

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES COMPLEXES CUIVRE(I)S-HMPT DANS L'ACÉTONITRILE

A. CHERNI, M. DACHRAOUI et R. KOSAI

Laboratoire de Chimie Analytique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis - Tunisie.

RESUME

Nous avons étudié par potentiométrie à courant nul, en utilisant une électrode indicatrice d'amalgame de cuivre à 0,1 %, la stabilité des complexes que forme le chlorure cuivreux avec l'hexaméthylthiophosphoramide (S-HMPT) dans l'acétonitrile. La S-HMPT forme des complexes peu stables d'ordre supérieur égal à 3. La détermination des constantes de stabilité des complexes a été effectuée à la fois par la méthode graphique et par la méthode statistique. La seconde méthode offre, toutefois, une meilleure garantie de précision. Les résultats obtenus par cette méthode sont les suivants : $\beta_1 = 1,27 \cdot 10^1$, $\beta_2 = 1,89 \cdot 10^2$, $\beta_3 = 3,97 \cdot 10^4$.

SUMMARY

Mixed complex formation reactions between CuCl and hexamethylthiophosphoramide (S-HMPT) have been studied in acetonitrile at 25°C, by potentiometric measurements using a Cu(Hg) as indicator electrode.

Results from graphical and numerical calculations methods demonstrated the formation of complexes. The superior order of which is equal to 3. However, the second method gives a better guarantee of precision. The results obtained by this method are $\beta_1 = 1,27 \cdot 10^1$, $\beta_2 = 1,89 \cdot 10^2$ and $\beta_3 = 3,97 \cdot 10^3$.

I. INTRODUCTION

Dans le but de continuer notre étude sur le comportement chimique du cuivre (I) vis-à-vis de certains composés organiques du soufre et de l'azote (réf. 1,2) nous proposons dans ce travail une étude potentiométrique de la stabilité des différentes espèces de l'ion Cu(I) complexé par la S-HMPT dans l'acétonitrile, solvant dans lequel le Cu(I) est particulièrement soluble et stable (réf. 3).

Dans le titrage potentiométrique à courant nul, la nature de l'électrode indicatrice a une très grande influence sur la qualité de la réponse observée. L'électrode d'amalgame de cuivre a donné des résultats satisfaisants (réf. 2, 4).

L'exploitation des courbes de titrage du Cu(I) par la S-HMPT a été réalisée d'une part par la méthode graphique de Deford et Hume (réf. 5) et d'autre part par une méthode de calcul statistique (méthodes des moindres carrés) pour laquelle nous avons établi un programme de calcul numérique.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Le solvant utilisé est l'acétonitrile Fluka (purum p.a) (99 % de pureté), n'ayant pas subi de purification supplémentaire.

Le chlorure cuivreux CuCl que nous avons utilisé est un solide de pureté supérieure à 97 %, Fluka (purum p.a). La solution incolore et limpide de chlorure cuivreux est préparée à partir de CuCl en le faisant réagir sur du cuivre pur en poudre (Fluka) au voisinage de la température d'ébullition de l'acétonitrile ($T.E = 82^\circ\text{C}$) pendant 30 minutes. L'emploi d'un bac ultrasonore nous a donné la même décoloration en un temps plus court.

Le ligand utilisé est l'héxaméthylthiophosphoramide (S-HMPT). C'est un solide blanc, synthétisé selon une méthode déjà décrite (réf. 6, 7, 8), de température de fusion 29°C , de densité 1,507, de température d'ébullition 94°C à 1,5mm de Hg (réf. 14).

L'électrolyte support est le perchlorate de tétrabutylammonium TBAP 0,1 M. C'est un produit Fluka (purum p.a), de pureté supérieure à 98 %. Il a été utilisé sans purification supplémentaire.

L'électrode indicatrice utilisée est une électrode d'amalgame de cuivre à 0,1 % : c'est une électrode de platine poli de surface $0,005 \text{ cm}^2$ sur laquelle est déposée une goutte de Cu(Hg) 0,1 % (réf. 2) et qu'on conserve en dehors des mesures dans une solution d'acide sulfurique 0,1 M et ne doit pas être exposé à l'air où il s'oxyde très vite.

L'électrode de référence est une électrode (Tacussel), formée de deux compartiments séparés. Le premier contient un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent de molarité 0,1 M dans l'acétonitrile, le second contient l'électrolyte support TBAP 0,1 M dans le même solvant (réf. 10, 11).

Toutes les mesures potentiométriques sont effectuées dans une cellule à double parois maintenue à $(25 \pm 0,5^\circ\text{C})$ par un thermostat à circulation d'eau et sous une atmosphère d'azote U . Les différences de potentiel sont mesurées à l'aide d'un millivoltmètre Tacussel ISIS 20000. Les solutions du réactif titrant sont ajoutées à l'aide d'une burette automatique Metrohm, Dosimat 535. Les courbes potentiométriques sont tracées à l'aide d'un potentiographe Metrohm E 536.

Les calculs statistiques ont été effectués sur un ordinateur "digital VAX 11/780". Les courbes qui sont représentées ci-dessous ont été tracées à l'aide d'un logiciel microsoft EXCEL sur un microordinateur Macintosh.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III. 1. Etalonnage de l'électrode indicatrice

L'étalonnage de l'électrode d'amalgame de Cuivre à 0,1 % est réalisé à l'aide d'une solution de CuCl dans l'acétonitrile en présence de TBAP 0,1 M. La figure 1 montre la variation du potentiel d'équilibre de l'électrode indicatrice en fonction du logarithme décimal de la concentration de Cu(I) .

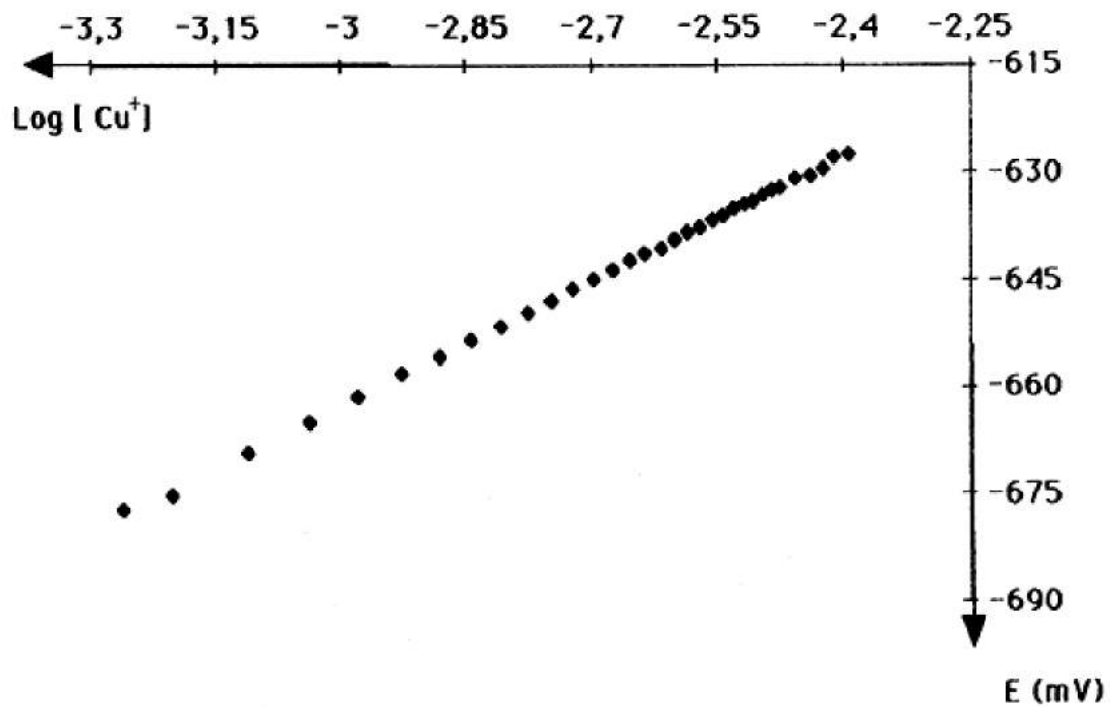


Figure 1 : Variation du potentiel d'électrode à amalgame de cuivre E (mV) en fonction de la concentration en Cu (I).

On constate que la courbe $E_i = f(\log [Cu(I)]_i)$ est linéaire dans le domaine de concentration décrit ($4 \cdot 10^{-3}$ à $5,4 \cdot 10^{-4} M$), de pente égale à 0,062 Volt et d'ordonnée à l'origine égale à - 0,526 Volt, ce qui montre le comportement Nernstien de l'électrode indicatrice dans ce domaine de concentration.

III. 2. Courbe de titrage

La non quantitativité de la réaction de complexation du Cu(I) par la S-HMPT peut être vérifiée facilement à partir de la transformée de GRAN de la courbe de titrage (figure 2). Cette méthode consiste à porter la concentration de Cu(I) libre en solution en fonction du volume de ligand ajouté V_i : $[Cu(I)] = f(V_i)$. Par ailleurs, on peut calculer en tout point de la courbe de titrage la concentration du métal libre en solution à partir de l'équation de Nernst :

$$[Cu(I)] = C_0 \cdot 10^{\frac{(E_i - E_0)}{0,062}} \quad [1]$$

E_0 étant le potentiel d'équilibre de la solution de Cu(I) au début du titrage.

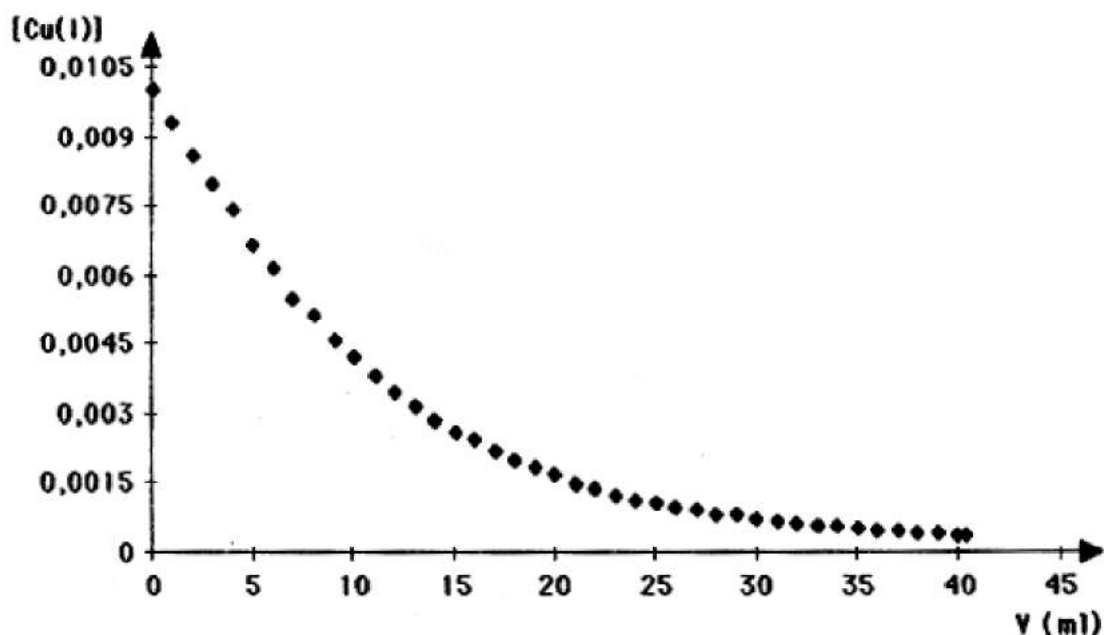
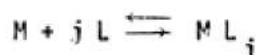


Figure 2 : Courbe de titrage de 30 cm³ d'une solution de chlorure cuivreux (0,01M) par une solution de S-HMPT (0,09M) : variation de la concentration du Cu(I) non complexé en fonction du volume de la S-HMPT.

III. 3. Calcul des constantes de stabilité

Le calcul des différentes constantes de stabilité cumulatives β_j correspondant à la réaction



passé par la résolution des équations de la conservation de la matière :

a- pour le métal M

Le nombre de mole total du métal M est donné par l'équation suivante :

$$V_0 C_0 = (V_0 + V_i) ([M]_i + [ML]_i + [ML_2]_i + \dots + [ML_N]_i) \quad [2]$$

$$= (V_0 + V_i) \sum_{j=0}^{j=N} [ML_j]_i \quad [3]$$

V_0 et V_i représentent respectivement le volume initial de la solution de l'ion métallique et celui de la solution du ligand ajouté.

Or $\beta_j = [ML_j]_i / [M]_i [L]_i^j$ d'où $[ML_j]_i = \beta_j [M]_i [L]_i^j$

L'équation [2] devient

$$\frac{V_0 C_0}{(V_0 + V_i)} = \sum_{j=0}^N \beta_j [M]_i [L]_i^j = [M]_i \sum_{j=0}^N \beta_j [L]_i^j$$

$$\text{Soit } \frac{V_0}{(V_0+V_i)} \cdot \frac{C_0}{[M]_i} = \sum_{j=0}^{j=N} \beta_j [L]_i^j \quad [4]$$

avec $\beta_0 = 1$

b- pour le ligand

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

$$\frac{V_i C_L}{(V_0+V_i)} = [L]_i + [M]_i \sum_{j=1}^{j=N} j \beta_j [L]_i^j \quad [5]$$

III. 3. 1. Méthode graphique de Deford et Hume

a) Rappel de la méthode

Elle fut la première à résoudre les équations de conservation de la matière en tenant compte des différentes étapes de formation des complexes.

Le membre de gauche de l'équation [4] ne contient que des grandeurs mesurables. Il représente le rapport du nombre de mole du métal total au nombre de mole du métal libre en solution. On l'appelle fonction de FRONAEUS (réf. 9), définie par :

$$F_{0,j}(L) = \beta_0 + \beta_1 [L]_j + \beta_2 [L]_j^2 + \dots + \beta_N [L]_j^N$$

$$F_{0,i} = \sum_{j=0}^{j=N} \beta_j [L]_i^j \quad \text{avec } \beta_0 = 1 \quad [6]$$

A partir de l'équation [6], on définit les autres fonctions de Fronaeus :

$$F_{1,i}(L) = \frac{F_{0,i}(L) - \beta_0}{[L]_i} = \beta_1 + \beta_2 [L]_i + \beta_3 [L]_i^2 + \dots + \beta_N [L]_i^{N-1}$$

$$F_{2,i}(L) = \frac{F_{1,i}(L) - \beta_1}{[L]_i} = \beta_2 + \beta_3 [L]_i + \beta_4 [L]_i^2 + \dots + \beta_N [L]_i^{N-2}$$

$$\begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix}$$

$$F_{N-1,i}(L) = \frac{F_{N-2,i}(L) - \beta_{N-2}}{[L]_i} = \beta_{N-1} + \beta_N [L]_i$$

$$F_{N,i}(L) = \frac{F_{N-1,i}(L) - \beta_{N-1}}{[L]_i} = \beta_N$$

La détermination des β devient possible graphiquement. En effet les différentes fonctions $F_0, F_1, F_2, \dots, F_N$ sont portées en fonction de la concentration analytique du ligand. L'ordonnée à l'origine de la fonction F_j donne la valeur de la constante thermodynamique β_j et la pente donne la valeur de β_{j+1} :

$$\left(\frac{\partial F_j}{\partial [L]}\right)_{[L]=0} = \beta_{j+1} \quad [7]$$

L'avant dernière fonction F_{N-1} est une droite d'équation $\beta_{N-1} + \beta_N[L]$, la dernière fonction F_N est une horizontale dont l'ordonnée à l'origine est égale à β_N .

b) Résultats obtenus

La figure 3 montre les variations des fonctions $F_{j,i}$ de Fronaeus en fonction des concentrations de S-HMPT. Il en résulte que la S-HMPT forme trois complexes successifs du Cu(I) dont les valeurs des constantes de stabilité respectives sont regroupées dans le tableau I.

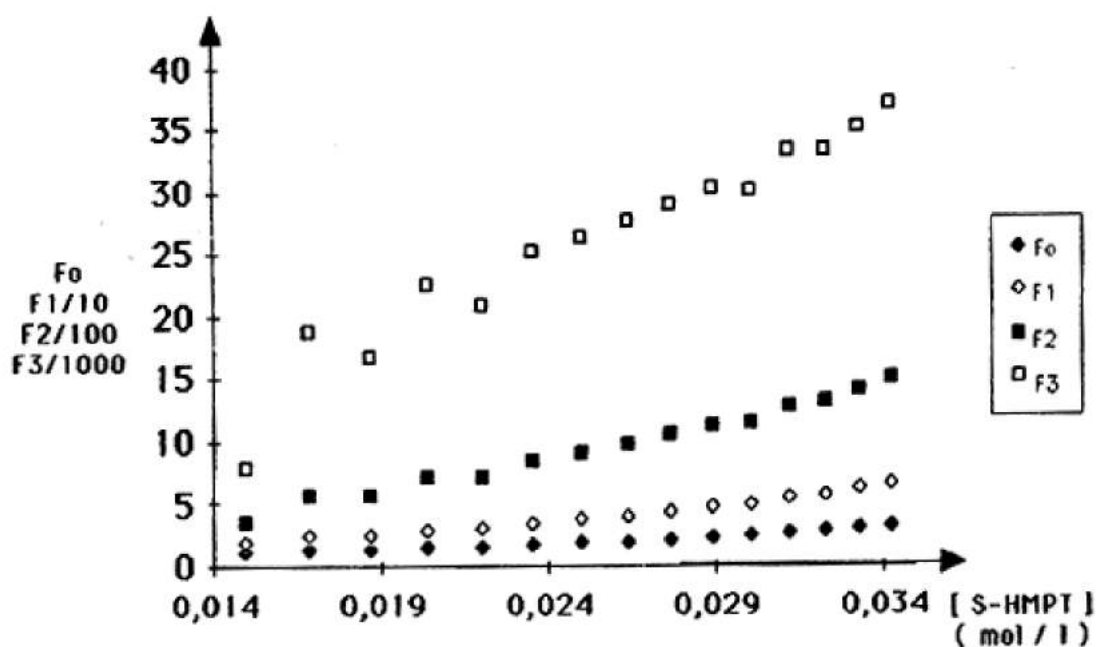


Figure 3 : Détermination graphique des constantes de formation des complexes Cuivreux (I)-S-HMPT : $\beta_0 = 1,00$; $\beta_1 = 1,50 \cdot 10^1$; $\beta_2 = 2,55 \cdot 10^2$ et $\beta_3 = 3,25 \cdot 10^4$.

Tableau I : Valeurs des constantes de formation des complexes Cu(I)-S-HMPT obtenues par la méthode graphique (G) et par méthode statistique (S).

	G	S
β_0	1	1,0
β_1	15	12,7
β_2	255	189
β_3	32500	39742

III. 3. 2. Méthode statistique

a) Rappel de la méthode

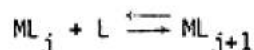
Les valeurs de β trouvées graphiquement par la méthode précédente peuvent servir comme valeurs initiales pour l'exploitation statistique. Néanmoins, il existe une autre méthode graphique qui peut fournir une autre estimation de l'ordre supérieur du complexe et des constantes β .

1°/ Ordre supérieur et estimation des β

Il est clair qu'à partir de l'équation [4] le calcul de $[L]_i$ nécessite la connaissance des valeurs de β_j . Or si on utilise dans la solution un large excès de ligand l'équation 4 prend la forme suivante :

$$\frac{V_i \cdot C_L}{(V_0 + V_i)} = [L]_i \quad [8]$$

Ce qui signifie que la concentration totale du ligand est approximativement égale à celle du ligand libre. Autrement dit la concentration de toutes les autres espèces complexées est négligeable devant celle du ligand libre. D'un autre côté les équilibres de la forme :



seront déplacés vers la droite par la présence de l'excès du ligand, on favorise ainsi la formation du complexe d'ordre supérieur N. L'expression de la fonction de Fronaevs devient alors :

$$F_{0,i}(L) = \beta_N [L]_i^N$$

$$\log F_{0,i} = \log \beta_N + N \log [L]_i \quad [9]$$

Lorsqu'on porte la variation du logarithme décimal de $F_{0,i}$ en fonction du logarithme décimal de la concentration analytique du ligand $[L]_i$, on obtient une droite de pente égale à l'ordre supérieur du complexe N et d'ordonnée à l'origine le logarithme décimal de la constante formation du complexe β_N .

Pour obtenir une estimation des valeurs des constantes $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots \beta_{N-1}$: on trace des tangentes de pente 1, 2, 3,, N-1 à la courbe d'équation : $\log F_{0,i} = \log \beta_N + N \log [L]_i$, $[L]_i$ correspondant au volume V_i , est obtenue à partir de l'équation [8], alors que $F_{0,i}$ donnée par l'expression suivante :

$$F_{0,i}(L) = \frac{V_0}{(V_0 + V_i)} \frac{C_0}{[M]_i}$$

est obtenue à partir de la courbe de titrage.

2°/ Calcul par la méthode des moindres carrés (réf. 12)

Cette méthode consiste à minimiser la somme des carrés des erreurs

$$S = \sum_{i=1}^M W_i \left(Y_i - \sum_{j=0}^{j=N} \beta_j X_i^j \right)^2 \quad [10]$$

Y_i : fonction de Fronaeus

X_i : concentration du ligand libre

W_i : poids de la mesure i , cette pondération est rendue nécessaire par le fait que Y_i n'est pas linéairement liée à la grandeur ΔE_i

M : nombre de mesures

W_i est inversement proportionnel à l'inverse de la variance $\sigma_{Y_i}^2$

Le polynôme à ajuster est le suivant :

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \beta_2 X_i^2 + \dots + \beta_N X_i^N \quad [11]$$

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

$$(\Sigma WX) (\beta) = (\Sigma WYX)$$

Nous avons essayé comme méthode de résolution des équations normales, la méthode de Gauss (réf. 13).

b) Résultats obtenus

Nous avons injecté dans le programme de calculs numériques des valeurs approximatives de β_j obtenues à partir de l'exploitation graphique de la fonction $\log F_{0,i} = f(\log([L]_i))$ (figure 4). Une convergence des valeurs calculées de β_j à 0,1 % a été obtenue au bout du troisième cycle (Tableau II). Ces valeurs de β_j permettent de recalculer la courbe de titrage. Le tableau III permet une comparaison des différentes valeurs du potentiel mesurées et calculées.

A partir des résultats obtenus (tableau I) on peut remarquer un accord satisfaisant entre les valeurs des β_j obtenues par les deux méthodes statistique et graphique, bien que cette dernière est sujette à plusieurs sources d'erreurs : incertitudes accumulées au cours des déterminations graphiques et incertitude sur la concentration du ligand libre.

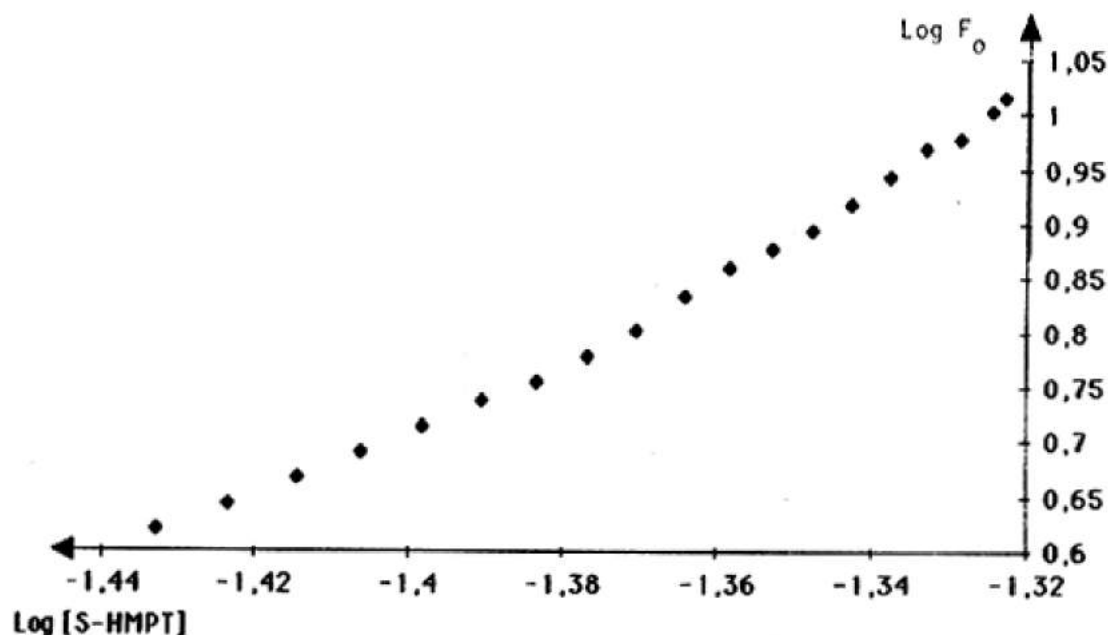


Figure 4 : Variation de $\log F_0$ en fonction du logarithme décimal de la concentration de S-HMPT.

Tableau II : Convergence des valeurs calculées des constantes de formation des complexes Cu(I)-(S-HMPT).

Cycle N°	β_0	β_1	β_2	β_3
0	1	28	455	45300
1	0,995	17,895	-145,146	46373,2
2	1,012	12,574	197,320	39527,1
3	1,011	12,735	189,634	39742,3

En effet, dans l'intervalle de concentration de Cu(I) utilisé la réversibilité du système Cu(Hq)/Cu(I) est vérifiée et il est très probable que la seule imprécision importante qu'on peut commettre trouve son origine dans l'approximation : qui consiste à confondre la concentration analytique du ligand et sa concentration à l'état libre.

Cette approximation demeure d'autant plus valide que le complexe est peu stable ce qui est le cas des complexes Cu(I)-S-HMPT. Il n'en demeure pas moins que la méthode statistique, loin de souffrir de ces inconvénients, offre une meilleure garantie de précision sur les valeurs de β_j .

V (ml)	E _{observé}	E _{calculé}
0 100E+01	0 200E+01	0 222E+01
0 200E+01	0 490E+01	0 420E+01
0.300E+01	0.600E+01	0 627E+02
0 400E+01	0 800E+01	0 851E+01
0.500E+01	0 110E+02	0 109E+02
0 600E+01	0 130E+02	0 134E+02
0.700E+01	0 169E+02	0 159E+02
0 800E+01	0 189E+02	0.186E+02
0 900E+01	0 210E+02	0 212E+02
0 100E+02	0 230E+02	0 235E+02
0 110E+02	0 260E+02	0.260E+02
0 120E+02	0 285E+02	0 286E+02
0 130E+02	0 310E+02	0.310E+02
0 140E+02	0 335E+02	0.334E+02
0 150E+02	0 360E+02	0.358E+02
0 160E+02	0 380E+02	0.381E+02
0 170E+02	0 410E+02	0 410E+02

Tableau III : comparaison des valeurs observées et des valeurs calculées du potentiel $E = E_0 - E_1$

III. 4. Diagramme de répartition des espèces en solution

Pour quantifier l'effet d'un réactif complexant L sur un cation métallique M (à l'équilibre) on introduit un coefficient de complexation

$$\alpha_{M(L)} = \frac{C_M}{[M]} \quad (\alpha > 1)$$

C_M = concentration totale de l'ion métallique sous toutes ces formes en solution.

$[M]$ = concentration du métal non complexé par L à l'équilibre

Le coefficient de complexation est donc relié directement à la concentration du ligand libre, puisqu'on peut écrire :

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N] \\ &= [M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N) \end{aligned}$$

d'où

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j$$

L'établissement des diagrammes de répartition des espèces consiste à porter en fonction de logarithme décimal de la concentration de L les variations des pourcentages de chacune des formes sous lesquelles peut se trouver l'élément métallique en solution.

Pour la forme libre M, ce pourcentage est égal à $\frac{100}{\alpha_{M(L)}}$ et pour les différentes formes complexées ML_j , il est égal à $\frac{100\beta_j [L]^j}{\alpha_{M(L)}}$

La connaissance des valeurs des β_j permet donc de délimiter les domaines de prédominance des différentes espèces en solution. Pour cela nous avons choisi les valeurs obtenues par la méthode statistique "moindres carrés" pour les raisons invoquées précédemment. La figure 5 montre la répartition en pourcentage des différentes espèces du Cu(I) en solution en fonction de pL (ou $-\log [L]$).

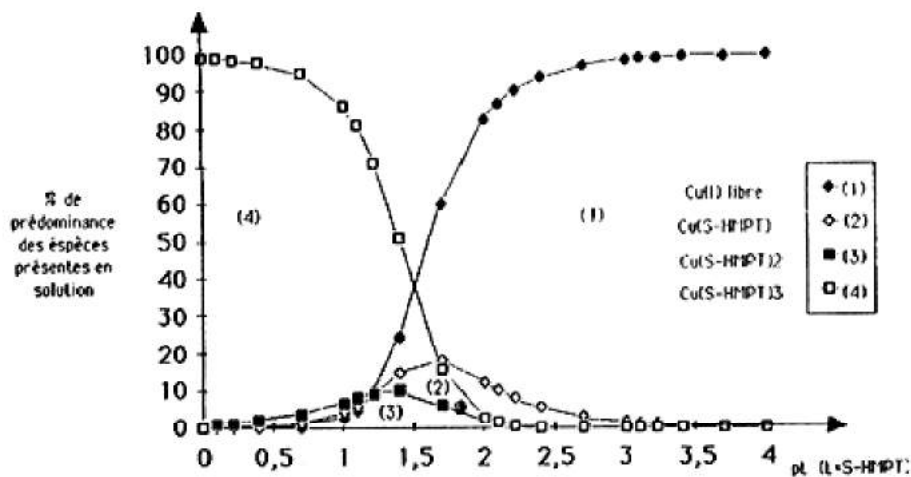


Figure 5 : Courbe de répartition des différents complexes Cuivre (I) - S-HMPT dans l'acétonitrile en fonction de $-\log [S-HMPT]$.

IV. CONCLUSION

Nous avons étudié la stabilité des complexes Cu(I)-S-HMPT dans l'écétonitri-
le par potentiométrie à courant nul à une électrode à amalgame de cuivre.

Les valeurs des constantes de formation de ces complexes déterminées par la
méthode graphique de Deford et Hume sont en bon accord avec celles calculées par
la méthode des moindres carrés où elles convergent à 0,1 %.

Soumis en novembre 1989

Accepté en octobre 1990

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Dachraoui, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, (1978).
- 2 M. Dachraoui, Bull. Soc. Chim. Fr., N° 5 (1987), 755 - 759.
- 3 I. V. Nelson, R. C. Caeson et R. T. Iwamoto, J. Inorg. Nuclear, Chem., 22 (1961), 279.
- 4 J. K. Senne et B. Kratochvil, Anal. Chem., N° 1 (43) (1971), 79.
- 5 D. D. Deford et D. N. Hume, J. Am. Chem. Soc., (73) (1951), 5321.
- 6 M. I. Kabachnik et V. A. Gilyarov, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, (96) (1964), 991.
- 7 G. M. Kosolonoff et L. Maier, Organic, Phosphorus, Compounds, (4) (1972).
- 8 W. E. Slinkard, Inorg. Chem., (71) (1969), 1811 - 1816.
- 9 S. Fronaeus, Act. Chem. Scand., (4) (1950), 72.
- 10 J. P. Billon, J. Electroanalyt. Chem., (1) (1960), 486.
- 11 B. Kratochvil, E. Lorah et C. Garber, Anal. Chem. N° 13, (41) (1969), 1793.
- 12 W. Deming, "Statistical adjustment of data", Dorner publications, INC., New York, (1964).
- 13 W. S. Dorn et D. Mc. Cracken, "Numerical methods with Fortran IV", John Wiley and sons, New York, (1964).
- 14 J. W. Diggle et D. Bogsanyi, J. Phys. Chem., (78) (1974), 1018 - 1020.