

ETUDE DE LA STABILITE DES COMPLEXES DU CUIVRE(I)
AVEC DIVERSES MOLECULES SOUFREES DANS L'ACETONITRILE

M. DACHRAOUI* et J. VEDEL**.

*Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis,
B.P. 37 Belvédère - TUNIS

**Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée,
11, rue Pierre et Marie Curie - 75231 - 75231 - Paris Cedex 05 - FRANCE.

RESUME :

Nous avons étudié par potentiométrie la stabilité des complexes que forment le chlorure cuivreux et diverses molécules soufrées dans l'acétonitrile, solvant où le cuivre I est stable. Les molécules du type thiourée (S - C) forment des complexes stables. Celles du type thioéther (C - S - C) des complexes instables.

INTRODUCTION :

Dans l'acétonitrile, le cuivre(I) forme des complexes incolores, mais électroactifs. Les méthodes électroanalytiques sont donc les méthodes de choix pour déterminer leurs stabilités. Toutefois, nous avons rencontré de nombreuses difficultés pour choisir la méthode convenable. En polarographique, par exemple, l'analyse de l'équation d'une polarogramme montre que la réaction d'électrode ne vérifie pas les équations des réactions réversibles limitées par la diffusion, au-delà du premier tiers de la vague. Ce phénomène avait déjà été signalé par Manahan et Iwamoto(1). L'addition d'un ligand contenant un atome de soufre modifie souvent la cinétique de la réaction de réduction et change dans les conditions de la chronoampérométrie linéaire sur électrode de cuivre massif (diversement prétraité) ou électrolytique, dense (couleur rose saumon) ou poreux (couleur rouge brique). Le passage du courant modifiant le comportement de l'électrode, nous nous sommes tournés vers l'emploi de potentiométrie à courant nul. La encore, la nature de l'électrode a une très grande influence sur la qualité de la réponse observée. Les diverses électrodes de cuivre indiquées ci-dessus et une électrode de sulfure cuivreux, analogue à celle décrite par Heerman et Rechnitz(2) n'ont pas donné de résultats reproductibles. Finalement, l'électrode d'amalgame de cuivre préparée comme nous l'indiquons ci-dessous a donné des résultats satisfaisants.

Après avoir mis au point la méthode de mesure pour déterminer l'activité du cuivre(I) dans l'acétonitrile, nous avons établi un programme de calcul numérique pour déterminer les valeurs des constantes de formation des complexes à partir des courbes de tirage. Ce programme a donné des résultats valables pour les complexes peu stables, les complexes plus stables conduisant à des méthodes de détermination approchées.

I. PARTIE EXPERIMENTALE :

La méthode électroanalytique utilisée est le tirage potentiométrique (à courant nul) avec une électrode indicatrice d'amalgame de cuivre, d'une solution titrée de chlorure cuivreux dans l'acétonitrile, solvant où le cuivre(I) est stable par des solutions de molécules soufrées préparées par pesée dans le même solvant. Le traitement des courbes de tirage obtenues par la méthode de GRAN(3) permet de déterminer la nature du premier complexe formé et de préciser le titre exact de la solution titrante.

1.1. Les réactifs

L'acétonitrile (FLUKA) est utilisée comme solvant sans avoir subi une purification supplémentaire. Les solutions de chlorure cuivreux sont préparées à partir de chlorure cuivreux FLUKA. Ce produit contient une petite partie de chlorure cuivrique qui le colore en vert. Ce cuivre (II) est réduite en cuivre(I) au moyen d'un excès de cuivre en poudre, soit par ébullition à reflux pendant 30 minutes, soit à froid, sous l'action des ultrasons d'un bac de nettoyage ordinaire. Cette dernière méthode est plus rapide et plus efficace. Le titre des solutions a été déterminé par complexométrie en milieu aqueux avec comme indicateur le chromazurol S, après oxydation d'une prise d'essai par l'acide nitrique(4).

Les composés soufrés solides (la thiourée, le thioacétamide et le thiosemicarbazide) ont été utilisés après recristallisation dans l'alcool. Le thiophène et le diméthylsulfure liquides ont été utilisés sans purification supplémentaire.

1.2 Les électrodes

L'amalgame de cuivre est préparé en électrolysant une solution aqueuse de CuSO_4 (1M) légèrement acidifiée par l'acide sulfurique concentré à une densité de courant de l'ordre de $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$. La cathode est une nappe de mercure en contact permanent avec un fil conducteur de platine. Le mercure doit contenir à la fin de l'électrolyse 0,1% de cuivre. Après préparation, il est conservé dans une solution d'acide sulfurique 0,1M et ne doit pas être exposé à l'air où il s'oxyde très vite.

La mise en œuvre de l'amalgame dans une électrode à goutte pendante (type KEMULA) a été écartée en raison des inconvénient qu'elle a présentés : on a observé une tendance de l'électrolyte à s'infiltrer à l'intérieur du capillaire et à se déposer sur les parois ce qui provoque à la longue une rupture de la colonne d'amalgame. Nous avons préféré le déposer directement sur une électrode de platine poli. Dans ce but, un fil de platine est soudé à l'extrémité d'un tube de verre qui est ensuite arasé, de façon à ne laisser apparaître que la section droite du fil ($0,5 \text{ mm}^2$). Avant chaque utilisation la surface est soigneusement polie au papier abrasif. Le dépôt est précédé d'un nettoyage électrolytique. Dans ce but, on transvase une quantité convenable d'amalgame dans une solution d'acide perchlorique 1M. L'électrode de platine et une électrode auxiliaire, également de platine, sont introduites dans la solution d'acide et soumises à une tension de 3 volts, l'électrode à traiter servant de cathode. Après au moins trente minutes cette électrode est immergée dans l'almagame puis l'électrolyse est arrêtée. La section du fil de platine est alors recouverte d'un mince film d'amalgame de cuivre.

L'électrode de référence utilisée est une électrode $\text{Ag}^\downarrow / \text{Ag}^+$ (5). Elle est constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de perchlorate de lithium 0,1M à l'intérieur d'un compartiment séparé (volume : 5 ml). La concentration 10^{-2} M d'ions Ag^+ est réalisée par oxydation anodique du fil d'argent.

1.3. Tracé des courbes de titrage

Les courbes de titrage potentiométrique (à courant nul) ont été tracées en utilisant un montage à deux électrodes. Le potentiel d'équilibre de l'électrode indicatrice (amalgame de cuivre) par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag}^\downarrow / \text{Ag}^+$ 10^{-2} M est mesuré à l'aide d'un millivoltmètre (Tacussel, Minisis 5000).

Les courbes de titrage sont tracées au moyen d'un enregistreur (SEFRAM, Graphirac). Le millivoltmètre servant d'adaptateur d'impédance. Le réactif est ajouté à l'aide d'une burette automatique. La température du milieu étudié est maintenue à $(20 \pm 0,2^\circ\text{C})$ grâce à un thermostat à circulation d'eau (LAUDA). Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur Philips P880 ; la simulation a été réalisée sur une machine Hewlett - Packard 9825 A connecté à un traceur de courbe 9872.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX :

II.1. Etalonnage de l'électrode

Sur la figure 1 est représentée la courbe d'étalonnage de l'électrode d'amalgame de cuivre. On a porté la variation du potentiel d'équilibre de l'électrode en fonction de la concentration des ions de cuivre(I) progressivement ajoutés sous forme de perchlorate. La variation du potentiel est linéaire dans le domaine de concentration décrit, la pente observée étant égale à la pente théorique de Nernt (0,0595 V).

II.2. Les courbes de titrage

D'une manière générale les courbes obtenues point par point ou par enregistrement du potentiel ont été étudiées par la méthode de GRAN pour la détermination du point équivalent. La concentration en ligand est déterminée par pesée et vérifiée d'après les courbes de titrage de Cu(I).

La figure 2 représente la courbe de titrage d'une solution de chlorure de cuivre(I) (10^{-2} M) par une solution de thiourée ainsi que son traitement par la méthode de GRAN. Elle présente un point équivalent très net pour le rapport stoechiométrique 1 : 1. La valeur du volume de thiourée effectivement versée au point équivalent ($V_{p.E} = 4,91$ ml) permet de calculer la concentration totale de la solution de thiourée : thiourée $t = 1,018 \cdot 10^{-1}$ M (valeur prévue : $1 \cdot 10^{-1}$ M).

Dans le cas du thioacétamide (figure 3) la méthode de GRAN indique que le premier complexe formé répond à la formule Cu_2a (ta = thioacétamide). La concentration exacte de la solution de thioacétamide est : $C_{ta} = 8,12 \cdot 10^{-2}$ M.

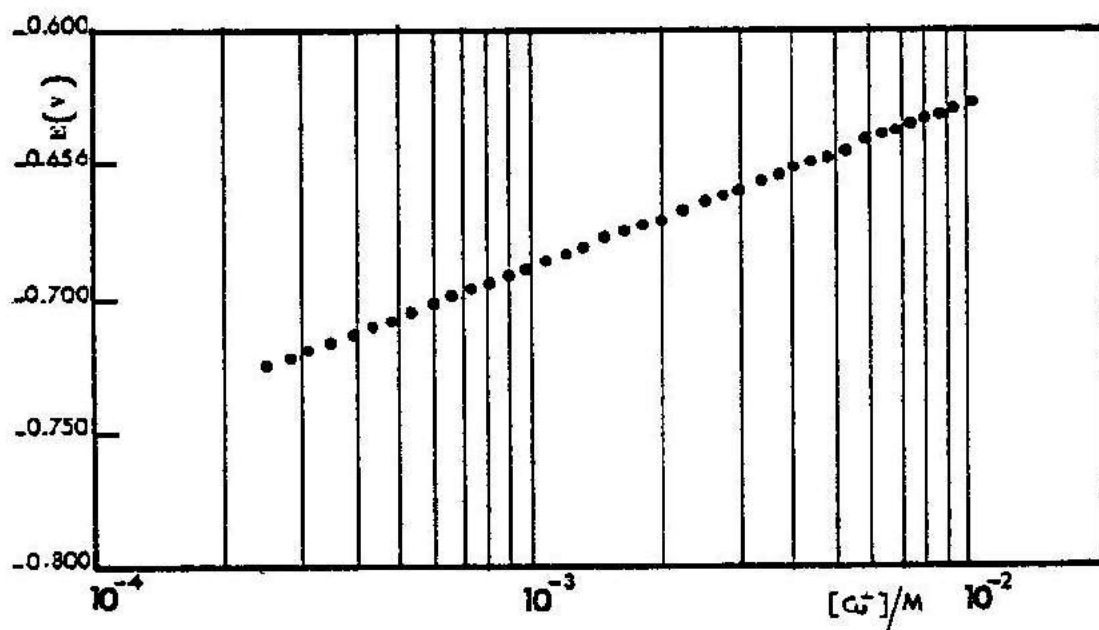


Figure 1 : Variation du potentiel d'électrode de l'amalgame du cuivre E(V) en fonction de la concentration de Cu⁺.

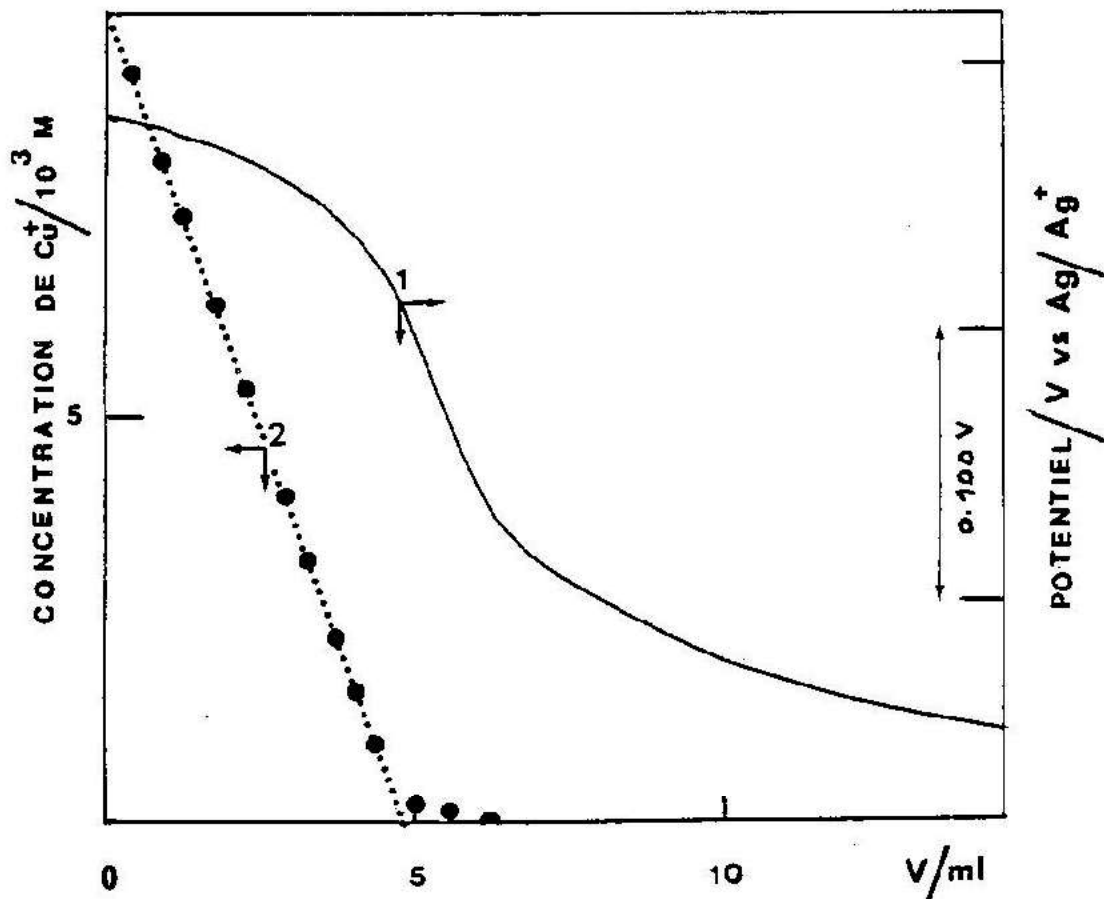


Figure 2 : Courbe de titrage du chlorure cuivreux ($10^{-2}M$) par la thiourée ($1,018.10^{-1}M$).

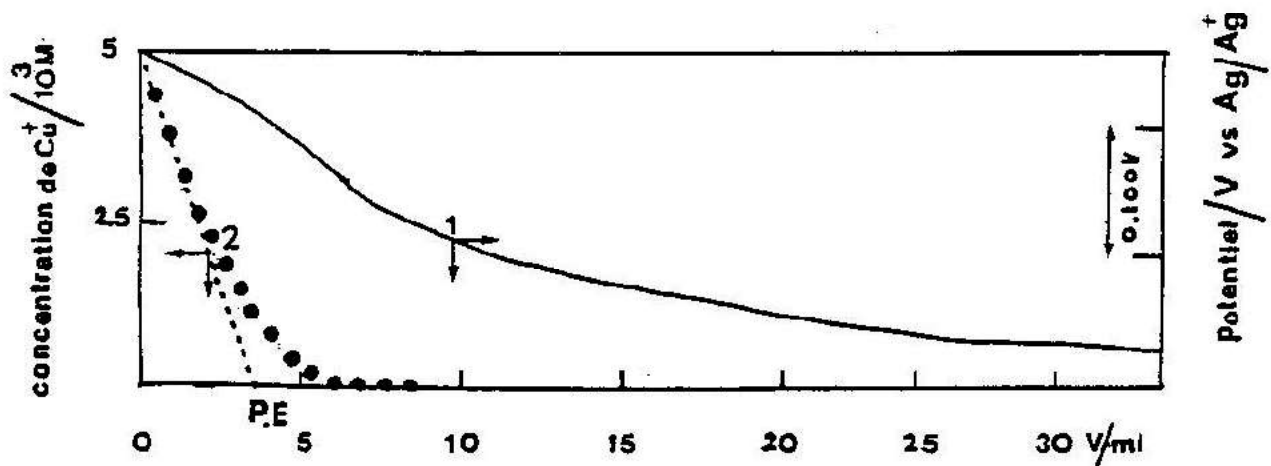


Figure 3 : Courbe de titrage du chlorure cuivreux ($5.10^{-3}M$) par le thiocétamide ($8,12.10^{-2}M$).

- (1) Variation du potentiel Vs Ag/Ag^+ ;
- (2) Variation de la concentration du cuivre (I) non complexé.

La courbe de titrage du complexe du chlorure de cuivre(I) par le thiosemicarbazide (figure 4) présente un point équivalent pour $V = 20$ ml, c'est-à-dire lorsque l'on a ajouté environ quatre fois plus de thiosemicarbazide que de cuivre. La courbe de GRAN montre que les premiers points conduisent à un point équivalent correspondant au complexe CuS_2^+ ($V = 10$ ml) ($ts =$ thiosemicarbazide), cette réaction étant peu quantitative. On trouve également le point équivalent du complexe CuS_4 pour $V = 20$ ml (mais moins nettement défini). Le titre de la solution est donc $5.10^{-3}M$ (valeur prévue : $5.10^{-2}M$).

Dans le cas des complexes formés entre le chlorure de cuivre (I) et le diméthylsulfure d'une part et le thiophène d'autre part, nous avons obtenu des courbes de titrage assez plates ce qui indique la faible stabilité des complexes.

11.3. Calcul des constantes de formation

Pour les complexes peu stables, on a utilisé une méthode d'enregistrement par les moindres carrés qui consiste à déterminer l'ensemble des constantes de formation qui rend mieux compte des données expérimentales (6). Pour les complexes stables, le programme ainsi établi s'est trouvé en défaut, vraisemblablement par suite d'erreurs dans les arrondis. On a alors procédé par simulation (7) : on calcule, comme il est indiqué ci-dessous, l'ordre du complexe supérieur. Puis, on trace les courbes de titrage correspondant à diverses valeurs supposées des constantes des complexes intermédiaires. On conserve l'ensemble des données qui reproduit le mieux la courbe de titrage expérimentale.

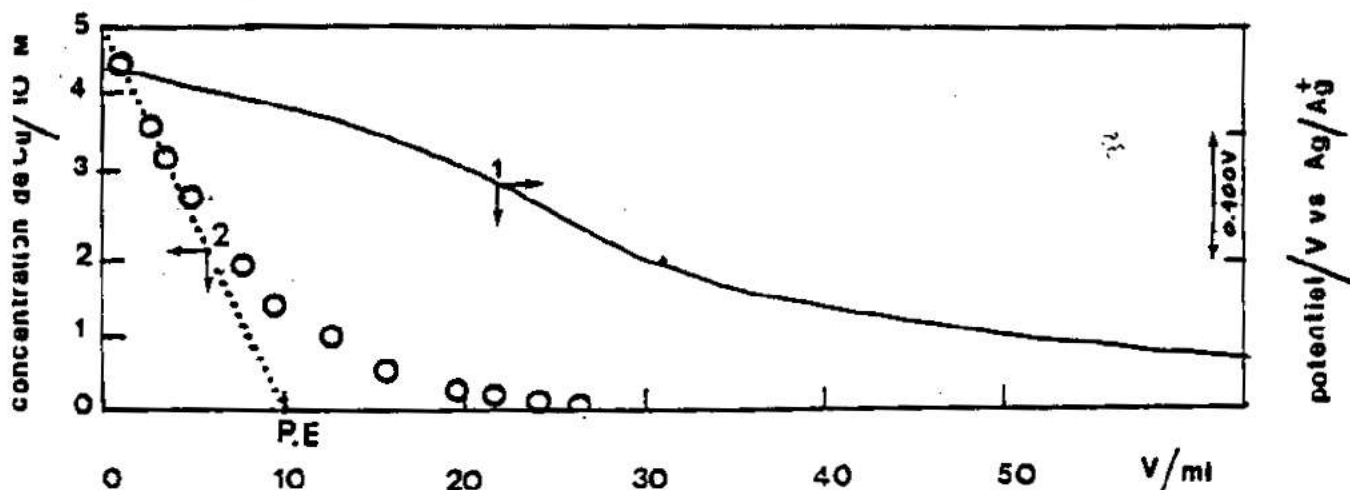


Figure 4 : Courbe de titrage du chlorure cuivreux ($5.10^{-3}M$) par le thiosemicarbazide ($5.10^{-2}M$).

- (1) Variation du potentiel Vs Ag/Ag^+ ;
- (2) Variation de la concentration du cuivre (I) non complexé.

II.3.1. Equations utilisées

Soit un ion métallique M^{L+} , représenté schématiquement par M, qui forme en solution un complexe avec le ligand L. L'équilibre de formation du complexe s'écrit :



auquel est associée la loi d'action de masse :

$$\beta_1 = (ML) / (M)(L)$$

où $|Q|$ représente l'activité de l'espèce Q. Si les coefficients d'activité peuvent être considérés comme constants, alors [2] devient :

$$\beta_1 = |ML| / |M||L| \quad |3|$$

où $|Q|$ est cette fois la concentration de Q. M et L forment souvent plusieurs complexes, selon des équilibres du type :



caractérisés par :

$$\beta_j = |ML_j| / |M||L|^j \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad |5|$$

Le problème est de déterminer les valeurs de β_j . On utilise les courbes de titrage du métal M par le ligand L, c'est-à-dire qu'à un volume V_0 de M à la concentration initiale C_0 ; on ajoute des volumes croissants V_i du ligand L à la concentration C_L , en mesurant après chaque addition la concentration $|M|_i$ de M non complexé. Cette grandeur $|M|_i$ est obtenue, dans le cas présent par potentiométrie. Le potentiel E de l'électrode indicatrice est relié à M par la relation de NERNST :

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln |M| \quad |6|$$

Initialement, pour la valeur $|M|_0 = C_0$ on a : $E_0 = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln C_0$

et après l'addition i : $E_i = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln |M|_i$

de sorte que (en posant $\Delta E_i = E_0 - E_i$) :

$$|M|_i = C_0 \exp (-nF \Delta E_i / RT)$$

On écrit alors les équations de conservation de la matière (bilans) :

$$\text{Bilan du métal :} \quad V_0 C_0 = (V_0 + V_i) \sum_{j=0}^N |ML_j| \quad |8|$$

En combinant les expressions [5] et [8], il vient :

$$\frac{V_0}{V_0 + V_i} + \frac{C_0}{|M|_i} = \sum_{j=0}^N \beta_j |L|_i^j \quad (\beta_0 = 1) \quad |9|$$

Le membre de gauche de l'expression [9] ne contient que des grandeurs mesurées. On l'appelle fonction de Fronaeus (8), $F_{0,i}$ définie par :

$$F_{0,i} = \sum_{j=0}^N \beta_j |L|_i^j \quad (\beta_0 = 1) \quad |10|$$

On voit apparaître dans le membre de droite, la concentration du ligand non complexé, $|L|_i$. Cette grandeur n'est pas exactement connue. En effet, lorsque l'on ajoute la quantité $V_i C_L$ de ligand, une partie disparaît pour former le complexe. La valeur exacte $|L|_i$ peut être calculée en écrivant le bilan du ligand :

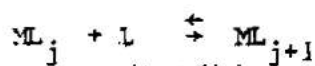
$$V_i C_L = (V_0 + V_i) (|L|_i + |ML|_i + 2|ML_2|_i + \dots + N|ML_N|_i)$$

$$\frac{V_i C_L}{V_0 + V_i} = |L|_i + |M|_i \cdot \sum_{j=1}^N j \beta_j |L|_i^j \quad |11|$$

La relation entre $|L|_i$ et $V_i C_L$ fait intervenir les grandeurs β_j à déterminer. Un cas est cependant simple, c'est le cas où l'on a ajouté un excès de ligand. Dans ce cas, l'expression [11] se simplifie en écrivant :

$$|L|_i = \frac{V_i C_L}{V_0 + V_i} \quad |12|$$

D'autre part, on forme alors le complexe d'ordre supérieur N, tous les équilibres du type



étant déplacés vers la droite à cause de l'excès de L. L'expression [10] devient alors :

$$F_{0,i} = \beta_N |L|_i^N \text{ de sorte qu'en portant la variation de } \log Y \text{ en fonction de } \log |L| \text{ on obtient}$$

une droite dont la pente est égale à l'ordre supérieur de complexe N et l'ordonnée à l'origine à $\log \beta_N$

II.3.2. Cas des complexes peu stables

La méthode des moindres carrés consiste à minimiser la somme des carrés des erreurs [9] :

$$S = \sum_{i=1}^N W_i (F_{0,i} - \sum_{j=0}^N \beta_j X_i^j)^2 \quad |13|$$

W_i est le poids de la mesure i . Cette pondération est rendue nécessaire par le fait que $F_{0,i}$ n'est pas linéairement reliée à la grandeur mesurée ΔE_i . On utilise comme coefficient de pondération la valeur

$$W_i = \frac{1}{(F_{0,i})^2} \cdot \frac{K^2}{2,303^2} \cdot \frac{1}{(d\Delta E_i)^2} \quad (K = \text{constante})$$

Le polynôme à ajuster est le polynôme donné par l'expression |10|.

$$F_0 = \beta_0 + \beta_1 X + \dots + \beta_j X^j + \dots + \beta_N X^N$$

Le calcul des moindres carrés conduit à $N + 1$ équations à $N + 1$ inconnues (équations normales) qui sous la forme matricielle s'écrivent :

$$(\Sigma MX) (B) = (\Sigma MX)$$

Le calcul de l'ensemble des β revient donc à résoudre les N équations à N inconnues représentées par l'équation matricielle |14|.

Les valeurs de β_j obtenues constituent une meilleure approximation que celles que nous avons initialement déterminées. Elles permettent de recalculer des valeurs de X_j meilleures que les précédentes. Avec celles-ci on calcule de nouvelles valeurs de β_j et ainsi de suite jusqu'à ce que la précision sur les β soit jugée satisfaisante.

L'organigramme général du programme de calcul est représenté sur la figure 5.

Deux méthodes de résolution des équations normales ont été essayées : la plus simple (résolution par la méthode de Gauss (1) s'étant trouvée en difficulté, nous avons dû faire appel à la méthode des polynômes orthogonaux (11) (12).

II.3.3. Cas des complexes stables

La courbe de titrage calculée $\Delta E_i = f(V_i)$ pour un ensemble donnée de β_j est obtenue en éliminant $|M|$ entre les expressions |7| et |9|. La valeur de $|L|$ correspondante peut être obtenue à partir de |11|, qui est un polynôme de degré N connu, que l'on peut résoudre par la méthode de Newton.

ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
thiourée	4,3	7,5 6,3 (a)	8,3	-
thiocétamide	3,7	6,9	7,7	-
thiosemicarbazide	-	3,0	8,3	9,7
diméthylsulfure	0,5	1,5	-	-
thiophène	1,5	2,9	-	-

Tableau I : constantes de stabilité des complexes du chlorure cuivreux avec les ligands soufrés étudiés.

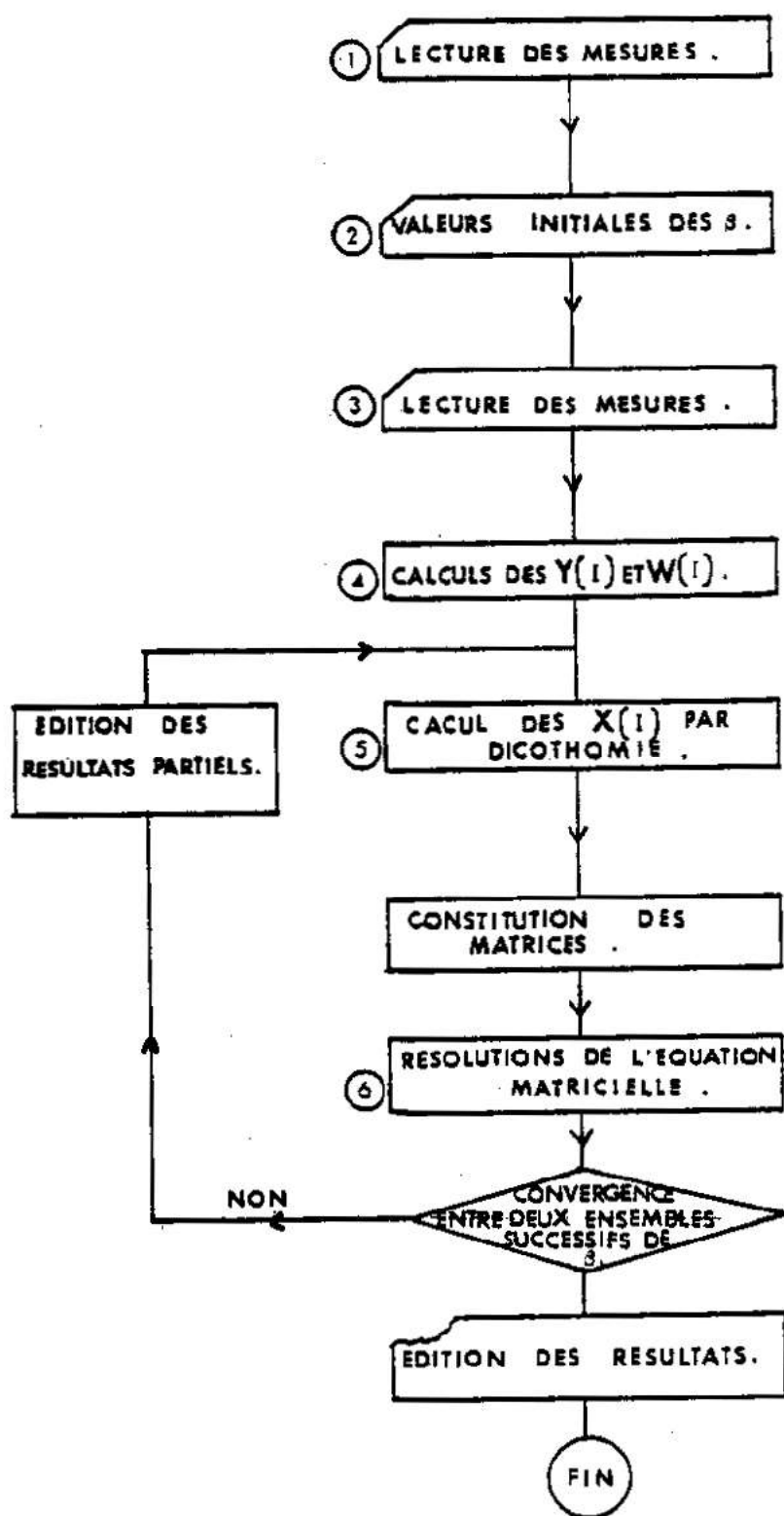


Figure 5 : Organigramme général du programme

III. DISCUSSION

Dans le Tableau I sont reportés les valeurs des constantes de formation obtenues dans ce travail, ainsi que la valeur déjà publiée de Heerman et Rechnitz (2). La différence qui subsiste peut être attribuée à la présence de perchlorate d'ammonium dans les solutions étudiées par ces auteurs.

les orbitales sp^3 (15). Le thiophène est donc une base moins molle que le diméthylsulfure et forme ainsi des complexes moins stables avec le cuivre I. Même, la mollesse de la base décroît dans l'ordre thiosemicarbazide, thiourée, thioacétamide, par suite de la diminution de polarisabilité des liaisons C = S, entraînant une diminution de la stabilité des complexes.

IV. CONCLUSION

On peut considérer deux parties dans ce travail :

La partie expérimentale, pour laquelle nous avons cherché à mettre au point une méthode indicatrice de l'activité des ions Cu^{+} . Des résultats convenables ont été obtenus en employant une électrode d'amalgame de cuivre. Tous les essais entrepris avec des électrodes métalliques et à courant non nul ont été négatifs, le comportement des électrodes étant modifié dès l'addition de ligands contenant du soufre. On peut relier ce phénomène au rôle important que jouent ces composés lors de l'électrocrystallisation des métaux et particulièrement du cuivre.

La partie d'analyse des résultats, qui nous a montré que comme pour la méthode graphique une méthode numérique basée sur l'exploitation statistique des courbes de titrage n'était applicable que pour la détermination de la stabilité des complexes peu stables. Pour les complexes les plus stables, nous avons dû employer des méthodes plus traditionnelles et beaucoup moins précises parceque n'utilisant que quelques points parmi tous les points existants et au prix d'approximation limitant la précision finale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. E. MANAHAN et R. T. IWAMOTO, Inorg. Chem., (1965), 1409.
- (2) L. F. HEERMAN et G. A. RECHNITZ, Anal. Chem., (1972), 44, 1655.
- (3) G. GRAN, Analyst, 77, 661 (1952).
- (4) Méthode d'analyse complexométrique par les titriplex. E. MERCK, Darmstadt Allemagne (R.F.A.).
- (5) J. P. BILLON, J. Electroanalyt. Chem., Vol 1 (1960), 486.
- (6) G. PICARD et J. VEDEL, Bull. Soc. Chim., (Fr. (1969), 2557.
- (7) R. ROSSET, D. BAUER et J. DESBARRES, Chimie analytique des solutions et microinformatique, Masson, Paris (1979).
- (8) S. FRONAEUS, Acta Chem. Scand., 4 (1950), 72.
- (9) "Statistical adjustment of data", W. DEMING, Dorser publications, Inc., New-York (1964).
- (10) "Numerical methods with Fortran IV", cas étudiés par W. S. DORN et Daniel D. Mc. CRACKEN
- (11) G. E. FORSYTHE, "Generation and use of orthogonal polynomials for data fitting", Journal of S.I.A.M., 5 pp. 74-78. (1957).

- (12) "Applied Numerical Methods" par B. CARNAHAM, H. A. LUTHER et J. O. WILKES, (1969), 573-592.
- (13) R. G. PEARSON, Science, 172, (1966).
- (14) R. S. DRAGO et B. B. WAYLAND, J. Am. Chem. Soc. ; 87, 3571 (1965).
- (15) H. J. HINZE, M. A. WITEHEAD et H. H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc., 85, 148 (1963).