

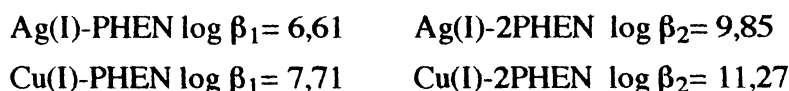
## ÉTUDE DES COMPLEXES DU CUIVRE(I) ET DE L'ARGENT(I) AVEC L'ORTHOPHÉNANTROLINE DANS L'ACÉTONITRILE PAR POTENTIOMÉTRIE À COURANT NUL

A. Cherni, M. Dachraoui

*Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis,  
Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

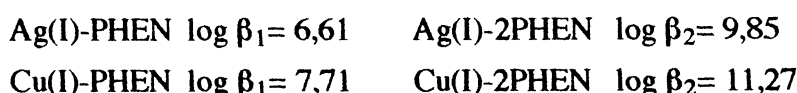
(Soumis en avril 1999, accepté en juillet 1999)

**ABSTRACT :** Potentiometric studies on copper(I) and silver(I) complexes of orthophenanthroline in acetonitrile are described. Stability constants of copper (I) and silver(I) complexes with orthophenanthroline are determined by potentiometric titration using an Hg-Cu(0,1%) and silver electrodes respectively. Stability constant values obtained by graphical methods are refined by statistical methods. With Cu(I) and Ag(I), Orthophenanthroline (PHEN) gives two complexes which values are :



**Key- words :** potentiometry, acetonitrile, TOT computer program, Miniquad computer program, Ag(I), Cu(I), orthophenanthroline, complexes, simulation.

**RESUME :** La détermination des constantes de stabilité des complexes que forment le Cu(I) et l'Ag(I) avec l'orthophénantroline (PHEN) dans l'acétonitrile est effectuée par titrage potentiométrique en utilisant respectivement une électrode à amalgame de cuivre à 0,1% et une électrode d'argent. La détermination des constantes de stabilité des différents complexes est réalisée par une méthode graphique, les valeurs approchées ainsi obtenues sont affinées par méthodes statistiques. L'orthophénantroline forme des complexes stables d'ordre supérieur égal à 2 dans les deux cas. Les résultats obtenus sont les suivants:



**Mots clés :** potentiométrie, acétonitrile, programme TOT, programme Miniquad, Ag(I), Cu(I), orthophénantroline, complexes, simulation.

### INTRODUCTION

L'ion cuivre(I) et l'ion argent(I) sont particulièrement stables dans quelques solvants organiques, comme le nitrométhane [1] et l'acétonitrile [2].

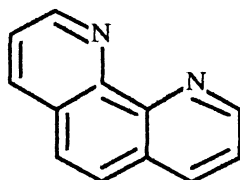
Le but de ce travail est une étude des complexes de ces espèces avec l'orthophénantroline dans ce dernier solvant.

Comme à la fois le cuivre(I), l'argent(I) et leurs complexes sont électroactifs; la méthode potentiométrique à courant nul est une méthode de choix pour déterminer leurs constantes de stabilité. Cependant, dans ce type de titrage la nature de l'électrode indicatrice a une très grande influence sur la qualité de la réponse observée. Les électrodes d'amalgame de cuivre et d'argent ont donné des résultats satisfaisants [3,4,5].

## PARTIE EXPERIMENTALE

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

Le perchlorate cuivrique  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  que nous avons utilisé est un solide bleu de pureté supérieure à 98%, Fluka (purum p.a). Le perchlorate d'argent  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)$  est un solide blanc de pureté supérieure à 98%, Fluka (purum p.a). La solution incolore et limpide des ions cuivreux est préparée à partir de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  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'une cuve à lavage par ultra-sons nous a donné la même décoloration en un temps plus court. Le ligand utilisé est l'orthophénantroline (PHEN) de formule brute  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , FLUKA AG, CH-9470 Buchs et de formule développée:



L'électrolyte support est le perchlorate de tétrabutylammonium TBAP 0,1M. C'est un produit Fluka (purum p.a), de pureté supérieure à 98%. Il a été utilisé sans purification supplémentaire. La force ionique est donc égale à 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

L'électrode indicatrice utilisée pour l'étude des complexes du cuivre(I) est une électrode d'amalgame de cuivre à 0,1%. Il s'agit d'une électrode de platine poli de surface  $0,005\text{ cm}^2$  sur laquelle est déposée une goutte de  $\text{Cu}(\text{Hg})$  à 0,1% [4,5,6].

L'électrode indicatrice utilisée pour l'étude des complexes de l'argent(I) est une électrode type Schott Mainz (référence : Ag 110).

L'électrode de référence est une électrode type Tacussel, formée de deux compartiments séparés. Le premier contient un fil d'argent plongé dans une solution de perchlorate d'argent de molarité 0,1M dans l'acétonitrile, le second contient l'électrolyte support TBAP 0,1M dans le même solvant [5,6,7,8].

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. Les différences de potentiel sont mesurées à l'aide d'un millivoltmètre Tacussel ISIS 20000. L'erreur de détermination de ces différences de potentiel est de l'ordre de 0,1 mV.

Les solutions du réactif titrant sont ajoutées à l'aide d'une burette automatique Metrohm Herisau, Dosimat 535. Les courbes potentiométriques sont tracées à l'aide d'un potentiographe Metrohm Herisau E 536. Les différentes courbes théoriques ont été simulées au moyen du programme TOT déjà décrit par ailleurs [9,10] sur un micro-ordinateur IBM PS/30 équipé d'un écran graphique et d'un traceur de courbes Hewlett-Packard HP ColorPro 7440A. Les différentes valeurs des constantes de stabilité des complexes sont déterminées par un programme de calcul statistique appelé : Miniquad [11].

## RESULTATS ET DISCUSSION

L'étalonnage de l'électrode d'amalgame de Cuivre à 0,1% est réalisé à l'aide d'une solution de Cu(I) dans l'acétonitrile en présence de TBAP 0,1M. 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). On constate que la courbe  $E_i = f(\log[Cu(I)]_i)$  est linéaire dans le domaine de concentration décrit ( $10^{-2,7}$  à  $10^{-3,3}M$ ) avec une pente de 0,057 volt, ce qui montre le comportement Nernstien de l'électrode indicatrice dans ce domaine de concentration.

L'étalonnage de l'électrode d'argent est réalisé à l'aide d'une solution de Ag(I) dans l'acétonitrile en présence de TBAP 0,1M. La figure 2 montre la variation du potentiel d'équilibre de l'électrode indicatrice en fonction du logarithme décimal de la concentration de Ag(I).

On constate que la courbe  $E_i = f(\log[Ag(I)]_i)$  est linéaire dans le domaine de concentration décrit ( $10^{-2,2}$  à  $10^{-3,4}M$ ) avec une pente de 0,059 volt, ce qui montre la réversibilité du système  $Ag^+/Ag$  dans ce domaine de concentration.

Deux méthodes ont été utilisées afin de déterminer les différentes constantes de stabilité des différents complexes : La première est une méthode graphique dite de DEFORD et HUME [12]. Elle fut la première à résoudre les équations de conservation de la matière en tenant compte des différentes étapes de formation des complexes, lorsque seuls des complexes mononucléaires  $ML_j$  [13,14] se forment à partir de la réaction d'un ion métallique M à la concentration initiale  $C_M$  et d'un ou plusieurs ligands L à la concentration  $C_L$ . La fonction de FRONAEUS [15] représente le rapport du nombre de mole du métal total au nombre de mole du métal libre en solution. Elle prend la forme suivante :

$$\frac{V_0}{(V_0 + V_i)} \frac{C_M}{[M]_i} = \sum_{j=0}^N \beta_j [L]_i^j = F_{0,i} \quad (1)$$

$V_0$ : volume initial de la solution,  $V_i$  : volume du ligand ajouté.

Le membre de gauche de l'équation (1) ne contient que des grandeurs mesurables.

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

$$F_{0,i} = \sum_{j=0}^N \beta_j [L]_i^j \quad \text{avec } \beta_0 = 1 \quad (3)$$

A partir de l'équation(2), on définit les autres fonctions de FRONAEUS :  $F_1, F_2, \dots, F_{N-1}, F_N$

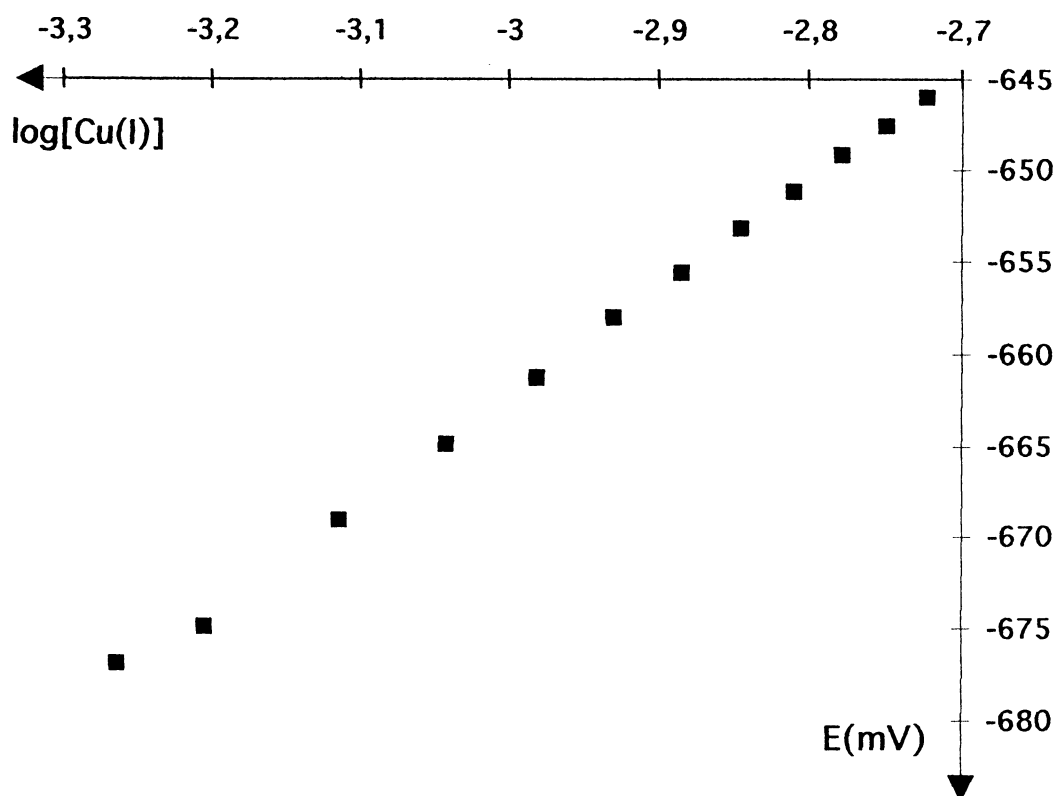


Figure 1 : Variation du potentiel d'électrode à amalgame de cuivre E(mV) en fonction de la concentration en Cu(I) (température = 25°C, force ionique = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

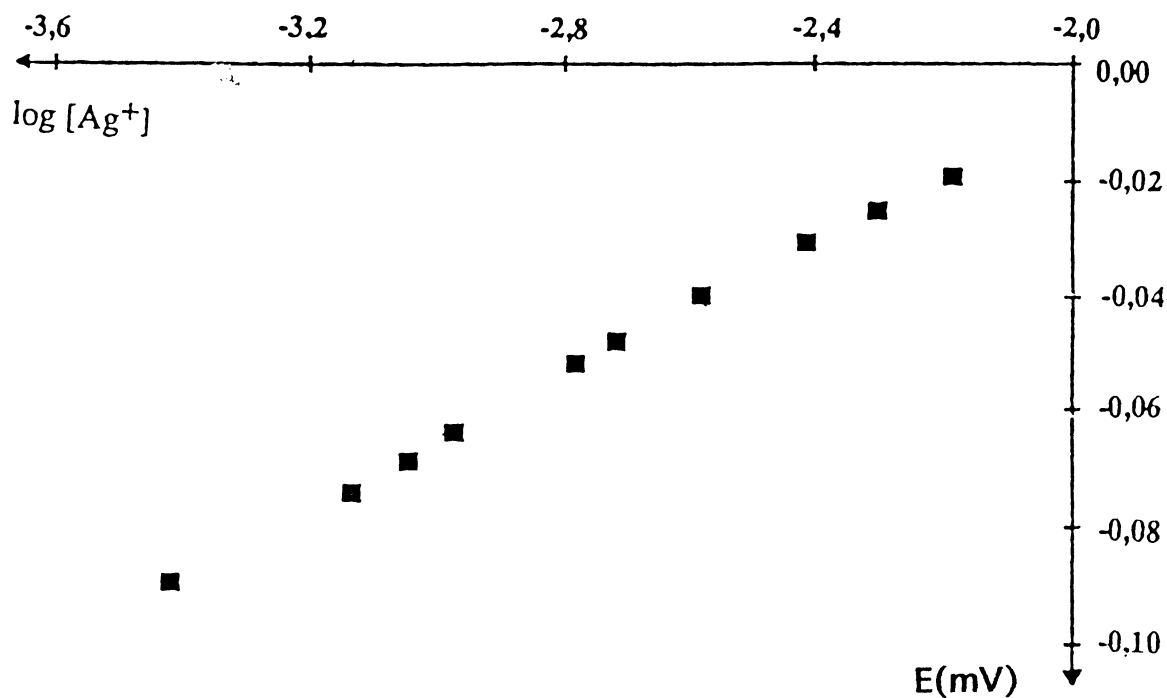


Figure 2 : Variation du potentiel d'électrode d'argent E(mV) en fonction de la concentration en Ag(I) (température = 25°C, force ionique = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

$$F_{1,i}(L) = \frac{F_{0,i}(L) - \beta_0}{[L]_i} = \beta_1 + \beta_2 [L]_i + \beta_3 [L]_i^2 + \dots + \beta_N [L]_i^{N-1} \quad (4)$$

$$F_{2,i}(L) = \frac{F_{1,i}(L) - \beta_1}{[L]_i} = \beta_2 + \beta_3 [L]_i + \beta_4 [L]_i^2 + \dots + \beta_N [L]_i^{N-2} \quad (5)$$

. . . . .

$$F_{N-1,i}(L) = \frac{F_{N-2,i}(L) - \beta_{N-2}}{[L]_i} = \beta_{N-1} + \beta_N [L]_i \quad (6)$$

$$F_{N,i}(L) = \frac{F_{N-1,i}(L) - \beta_{N-1}}{[L]_i} = \beta_N \quad (7)$$

La détermination des  $\beta$  devient possible graphiquement. En effet les différentes fonctions de FRONAEUS :  $F_0, F_1, F_2, \dots, F_N$  sont portées en fonction de la concentration analytique du ligand. L'ordonnée à l'origine de la fonction  $F_{j,i}$  donne la valeur de la constante d'équilibre  $\beta_j$  et la pente donne la valeur de  $\beta_{j+1}$  :

$$\left(\frac{\partial F_{j,i}}{\partial [L]}\right)_{[L]=0} = \beta_{j+1} \quad (8)$$

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  $\beta_N$ .

Cette méthode nous a permis de déterminer les valeurs approchées de ces constantes. Ces valeurs ont été affinées par une méthode se basant sur un calcul statistique en utilisant un programme appelé Miniquad qui traite les données de titrage potentiométrique contenant des systèmes à multicomposés réagissant et à multiélectrodes [11]. Il fait automatiquement varier les paramètres jusqu'à obtenir un bon accord entre les données expérimentales et la courbe modélisée en utilisant dans sa résolution la méthode des moindres carrés de Gauss-Newton [16]. Les valeurs obtenues par ce programme sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I : Comparaison des valeurs des constantes cumulatives  $\beta_j$  obtenues par le programme Miniquad relatives aux ions métalliques Ag(I) et Cu(I).

ions métalliques	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$
Ag(I)	6,60±0,08	9,90±0,01
Cu(I)	7,71±0,09	11,27±0,01

Les valeurs des constantes de stabilité trouvées ainsi que les points expérimentaux ont été transmises au programme TOT qui est un programme de simulation de courbe. Après le relevé de la courbe expérimentale, celle-ci est comparée à une courbe théorique générée par le programme.

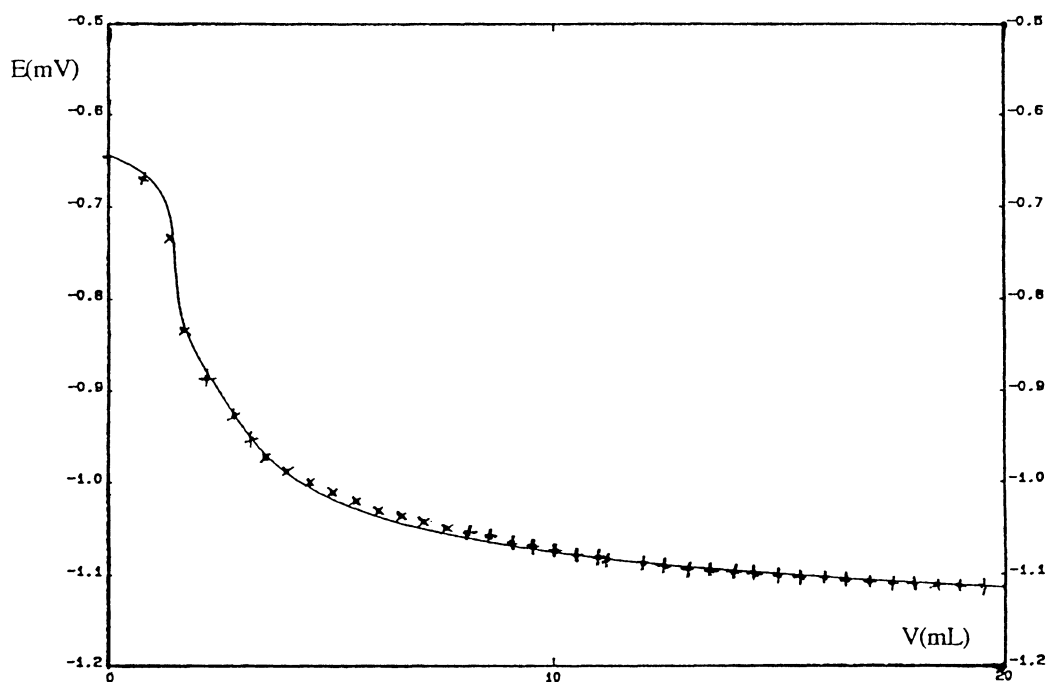


Figure 3 : Dosage potentiométrique de  $30 \text{ cm}^3$  d'une solution  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de Cu(I) par l'orthophénantroline  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . la courbe en trait plein représente la variation du potentiel E calculé à l'aide du programme TOT pour les valeurs suivantes de  $\log \beta = 7,70$  et  $11,30$ . Les croix représentent les valeurs expérimentales.

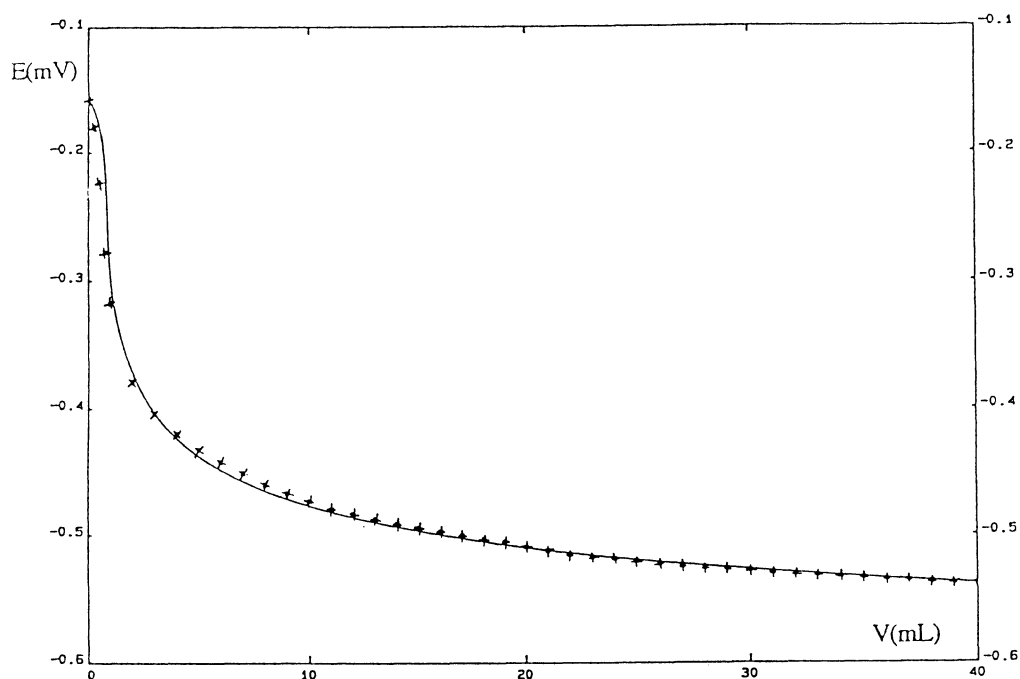


Figure 4 : Dosage potentiométrique de  $25 \text{ cm}^3$  d'une solution  $7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de Ag(I) par l'orthophénantroline  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . la courbe en trait plein représente la variation du potentiel E calculé à l'aide du programme TOT pour les valeurs suivantes de  $\log \beta = 6,60$  et  $9,90$ . Les croix représentent les valeurs expérimentales.

La figure 3 montre la courbe de titrage complexométrique de 30 mL d'une solution de Cu(I)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> par l'orthophénantroline 0,05 mol.L<sup>-1</sup> et la courbe théorique simulée pour les valeurs suivantes des constantes cumulatives (température = 25°C, force ionique = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>:  $\log \beta_1 = 7,70$  et  $\log \beta_2 = 11,30$ ). La figure 4 représente la courbe de titrage de 25 mL d'une solution de Ag(I)  $7 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> par l'orthophénantroline 0,02 mol.L<sup>-1</sup> et la courbe théorique simulée pour les valeurs suivantes des constantes cumulatives (température = 25°C, force ionique = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>:  $\log \beta_1 = 6,60$  et  $\log \beta_2 = 9,90$ ).

La connaissance des valeurs des  $\beta_j$  permet donc de délimiter les domaines de prédominance des différentes espèces en solution. Les figures 5 et 6 présentent la répartition en pourcentage des différentes espèces du Cu(I) et de Ag(I) en solution en fonction du p(PHEN).

Selon la classification de SCHWARZENBACH [17], les ion Cu(I) et Ag(I) sont des ions déformables et les liaisons dans leurs complexes sont essentiellement covalentes. Les électrons de liaisons sont apportés par les ligands. La tendance à la formation de complexes dépend surtout de la différence d'électronégativité de Cu(I) et Ag(I) et de l'atome donneur; si bien qu'elle décroît dans l'ordre C > N > O > F. Plus la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'atome donneur diminue plus le complexe formé est stable, ceci est en bon accord avec les résultats trouvés. Le Cu(I) forme avec l'orthophénantroline des complexes plus stables que ceux formés par l'Ag(I).

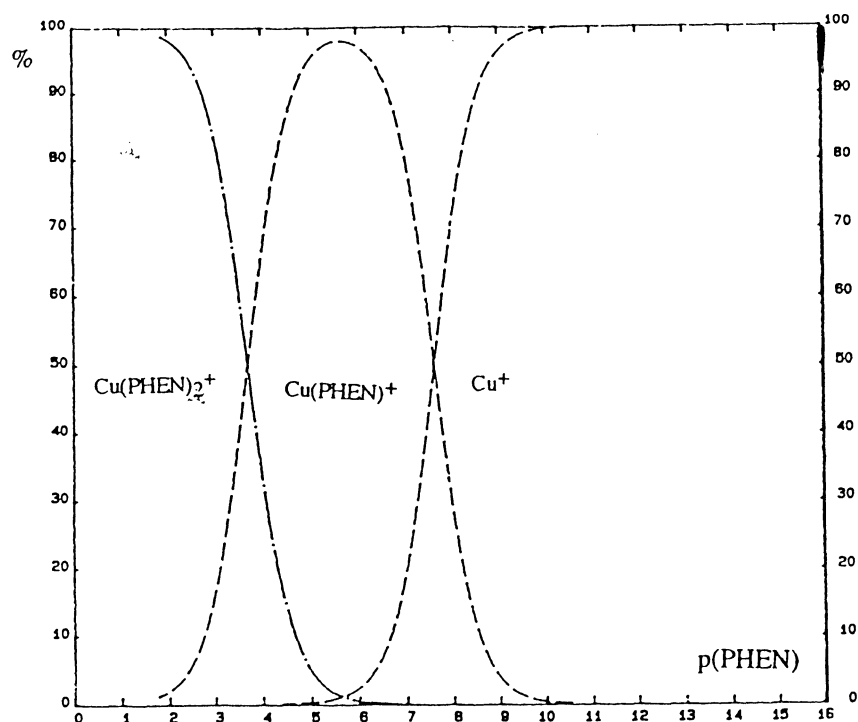


Figure 5: Diagramme de répartition des différents espèces Cuivre(I) en solution en fonction du p(PHEN).

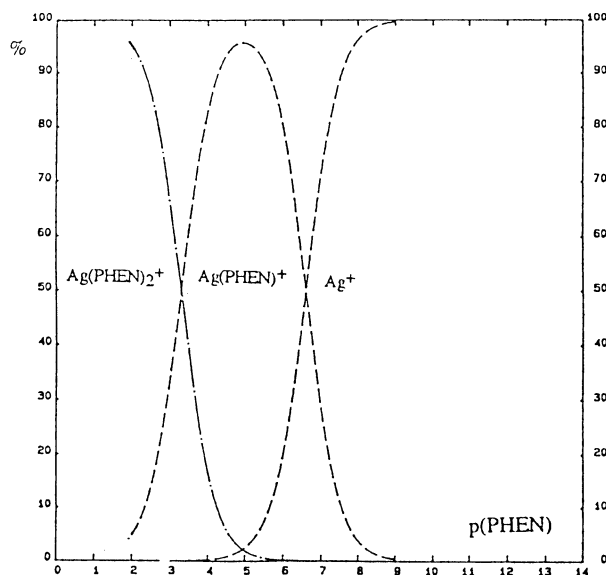


Figure 6 : Diagramme de répartition des différents espèces d'argent(I) en solution en fonction du p(PHEN).

## CONCLUSION

Nous avons étudié la stabilité des complexes Cu(I) et Ag(I) avec l'orthophénantroline dans l'acétonitrile par potentiométrie à courant nul à une électrode d'amalgame de cuivre à 0,1% et à une électrode d'argent. Les résultats obtenus donnant une meilleure stabilité du Cu(I) que l'Ag(I) avec l'orthophénantroline sont en bon accord avec les prévisions préconisées par SCHWARZENBACH.

Le programme Miniquad nous a permis de déterminer les constantes de stabilité de ce type de complexe et le programme TOT nous a permis de comparer les courbes simulées aux courbes expérimentales.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] I.V. Nelson, R.C. Caeson et R.T. Iwamoto. *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, **1961**, 22, 279.
- [2] C.M. Khlthoff et J.F. Coetzee. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 1852
- [3] J.K. Senne et B. Kratochvil, *Anal. Chem.*, **1971**, 43, N°1, 79.
- [4] M. Dachraoui, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1987**, N°5, 755.
- [5] A. Cherni, M. Dachraoui, R. Rosset, J. Desbarres, *Anal. Chem.*, **1990**, 18, 569.
- [6] M. Dachraoui, *Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France*, **1978**.
- [7] J.P. Billon. *J. Electroanal. Chem.*, **1960**, 1, 486.
- [8] B. Kratochvil, E. Lorah et C. Garber, *Anal. Chem.*, **1969**, 41, N°13, 1793.
- [9] R. Rosset, D. Bauer, J. Desbarres, *Chimie Analytique des Solutions et Micro-informatique, Masson, Paris*, **1979**.
- [10] R. Rosset, D. Bauer, J. Desbarres, *Labo-Pharma*, **1980**, 303, 833.
- [11] A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*, **1974**, 21, 57-77.
- [12] D.D. De Ford, N.D. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5321.
- [13] M. Von Stackelberg, H.Z. Von Frevhold, *Electrochem.*, **1940**, 46, 12.
- [14] J.J. Legane, *Chem. Rev.*, **1941**, 29, 1.
- [15] S. Fronaeus, *Acta. Chem. Scand*, **1950**, 4, 72
- [16] A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 1693.
- [17] G. Schwarzenbach " *The general, selective and specific formation of complexes by metallic cations* ". *Advance in inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. III.* Academic Press, New York **1961**.