

D. BENSON

introduction
aux
mécanismes
des
réactions inorganiques
en solution



MASSON & CIE

D. BENSON

introduction aux mécanismes des
réactions inorganiques en solution

MASSON & CIE

TABLE DES MATIÈRES

1. <i>Introduction</i>	I
Théorie des vitesses de réaction	1
Lois cinétiques et mécanisme	4
Approximation de l'état stationnaire	7
Solvant et Solvation des ions	12
Complexes inertes et labiles	14
Références et bibliographie	16
2. <i>Réactions de substitution des complexes métalliques</i>	17
A. — Complexes octaédriques	19
Hydrolyse acide	22
Aquation acidocatalysée	27
Réactions d'oxydation	31
Hydrolyse basique	34
Réactions sans coupure de liaison métal-coordinat	39
Réactions des complexes du platine (IV)	40
Réactions rapides	44
B. — Complexes plans carrés	52
Réactivité nucléophile	53
Effet d'un groupement non labile	57
Effet de solvant	60
Mécanisme de substitution	61
Effet du groupement remplacé	65
Catalyse électrophile	66
Complexes du nickel (II) et du palladium (II)	67
Complexes de l'or (III)	69
Complexes du rhodium (I)	69
Réactions de substitution des complexes pentacoordinés du platine (II)	70
C. — Complexes tétraédriques	71
Substitution sur le silicium, le germanium et l'étain	71
Réactions des métaux carbonyles	73
Réactions de substitution de Co (NO) (CO) ₃	74
Références et bibliographie	74
3. <i>Réactions d'oxydo-réduction des ions métalliques</i>	77
Réactions des sphères interne et externe	78
Réactions de la sphère externe	78
Réactions de la sphère interne	80
Coordinats inorganiques pontants des réactions de la sphère interne	85
Groupements organiques pontants dans les réactions de la sphère interne	86
Réactions un équivalent-un équivalent	88
Réactions deux équivalents-un équivalent	94
Réactions du thallium (III) et du thallium (I)	94
Réactions du mercure (I) et du mercure (II)	98
Réactions de l'uranium (IV)	100
Réactions du plutonium (VI)	101
Réactions du plomb (IV) dans l'acide acétique	102
Réactions de l'étain (II)	104
Résumé	105

1. Introduction

Théorie des vitesses de réaction Lois cinétiques et mécanisme Approximation de l'état stationnaire Solvant et Solvation des ions Complexes inertes et labiles
Références et bibliographie

2. Réactions de substitution des complexes métalliques

A.- Complexes octaédriques

Hydrolyse acide

Equation acidocatalysée

Réactions d'anation ...

Hydrolyse basique....

Réactions sans coupure de liaison métal-coordinat

Réactions des complexes du platine (IV)

Réactions rapides

B. - Complexes plans carrés.....

Réactivité nucléophile

Effet d'un groupement non labile

Effet de solvant...

Mécanisme de substitution

Effet du groupement remplacé

Catalyse électrophile.

Complexes du nickel (II) et du palladium (II).

Complexes de l'or (III)

Complexes du rhodium (I)

Réactions de substitution des complexes pentacoordinés du platine (II).

C.- Complexes tétraédriques....

Substitution sur le silicium, le germanium et l'étain.....

Réactions des métaux carbonyles ...

Réactions de substitution de Co (NO) (CO)₃

Référence et bibliographie..

3. Réactions d'oxydo-réduction des ions métalliques..

Réactions des sphères interne et externe

Réactions de la sphère externe

Coordinats inorganiques pontants des réactions de la sphère interne... Groupements organiques pontants dans les réactions de la sphère interne

Réactions de la sphère interne

Réactions un équivalent-un équivalent

Réactions du thallium (III) et du thallium (I)

Réactions du mercure (I) et du mercure (II) ...

Réactions de l'uranium (IV)

Réactions deux équivalents-un équivalent

Réactions du plutonium (VI)

Réactions du plomb (IV) dans l'acide acétique

Réactions de l'étain (II) ...Résumé..

Réactions deux équivalents-deux équivalents	106
Oxydation de l'uranium (IV) par le thallium (III)	106
Oxydation du mercure (I) par le thallium (III)	107
Oxydation de l'étain (II) par le plutonium (VI)	109
Réactions à plusieurs équivalents	109
Réactions du chrome (VI) et du chrome (III)	109
Réactions catalysées par des ions métalliques	113
Réactions de l'oxygène moléculaire avec les ions métalliques	118
Réactions catalysées de l'hydrogène moléculaire et de l'oxyde de carbone avec les ions métalliques	120
Réactions de l'électron hydraté	122
Références et bibliographie	128
4. Réactions des anions oxygénés	131
Réactions d'échange des hypobromites et des hypochlorites	131
Autres réactions des hypochlorites	133
Echanges d'oxygène entre les bromates et chlorates et l'eau	135
Echange d'oxygène des iodates avec l'eau	136
Echange de l'oxygène du periodate avec l'eau	138
Réaction chlorite-iodure	139
Réaction entre un iodate et un iodure	140
Réaction periodate-iodure	141
Réactions des anions oxygénés des halogènes avec les sulfites	142
Réaction des sulfites avec l'eau oxygénée	143
Substitutions nucléophiles sur le soufre	144
Oxydation de S (IV) par Cr (VI)	146
Echange chrome (VI)-chrome (III)	147
Oxydations induites avec Cr (VI)	148
Formation de complexe peroxy du chrome (VI)	151
Oxydation d'un iodure par un permanganate	153
Réaction permanganate-oxalate	153
Oxydation des cyanures par les permanganates	154
Réactions complémentaires des permanganates alcalins	156
Réactions des manganates	157
Références et bibliographie	158
5. Réactions radicalaires	160
Décomposition thermique d'un perdisulfate	160
Réaction fer (II)-perdisulfate	162
Oxydation induite de As (III) par le système fer (II)-perdisulfate	163
Oxydation d'un oxalate par un perdisulfate	164
Oxydation d'un oxalate catalysée par Ag (I)	166
Oxydation d'un thiosulfate par un perdisulfate	167
Oxydation du méthanol par le perdisulfate	168
Réaction eau oxygénée-perdisulfate	170
Décomposition catalysée de l'eau oxygénée	173
Preuve de l'existence des radicaux OH et HO ₂	174
Références et bibliographie	175
6. Réactions protolytiques	176
Réactions entre les ions H ⁺ et OH ⁻	176
Autres réactions mettant en jeu les ions H ⁺ et OH ⁻	178
Hydratation du gaz carbonique	180
Hydrolyse des halogènes	181
Références et bibliographie	182
Index alphabétique	183

Réactions deux équivalents-deux équivalents
Oxydation de l'uranium (IV) par le thallium (III)
Oxydation du mercure (1) par le thallium (III)
Oxydation de l'étain (II) par le plutonium (VI)
Réactions à plusieurs équivalents
Réactions du chrome (VI) et du chrome (III)
Réactions catalysées par des ions métalliques
Réactions de l'oxygène moléculaire avec les ions métalliques..
Réactions catalysées de l'hydrogène moléculaire et de l'oxyde de carbone avec les ions métalliques
Réactions de l'électron hydraté
Références et bibliographie ...

4. Réactions des anions oxygénés

Réactions d'échange des hypobromites et des hypochlorites
Autres réactions des hypochlorites....
Echanges d'oxygène entre les bromates et chlorates et l'eau.
Échange d'oxygène des iodates avec l'eau.
Échange de l'oxygène du periodate avec l'eau.
Réaction chlorite-iodure ...
Réaction entre un iodate et un iodure
Réaction periodate-iodure
Réactions des anions oxygénés des halogènes avec les sulfites
Réaction des sulfites avec l'eau oxygénée
Substitutions nucléophiles sur le soufre
Oxydation de S (IV) par Cr (VI)
Echange chrome (VI)-chrome (III)
Oxydations induites avec Cr (VI)
Oxydation d'un iodure par un permanganate
Réaction permanganate-oxalate
Formation de complexe peroxy du chrome (VI).
Références et bibliographie

5. Réactions radicalaires.....

Oxydation des cyanures par les permanganates
Réactions complémentaires des permanganates alcalins
Réactions des manganates
Oxydation d'un thiosulfate par un perdisulfate..
Oxydation du méthanol par le perdisulfate
Réaction eau oxygénée-perdisulfate
Décomposition catalysée de l'eau oxygénée
Références et bibliographie

6. Réactions protolytiques

Décomposition thermique d'un perdisulfate

Réaction ter (II)-perdisulfate.

Oxydation induite de As (III) par le système fer (II)-perdisulfate

Oxydation d'un oxalate par un perdisulfate

Oxydation d'un oxalate catalysée par Ag (1)

Preuve de l'existence des radicaux OH et HO₂

Hydrolyse des halogènes

Réactions entre les ions H⁺ et OH⁻ ..

Autres réactions mettant en jeu les ions H et OH⁻

Hydratation du gaz carbonique

Références et bibliographie

Index alphabétique..