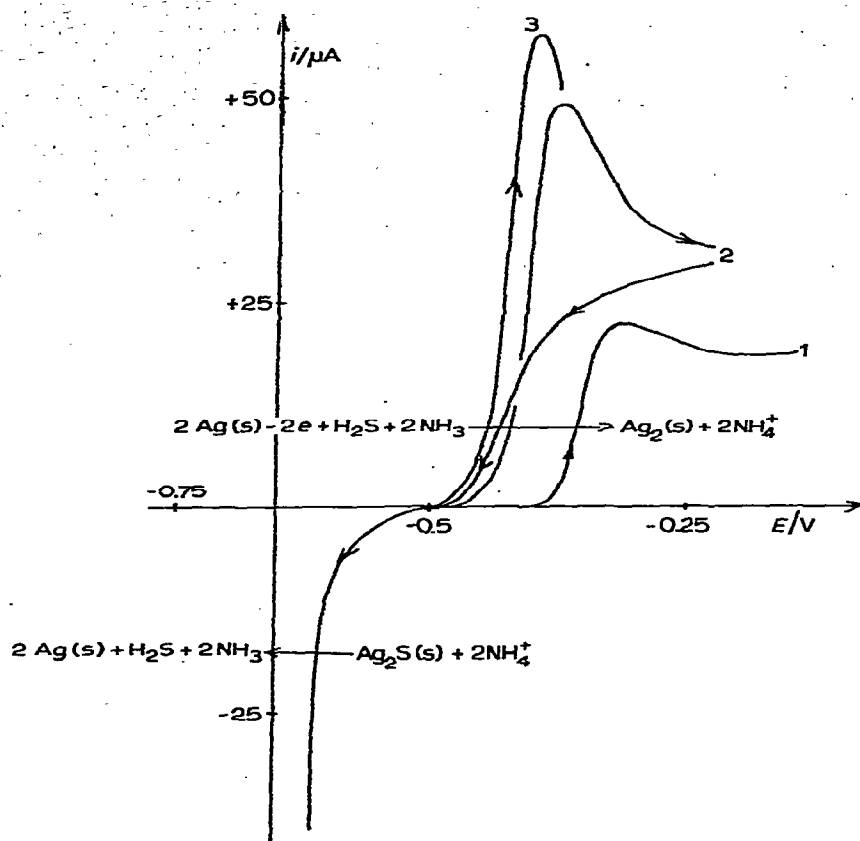


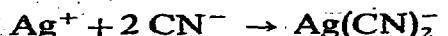
Fig. 11. Complexe sulfure de l'argent. NH_3 liquide; $\theta = -60^\circ\text{C}$; $(\text{NH}_4\text{I}) = 10^{-1} \text{ M}$; E_{ref} : $\text{Hg}(\text{s})/\text{Hg}^{2+}$. $[\text{Na}_2\text{S}]$: (1) 8.5×10^{-4} , (2) 2.1×10^{-3} , (3) $4.8 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Le dépôt noir de sulfure d'argent est réductible vers -0.6 V . L'écart entre la courbe anodique et la redissolution du dépôt montre que le système $\text{Ag}(\text{s})/\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ est lent à -60°C dans NH_3 liquide. Cependant, comme dans le cas du sulfure mercurique, il est possible de suivre à une électrode d'argent le titrage des ions Ag^+ par les ions sulfure, courbe 2, Fig. 8. Le saut de potentiel au point équivalent est plus important que dans le cas du titrage des ions Hg^{2+} . Il semblerait donc que le produit de solubilité du sulfure d'argent soit supérieur à celui du sulfure mercurique.

(B) *Complexes cyanure*. Comme dans les ammoniacates¹³ il existerait au moins deux complexes entre les ions CN^- et Ag^+ : AgCN et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

A -60°C la lenteur des différents systèmes électrochimiques mis en jeu rend impossible la détermination des constantes de dissociation des complexes formés.

La vague anodique correspondant à l'oxydation de l'argent en présence de cyanure Fig. 12, courbes 4 et 5, disparaît après addition dans la solution d'une quantité d'ions Ag^+ égale à la moitié de la quantité initiale de cyanure, il y a formation du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



Ce composé est réductible vers -1.2 V , -1.3 V .

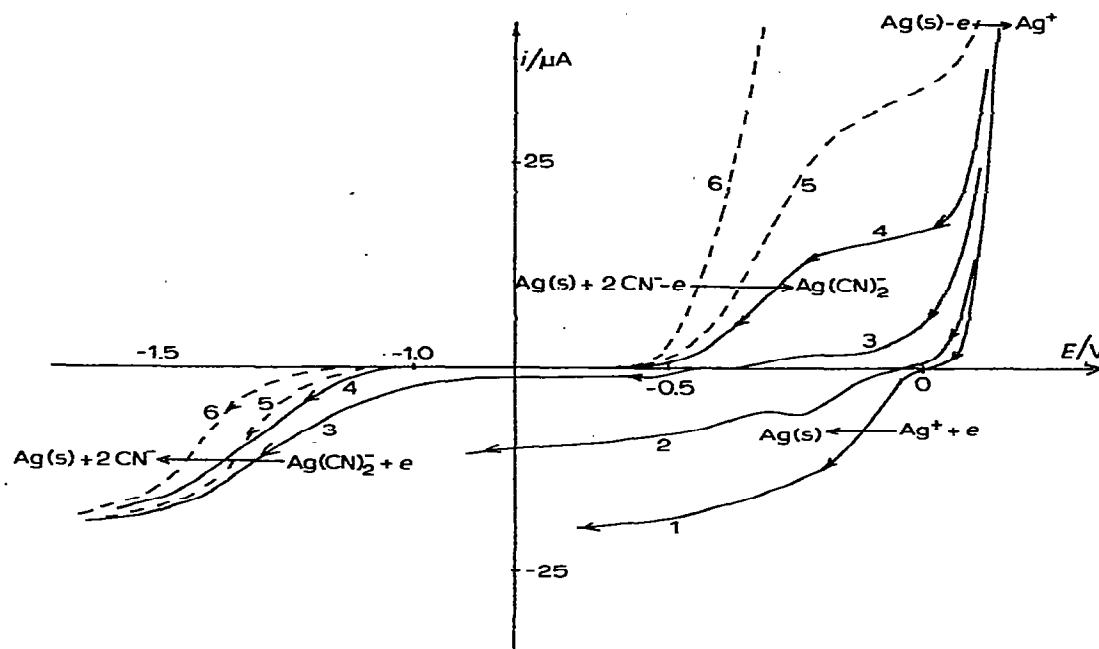
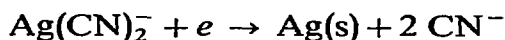


Fig. 12. Complexes cyanure de l'argent. NH_3 liquide; $\theta = -60^\circ\text{C}$; $[\text{KBr}] = 10^{-1} \text{ M}$; $E_{\text{ref}}: \text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$; $[\text{AgClO}_4] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$. KCN addition: (1) 0, (2) 1, (3) 2, (4) 4, (5) 7 éq.



L'existence du complexe AgCN n'a pu être montrée de façon formelle dans NH_3 liquide. Ce composé existe à température ordinaire dans les ammoniacates liquides¹³, il est logique de supposer qu'il en est de même à basse température.

Après l'addition d'un équivalent de cyanure (courbe 2, Fig. 12) dans une solution d'ions Ag^+ (courbe 1), l'intensité du courant cathodique diminue de moitié. Ceci est en bon accord avec la formation direct de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Toutefois, s'il en était ainsi, la vague correspondant à la réduction de ce composé devrait apparaître. Ce qui n'est pas le cas, courbe 2. Cette vague serait une vague cinétique correspondant à la réduction des ions Ag^+ provenant de la dissociation du complexe AgCN .

(3) Complexes iodure, bromure et thiocyanate de l'argent et du mercure

En utilisant comme électrolyte indifférent NH_4ClO_4 dissous à la concentration 10^{-1} M , nous avons constaté que l'oxydation du mercure et de l'argent n'est pas modifiée après addition dans la solution d'ions I^- , Br^- et SCN^- en forte concentration, 5×10^{-2} – 10^{-1} M . On peut en conclure que les complexes correspondants, aussi bien pour l'argent que pour le mercure n'existent pas dans l'ammoniac liquide, en milieux acides ($\text{pH} = 1$) et en solutions diluées.

III. CONCLUSION

A -60°C dans l'ammoniac liquide, nous avons montré que les systèmes oxydo-réducteurs de l'argent (Ag^0/Ag^1) et du mercure ($\text{Hg}^0/\text{Hg}^{\text{II}}$) sont étroitement liés au pH des solutions.

Ainsi, en milieux acides, l'oxydation électrochimique de ces deux métaux conduit à la formation de Ag^+ et Hg^{2+} solvatés sous la forme de complexes aminés.

En milieux neutres non tamponnés, si l'oxydation de l'argent reste inchangée, celle du mercure donne, en présence d'un anion X^- ($\text{X}^- : \text{ClO}_4^-, \text{Br}^-$ ou I^-), un sel de dimercuriammonium Hg_2NX peu soluble.

En présence d'amidure de potassium (milieux basiques), on observe la formation d'un seul composé dans le cas du mercure, Hg_3N_2 le nitrure mercurique peu soluble, de deux composés dans le cas de l'argent, AgNH_2 l'amidure d'argent et AgNH^- qui correspond à la redissolution de AgNH_2 dans un excès d'amidure de potassium.

Par ailleurs, nous avons également montré que les ions Ag^+ aussi bien que les ions Hg^{2+} ne forment pas de complexes stables avec les ions bromure, iodure et thiocyanate. Par contre, en présence d'ions sulfure ou cyanure, ils forment des complexes stables peu solubles dans le cas des sulfures, solubles dans le cas des cyanures. Les constantes de dissociation de ces composés n'ont pu être précisées, les différents systèmes électrochimiques mis en jeu étant lents à -60°C .

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Madame J. Badoz-Lambling, directeur de recherche au C.N.R.S. pour les nombreux conseils qu'elle nous a donnés. Nous la prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

RÉSUMÉ

A -60°C dans l'ammoniac liquide, les systèmes oxydo-réducteurs de l'argent (Ag^0/Ag^+) et du mercure ($\text{Hg}^0/\text{Hg}^{II}$) sont liés au pH des solutions. Les différents systèmes électrochimiques mis en jeu sont : $\text{Hg(s)}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$ en milieu acide, $\text{Hg(s)}/\text{Hg}_2\text{NX(s)}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) et $\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$ en milieu neutre, $\text{Hg(s)}/\text{Hg}_3\text{N}_2(\text{s})$, $\text{Ag(s)}/\text{AgNH}^-$ et $\text{Ag(s)}/\text{AgNH}_2(\text{s})$ en milieu basique.

En milieu acide, les ions Ag^+ et Hg^{2+} forment des complexes stables avec les ions sulfure et cyanure, ils ne forment aucun complexe avec I^- , Br^- et SCN^- .

SUMMARY

The oxidation products of mercury and silver electrodes in liquid ammonia depend on the acidity of the medium. Hg^{2+} and Ag^+ are obtained in acidic medium; Ag^+ and $\text{Hg}_2\text{NX(s)}$ ($\text{X} : \text{ClO}_4^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) in neutral medium; AgNH^- (or $\text{AgNH}_2(\text{s})$) and $\text{Hg}_3\text{N}_2(\text{s})$ in basic medium.

In acidic medium Hg^{2+} and Ag^+ cations form stable complexes with sulfide and cyanide, but not with iodide, bromide and thiocyanate anions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V. A. PLESKOV ET A. M. MONOSSOHN, *Acta Physicochim. URSS*, 2 (1935) 621.
- 2 S. MAKISHIMA, *J. Fac. Eng. Tokyo, Imp. Univ.*, 21 (1938) 115.
- 3 H. W. RITCHEY ET H. HUNT, *J. Phys. Chem.*, 43 (1939) 407.
- 4 V. A. PLESKOV, *Acta Physicochim. URSS*, 2 (1935) 679.

- 5 V. A. PLESKOV, *Acta Physicochim. URSS*, 13 (1940) 659.
- 6 H. A. LAITINEN ET C. J. NYMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3914; 70 (1948) 2241.
- 7 J. BESSIÈRE, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 1636.
- 8 M. HERLEM ET A. THIÉBAULT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 383.
- 9 E. C. FRANKLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27 (1905) 834.
- 10 H. HUNT ET L. BOUNCYK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3509; 55 (1933) 3528.
- 11 E. C. FRANKLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27 (1905) 827.
- 12 J. T. NELSON ET J. J. LAGOWSKI, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 862.
- 13 A. THIÉBAULT, M. HERLEM ET J. BADOZ-LAMBLING, *Rev. Chim. Minér.*, 3 (1966) 1005; A. THIÉBAULT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 3429.
- 14 M. HERLEM, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 1687.

J. Electroanal. Chem., 30 (1971) 203-217