

50376

1974

N° d'ordre: 297

15

50376

1974

15

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean HENNION

Licencié ès Sciences

Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille



ETUDES ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROPHOTOMETRIQUES DES REACTIONS DE COMPLEXATION  
DES METAUX DE TRANSITION EN MILIEUX THIOCYANATE DE POTASSIUM ET DIMETHYLSULFONE  
FONDUS

Soutenue le 1er Mars 1974, devant la commission d'examen:

MM. G. TRIDOT	Président
M. LUCQUIN	Examineurs
J. NICOLE	
J. E. DUBOIS	Membre invité

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM de BALSAC,  
HOCQUETTE, KAMPE de FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT,  
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ,  
ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique industrielle - Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques générales
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie générale et appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité - Electronique
M. GLACET Charles	Chimie organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. LANSEAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques et sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUEIR Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie politique
M. ANDRE Charles	Sciences économiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGHIN Paul	Mécanique des fluides

M. BKOUGHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAN Jean-Louis	Biologie végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.F.A.
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences économiques et sociales
M. DEBRABANT Jean-Claude	Sciences appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences économiques et sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.F.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jean-Marie	I.U.T. (Lille)
M. FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M. FROELICH Daniel	Sciences appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences économiques et sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences économiques et sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences économiques et sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PAQUET Jacques	Sciences appliquées
P. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)

M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. POVY Jean-Claude	Sciences appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et aménagement spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences économiques et sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES FILLES

Témoignage d'affection

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G.TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir aidé de ses conseils et ses encouragements. Sa patiente et bienveillante direction nous ont permis la réalisation de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre immense gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur M.LUCQUIN nous a fait l'honneur de faire partie de notre Jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Monsieur J.NICOLE, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, nous a initié aux techniques de la chimie analytique et permis d'utiliser le matériel de son Laboratoire. Nous lui en sommes reconnaissant, ainsi que d'avoir accepté de faire partie de notre Jury de thèse.

Monsieur le Professeur J.E.DUBOIS, Professeur à l'Université de Paris VII, nous a fait l'insigne honneur de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Madame LEMAN, Messieurs BENOIT, GASPARD et WILMART ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence, qu'ils en soient remerciés.

Tous nos camarades de laboratoire et le personnel technique trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Depuis une vingtaine d'années, l'utilisation des sels fondus dans l'industrie a connu un essor considérable. Leur grande pureté à l'état liquide, leur diversité, leur fort pouvoir solubilisant et leur bonne conductibilité thermique constituent les principales qualités recherchées par les utilisateurs.

Les milieux fondus se rencontrent dans de nombreux domaines de la technologie nucléaire (étude d'éléments fortement radioactifs à l'état liquide, constitution de réacteurs homogènes à haute température, récupération des produits de fission des combustibles...). Ils entrent dans la préparation et l'affinage des métaux très purs, dont certains sont indispensables aux grandes industries (uranium et thorium en particulier). Il est, en effet, très facile de trouver dans cette classe de solvants des électrolytes fondus ne contenant, même à l'état de traces, aucun des éléments susceptibles de modifier les propriétés physiques des métaux (C, N, O, P, S).

Ils apparaissent également dans la chimie analytique des verres et des minerais, dans les bains de trempe des aciers, dans le refroidissement d'enceintes réactionnelles portées à très haute température, dans l'étude de la corrosion des matériaux et dans les piles à combustibles utilisant les produits pétroliers bruts.

De plus, dans le cadre général de la chimie préparative, les sels fondus offrent de grandes possibilités, par suite des conditions et des propriétés différentes de celles qui existent en solution aqueuse. Outre le domaine de température plus étendu, leurs propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices permettent des réactions que des phénomènes tels que la dismutation rendent irréalisables dans l'eau.

Il s'ensuit que de telles applications nécessitent une meilleure compréhension du comportement chimique du solvant pour affronter les problèmes posés aux utilisateurs. Il faut connaître à la fois les propriétés du solvant

et les réactions chimiques qui peuvent s'y dérouler.

L'analogie entre les espèces présentes et les problèmes à résoudre dans les milieux fondus et en solution aqueuse, a amené les chercheurs à concevoir des méthodes d'investigation et des raisonnements directement issus de la chimie analytique classique. Cependant, les difficultés techniques dues aux températures de travail plus élevées et la constitution même des solvants restreignent considérablement le champ d'utilisation de ces méthodes.

Les sels fondus, fortement ionisés, sont en général d'excellents conducteurs et se prêtent particulièrement bien à l'emploi des méthodes électrochimiques, ce qui justifie le grand nombre de travaux utilisant ces techniques. La conductimétrie et la cryométrie sont surtout employées pour les études de solvant, car leur emploi comme méthode indicatrice (identification d'espèces et détermination de leur concentration) est peu commode et souvent impossible suivant la classe du solvant étudié. Quant à la chromatographie, elle sert principalement à la séparation des espèces en phase fondue.

Malgré ses nombreuses qualités et son utilisation intensive en solution aqueuse, la spectrophotométrie d'absorption en ultraviolet n'a pas connu l'audience qu'il était normal d'en attendre. Son application aux milieux fondus ne date que depuis peu, les premières identifications d'espèces par comparaison de spectres d'absorption obtenus dans les sels fondus et en milieu aqueux ayant été réalisées par GRUEN (1) et SUNDHEIM (2), il y a moins de vingt ans. Le phénomène de solvatation des ions, étudié par modification du spectre suivant le solvant utilisé, ainsi que la formation de complexes ont été également mis en évidence.

Dans ce présent travail, nous avons tenté de promouvoir une étude systématique de la complexation des cations métalliques par spectrophotométrie d'absorption, en utilisant les méthodes de détermination des formules et des constantes de stabilité des complexes habituellement employées en solution aqueuse. Le choix du premier solvant étudié résulte du fait qu'il existait des travaux antérieurs, traitant un problème identique par électrochimie (3), (4), et qui devaient servir de comparaison pour nos résultats.

L'application des méthodes classiques aux milieux fondus s'avérant positive, nous avons, en gardant le même solvant minéral, étudié la complexation des cations métalliques par un complexant organique. Nous avons ensuite

utilisé un solvant organique fondu pour suivre des réactions similaires.

Tous les résultats obtenus par spectrophotométrie sont confirmés par les méthodes électrochimiques généralement employées en milieu fondu.

Les études et les conclusions de nos travaux sont réunis dans ce mémoire suivant le plan ci-dessous:

Chapitre I: Techniques expérimentales

- Préparation des solvants et réactifs
- Techniques spectrophotométriques
- Techniques électrochimiques

Chapitre II: Méthodes de détermination des formules des complexes et de leur stabilité

- Méthodes spectrophotométriques
- Méthodes électrochimiques

Chapitre III: Etude de complexes métalliques dans le thiocyanate de potassium fondu

- Propriétés générales du solvant
- Complexes de l'ion cyanure
- Complexes de l'ion éthylènediamine-tétraacétate

Chapitre IV: Etude de complexes métalliques dans la diméthylsulfone fondue

- Propriétés générales du solvant
- Complexes de la thiourée
- Complexes de l'ion thiocyanate

Résumé et conclusions



CHAPITRE I

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES



Bien que les méthodes analytiques et les appareillages utilisés soient analogues à ceux de solution aqueuse, les études en sels fondus exigent des modifications techniques et opératoires parfois importantes.

Dans ce chapitre, nous ne faisons que mentionner ce qui est classique; par contre, nous détaillons les changements opérés qui sont dus à la fois aux températures de travail plus élevées et à la constitution même du milieu à température ordinaire.

## PREPARATION DU SOLVANT ET DES REACTIFS

### I - SOLVANT

Comme en solution aqueuse où le solvant employé, qui doit être très pur, est l'objet de nombreux traitements avant son emploi, le milieu fondu doit être parfaitement exempt de toutes traces d'impuretés, d'autant plus que l'élévation de température risque de rendre plus actifs les éléments étrangers présents dans le solvant.

Les produits que nous utilisons étant ceux du commerce, ils doivent être traités avec beaucoup de soins afin d'obtenir une pureté maximum.

Le thiocyanate de potassium, produit Prolabo R.P., est recristallisé dans l'eau par deux fois, avec une filtration à chaud préalable. Après chaque filtration, il est essoré soigneusement sur verre fritté. Les cristaux recueillis finalement sont séchés sous vide pendant 48 heures. Afin d'éviter toute réhumidification, le thiocyanate est gardé jusqu'à emploi dans un dessiccateur sous vide.

Dosé par argentimétrie, le produit ainsi traité a une pureté supérieure à 99,5%.

La diméthylsulfone est un produit de qualité commerciale. Sa purification est donc plus longue et difficile. Elle est d'abord traitée à l'eau comme le thiocyanate, puis recristallisée par trois fois dans du méthanol redistillé. L'élimination de l'alcool résiduel est obtenue par distillation du produit final. La diméthylsulfone est gardée en dessiccateur sous vide jusqu'à emploi.

La pureté du produit obtenu est de 99% environ.

## II - REACTIFS

Les cations métalliques et les complexants, tous de grande pureté, sont utilisés sans subir d'autre traitement qu'une déshydratation complète.

Dans le thiocyanate de potassium, nous utilisons des sulfates R.P. Prolabo pour  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  et le cuivre sous forme  $\text{CuCl}$  (Prolabo R.P.). Le cyanure de potassium est également un produit R.P. Prolabo. L'E.D.T.A. est utilisé sous forme de sel tétrasodique pour ne pas introduire d'ions  $\text{H}^+$  dans le bain.

Dans la diméthylsulfone, le perchlorate de sodium Fluka de très grande pureté, constitue l'électrolyte support qui, après purification, recristallise avec une molécule d'eau d'hydratation. Les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ) sont sous forme de perchlorates, le sel cuivreux, ainsi que le thiocyanate étant les mêmes que précédemment. La thiourée que nous employons est un produit Merck pour analyse.

Comme nous travaillons en continu au cours d'une expérience, les réactifs doivent être ajoutés directement dans le bain fondu sous forme solide. Les quantités de produit devenant de ce fait parfois très faibles, il devient impossible de peser directement avec précision les réactifs. De façon analogue à la solution aqueuse, nous réalisons des dilutions des réactifs, telles que chaque addition corresponde à une masse comprise entre 20 et 50 mg. Après dissolution dans le solvant et agitation pour homogénéiser la solution, celle-ci est trempée. Le solide obtenu, finement broyé, est déshydraté et gardé sous vide en dessiccateur. Les analyses classiques des différents réactifs montrent qu'il y a recristallisation homogène de la solution fondue et qu'il y a effectivement dilution.

L'analyse des espèces chimiques dans le bain fondu est facilement réalisable. Le produit trempé et broyé est dissous dans l'eau après pesée; il suffit alors de pratiquer un dosage classique de solution aqueuse, en tenant compte que les ions du solvant se trouvent eux-mêmes en solution. Ceci n'est valable que si le solvant et les espèces présentes dans le bain ne sont pas réactifs vis à vis de l'eau.

### TECHNIQUES SPECTROPHOTOMETRIQUES

L'emploi de la spectrophotométrie d'absorption aux milieux fondus se heurte à quelques problèmes techniques. Le plus important est celui du rayonnement infrarouge qu'émettent le four et les cuves qu'il contient. Il faut éliminer ce rayonnement, car à partir de 500°C, l'émission n'est plus négligeable et constitue un bruit de fond qui gêne considérablement les mesures. La disposition habituelle de l'échantillon entre le monochromateur et le récepteur entraîne la réception par la cellule de longueurs d'onde qui ne sont pas émises par la source.

Plusieurs solutions ont été apportées à ce problème:

- Un filtre est intercalé entre l'échantillon et le récepteur, mais il y a alors déperdition de l'énergie émise par la source.

- BOSTON (5) a proposé de moduler l'énergie émise à une fréquence déterminée, et à l'aide d'un amplificateur à faible bande passante, centrée sur la fréquence de modulation, d'amplifier le signal provenant du récepteur. Cependant, dans ce cas le four est trop proche du récepteur. En effet, celui-ci est le plus souvent une cellule à cathodes multiplicatrices d'électrons qui ne fonctionne que dans un intervalle de température assez étroit. Si l'isolation thermique du récepteur, délicate surtout à température assez élevée, n'est pas efficace, ce dernier risque de ne pas donner des indications correctes.

- GRUEN (1) a donné la meilleure solution; il intercale le four contenant les cuves de mesure entre la source et la fente d'entrée du monochromateur.

En outre, l'utilisation de certains solvants peut provoquer l'attaque des cellules de mesure et entraîner, soit leur destruction, soit leur opacification. Pour remédier à cet inconvénient, il faut déshydrater le solvant quand l'effet est dû à l'eau résiduelle ou supprimer les cuves en adoptant la technique de la goutte pendante (6) ou du creuset sans fond (7), un courant de gaz inerte soutenant le bain fondu.

## I - SPECTROPHOTOMETRE

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre enregistreur JOUAN Spectral D F 170, double faisceau, à monochromateur à prisme. La mesure est effectuée par méthode de zéro (égalisation des signaux optiques des deux faisceaux par persiennes neutres). Les spectres sont tracés sur enregistreur potentiométrique asservi Servotrace SEFRAM, à échelle de longueurs d'onde linéaire.

## II - FOUR

Il est solidaire du bâti du spectrophotomètre par deux pattes de fixation, dans un compartiment prévu à cet usage. L'optique de l'appareil ne subit aucune modification.

Un schéma descriptif est reproduit figure 1. Le bloc porte-cuves est cylindrique et une résistance chauffante sous gaine silico-métallique s'enroule autour en spirale. Les logements des cuves sont verticaux et parallélépipédiques à base carrée, prévus pour des cuves de 1 cm de trajet optique. Les faisceaux lumineux passent par deux tubes-guides horizontaux coupant chacun un logement. Le logement du thermocouple est situé entre les cuves. Le bloc est maintenu dans une enceinte métallique refroidie par circulation d'eau froide et isolée du bloc par de la bourre d'amiante. L'isolation thermique est suffisante pour qu'il n'y ait aucune déperdition de chaleur vers l'appareil; à 400°C la température du compartiment four n'excède pas 30°C. Pour éviter les réflexions lumineuses parasites, les pièces métalliques sont dépolies et les orifices porte-cuves obturés durant le tracé des spectres.

Un régulateur électronique accouplé à une sonde thermique maintient la température des cuves constante à 1°C près à 300°C.

- 1 : plaque d'amiante
- 2 : serpentín
- 3 : résistance
- 4 : bloc métallique
- 5 : amiante

- 6 : logements des cuves
- 7 : logement de la sonde
- 8 : guides des faisceaux
- 9 : carcasse
- 10 : vis de maintien

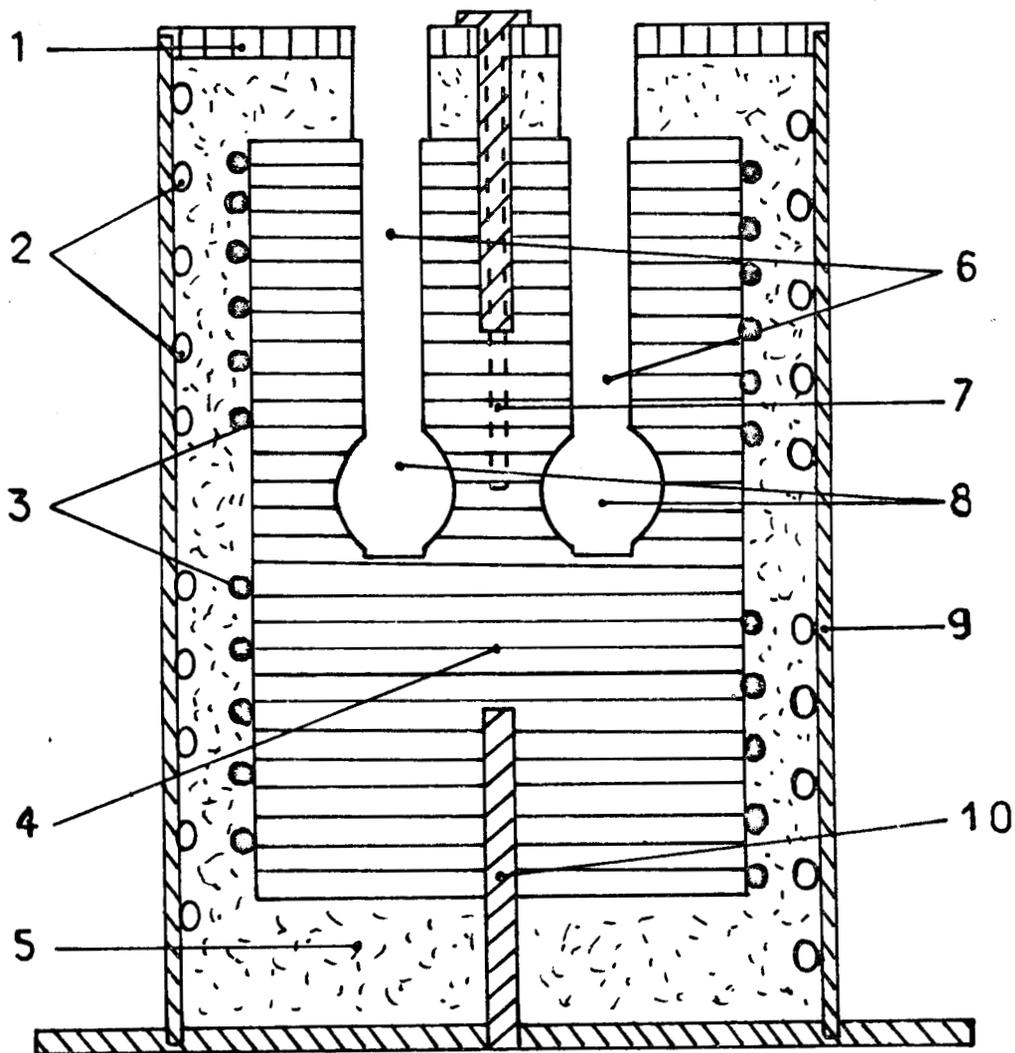


FIGURE 1



### III - CUVES

Elles sont en spectrosil avec un trajet optique de 1 cm. Leur originalité tient à ce qu'elles ont une capacité portée à 25 cm<sup>3</sup> par adjonction d'un tube de quartz à la partie supérieure.

Après plusieurs tracés de spectres, un examen minutieux des cuves montre qu'elles ne subissent aucune déformation permanente.

### IV - MODE OPERATOIRE

Sauf pour les spectres des solvants qui sont réalisés par rapport à une cuve vide, donc à l'air, tous les spectres sont obtenus par rapport au solvant lui-même.

Le solvant, finement broyé, est ajouté dans les cuves bien sèches, la cuve à réaction contenant 24g de KSCN ou 18,6g de mélange diméthylsulfone - sel de fond. Quand la fusion est terminée, un barbotage d'azote rectifié et sec homogénéise la solution et fait disparaître les bulles d'air pouvant adhérer aux parois des cuves. Nous traçons la ligne de base, spectre du solvant par rapport à lui-même, qui doit être une horizontale nulle. La solution est dégazée et homogénéisée après chaque addition de réactif.

L'erreur maximale commise sur la densité optique dans le domaine étudié est, en procédant de cette façon, de 0,005 unité. Comme nous travaillons en continu, il faut remarquer que le volume initial varie et qu'il y a lieu d'en tenir compte en appliquant un facteur correctif aux densités optiques mesurées au cours d'une expérience.

## TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

Ce sont les méthodes d'étude des sels fondus les plus anciennes et les plus utilisées, car ce sont des solvants qui rendent très souvent inutile l'apport d'un électrolyte support, et l'élévation de température rend la plupart des systèmes oxydo-réducteurs rapides. Cependant leur application à ces milieux présente quelques difficultés techniques.

### I - VASE A REACTIONS

Il est commun aux trois méthodes employées. C'est un vase en verre pyrex à double paroi, thermostaté par de l'huile de silicone. Il est fermé par un couvercle à cinq rodages. L'agitation de la solution est assurée par un barreau aimanté en téflon entraîné par un agitateur magnétique. Un barbotage d'azote rectifié et sec dégaze la solution et parfait l'agitation.

Un thermostat TAMSON T 10, à régulation par thermomètre à contact, assure le chauffage et la circulation de l'huile. La jonction vase-thermostat est faite par des tuyaux en silicone rhodorsil.

### II - DETERMINATION DES COURBES INTENSITE - POTENTIEL

#### 1 - Montage électrique

C'est un montage classique à trois électrodes. La stabilisation du potentiel de l'électrode indicatrice, la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence et la mesure du courant d'électrolyse sont effectuées par le même appareil: Electroscan 30 BECKMAN, unité combinée.

#### 2 - Electrodes indicatrices

Elles sont de deux types:

##### a) Electrode à gouttes de mercure

C'est une électrode usuelle dont la vitesse de chute des gouttes

(20 gouttes/mm) est maintenue constante par un montage en baromètre de marine. Les oscillations du courant d'électrolyse sont atténuées par un dispositif incorporé à l'appareil de mesure.

#### b) Electrode de platine tournante

L'électrode TACUSSEL Pt 30 a une surface active dont le diamètre est de 1 mm. Elle est entraînée par un moteur tournant à 500 tours/mn. La réduction des cations métalliques provoque des dépôts sur la surface de l'électrode, ce qui oblige à la nettoyer quand elle est entièrement recouverte. Pour ce faire, il faut la frotter avec un papier abrasif très doux; quand elle est propre, elle peut être replongée dans le solvant. Cette opération a lieu après chaque tracé, et avec certains cations en cours de tracé, celui-ci étant repris à l'endroit où il a été interrompu.

#### 3 - Electrode auxiliaire

C'est un fil de platine de 10 cm de long enroulé en spirale.

#### 4 - Electrodes de référence

Elles sont du premier genre et sont constituées d'argent métallique en présence d'un de ses sels en solution dans le bain fondu.

Le potentiel d'une telle électrode est:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log}[\text{Ag}^+]$$

Si nous fixons une fois pour toutes la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  de la solution, ce potentiel est une constante.

Les électrodes que nous utilisons sont constituées d'un fil d'argent plongeant dans:

- une solution de sulfate d'argent dans le thiocyanate de potassium fondu
- une solution de perchlorate d'argent dans le mélange diméthylsulfone - sel de fond fondu.

Dans chaque cas, la solution de sel d'argent se trouve dans un tube en verre pyrex possédant à l'extrémité inférieure un verre fritté de porosité 3, afin d'établir le contact électrique avec le bain fondu. Ainsi préparée,

cette électrode ne peut servir que pour une seule série d'expériences, la solution devant être renouvelée chaque fois. Nous avons donc préparé deux solutions standards dont il suffit de prendre une quantité quelconque pour mettre dans le tube. Les solutions sont décimolaires en sel d'argent; à cette concentration la diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  dans le reste du bain est tout à fait négligeable.

Testées, ces électrodes se révèlent parfaitement valables:

- lorsque nous traçons, avec une électrode indicatrice d'ions  $\text{Ag}^+$ , les courbes intensité - potentiel pour différentes concentrations en argent du bain, la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à ces concentrations.

- la différence de potentiel entre le bain contenant des ions  $\text{Ag}^+$  et les électrodes de référence s'avère conforme aux calculs théoriques à 3% près et tend vers 0 quand  $[\text{Ag}^+]$  tend vers 0,1.

- en réunissant entre elles par un millivoltmètre deux électrodes de référence identiques, nous avons trouvé que la différence de potentiel entre elles restait stable dans le temps et tout à fait reproductible.

##### 5 - Mode opératoire

Initialement le vase contient 80g de thiocyanate de potassium ou 48g de diméthylsulfone et 14g de perchlorate de sodium. Après fusion, la solution est agitée et dégazée, puis nous traçons la courbe intensité - potentiel du solvant seul; le dégazage est repris, s'il y a lieu, tant que subsiste une vague de réduction de l'oxygène. Après chaque addition de réactif, le processus d'agitation et de dégazage est accompli avant le tracé de la courbe.

Le tracé est effectué en discontinu, le potentiel de l'électrode indicatrice variant par paliers de 50mv. En effet, dans les milieux fondus le régime stationnaire du courant d'électrolyse ne s'établit pas immédiatement (8), ce qui interdit tout tracé continu.

### III - POTENTIOMETRIE

L'appareil de mesure, le vase et les électrodes de référence sont identiques aux précédents. L'électrode indicatrice est une électrode en platine constituée d'un fil de 1mm de diamètre.

Le mode opératoire est identique, la mesure de la différence de potentiel étant prise après dégazage de la solution.

### IV - CONDUCTIMETRIE

C'est un appareil de mesure classique W B R. La cellule de conductimétrie spéciale haute température et pour faibles résistances TACUSSEL a une constante de  $0,38\text{cm}^{-1}$ .

Cette méthode n'est employée qu'avec la diméthylsulfone. Au départ le vase contient 55g de solvant et le mode opératoire est identique à celui des autres méthodes .

Dans ce cas, il faut, comme en spectrophotométrie, tenir compte de la variation de volume durant l'expérience réalisée en continu.



CHAPITRE II

METHODES DE DETERMINATION DES COMPLEXES

ET DE LEUR STABILITE



Les faisceaux de spectres d'absorption et de courbes intensité - potentiel obtenus pour chaque expérience sont exploités par des méthodes graphiques et par calcul pour obtenir la formule des complexes mis en évidence et leur constante de stabilité. Dans ce chapitre, nous ne faisons que rappeler certaines méthodes bien connues et n'exposons en détail que les méthodes particulières.

Tous les calculs sont effectués sur calculatrice électronique EMD 4281, avec des programmes originaux.

#### LISTE DES SYMBOLES UTILISES

Pour simplifier l'écriture, nous avons omis les charges électriques des ions.

M:	atome métallique
L:	complexant (ion ou molécule)
$M_t$ :	concentration molaire totale en métal
$L_t$ :	concentration molaire totale en complexant
$C_0$ :	concentration molaire théorique du complexe
m:	nombre d'atomes métalliques du complexe
n:	nombre de molécules ou d'ions complexants présents dans le complexe
$\epsilon_M$ :	coefficient d'absorption moléculaire de M
$\epsilon_L$ :	coefficient d'absorption moléculaire de L
$\epsilon_C$ :	coefficient d'absorption moléculaire du complexe
x:	rapport molaire des quantités totales de complexant et de métal
	$x = L_t / M_t$
x':	rapport molaire des quantités totales de métal et de complexant
	$x' = M_t / L_t$
E:	différence de potentiel électrique
D:	densité optique mesurée

$i$ : courant d'électrolyse  
 $i_d$ : courant limite de diffusion  
 $k_M$ : coefficient de diffusion du métal dans le bain  
 $k_{M(Hg)}$ : coefficient de diffusion du métal dans le mercure

## METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES

Au cours d'une réaction chimique faisant intervenir des composés absorbants, la densité optique de la solution varie en fonction des concentrations des diverses espèces. Il est donc possible de suivre l'avancement de la réaction en étudiant la variation du spectre d'absorption de la solution.

### I - DETERMINATION DES FORMULES DES COMPLEXES

Nous avons utilisé deux méthodes graphiques:

#### 1 - Méthode du rapport molaire

Dans cette méthode des variations successives, la variation de la densité optique de la solution, mesurée à une longueur d'onde fixe, est suivie en fonction du rapport molaire des réactifs en présence, la concentration de l'un des réactifs restant constante.

En présence d'un seul complexe, suffisamment stable, les asymptotes à la courbe se coupent au point équivalent, donnant le rapport molaire du complexe. Si le complexe n'est pas assez stable, le point équivalent n'est pas décelable.

Dans le cas de plusieurs complexes, il est possible de les mettre en évidence, s'ils sont stables et successifs, plusieurs cassures dans la courbe correspondant aux différents rapports molaires. Si les complexes absorbent à plusieurs longueurs d'onde, le tracé de plusieurs courbes à ces longueurs d'onde peut permettre une détermination assez facile.

## 2 - Méthode des variations continues

Le graphique représente la variation de la densité optique, à longueur d'onde fixe, en fonction du pourcentage d'une des deux espèces réactantes, en gardant la concentration totale des deux espèces constante. Il faut porter la densité optique corrigée, égale à la densité optique mesurée à laquelle est retranchée la densité optique du mélange des deux réactifs, en l'absence de réaction. Les maxima ou minima observés sur la courbe donnent les rapports des coefficients de réaction.

Les mêmes remarques que ci-dessus sont à faire pour cette méthode.

Toutefois, ces méthodes ne donnent qu'un rapport et aucune indication sur le nombre réel d'ions ou molécules présents dans les complexes.

## II - DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE

### 1 - Equations générales

Dans le cas général, la réaction de formation d'un complexe s'écrit:



Ce complexe a une constante d'équilibre définie par l'équation:

$$K_{mn} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} \quad (\text{II} - 2)$$

Les concentrations des différentes espèces présentes en solution sont reliées entre elles par les équations:

$$M_t = [M] + m[M_m L_n] \quad (\text{II} - 3)$$

et

$$L_t = [L] + n[M_m L_n] \quad (\text{II} - 4)$$

La longueur du trajet du faisceau lumineux à travers la solution étant égale à 1cm, la densité optique du système, à tout moment et à toute longueur d'onde, est donnée par la relation:

$$D = \epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_C [M_m L_n] \quad (\text{II} - 5)$$

## 2 - Méthode des logarithmes

C'est une méthode graphique utilisant les résultats des courbes de variations successives.

Des équations (II - 3) et (II - 4) nous tirons les concentrations en métal et complexant non liés entre eux:

$$[M] = M_t - m[M_m L_n]$$

et

$$[L] = L_t - n[M_m L_n]$$

En reportant dans (II - 5) ces valeurs, nous obtenons la concentration en complexe formé:

$$[M_m L_n] = \frac{D - \epsilon_M M_t - \epsilon_L L_t}{\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L} \quad (\text{II} - 6)$$

Les concentrations en métal et en complexants libres sont alors définies par:

$$[M] = \frac{M_t (\epsilon_C - n\epsilon_L) - m(D - \epsilon_L L_t)}{\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L} \quad (\text{II} - 7)$$

et

$$[L] = \frac{L_t (\epsilon_C - m\epsilon_M) - n(D - \epsilon_M M_t)}{\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L} \quad (\text{II} - 8)$$

En reportant dans l'expression (II - 2) les valeurs de  $[M]$ ,  $[L]$  et  $[M_m L_n]$  trouvées, la constante de stabilité devient:

$$K_{mn} = \frac{(D - \epsilon_M M_t - \epsilon_L L_t)(\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L)^{m+n-1}}{[M_t (\epsilon_C - n\epsilon_L) - m(D - \epsilon_L L_t)]^m [L_t (\epsilon_C - m\epsilon_M) - n(D - \epsilon_M M_t)]^n} \quad (\text{II} - 9)$$

Pour simplifier l'écriture de cette équation, nous introduisons deux nouvelles variables X et Y, telles que:

$$X = \frac{L_t (\epsilon_C - m\epsilon_M) - n(D - \epsilon_M M_t)}{\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L} \quad (\text{II} - 10)$$

$$Y = \frac{(D - \epsilon_M M_t - \epsilon_L L_t)(\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L)^{m-1}}{[M_t(\epsilon_C - n\epsilon_L) - m(D - \epsilon_L L_t)]^m} \quad (\text{II} - 11)$$

La relation (II - 9) a alors pour expression:

$$K_{mn} = Y(X)^{-n}$$

Les variables X et Y étant des produits de facteurs de même signe sont positives, nous pouvons donc en prendre le logarithme et nous avons la relation:

$$\log Y = n \log X + \log K_{mn} \quad (\text{II} - 12)$$

Cette équation est résolvable graphiquement en portant log Y en fonction de log X, nous obtenons alors une droite dont la pente est n et l'ordonnée à l'origine log K<sub>mn</sub>.

Les expressions X et Y se calculent facilement. Les valeurs de  $\epsilon_M$  et  $\epsilon_L$  sont déterminées par les mesures de densité optique du métal ou du complexant seul en solution. La valeur de  $\epsilon_C$  s'obtient à partir de la courbe des variations successives.

Lorsque le complexe est entièrement formé, la variation de la densité optique n'est plus due qu'à l'excédent de réactif ajouté; il est alors aisé de déterminer la contribution du complexe à l'absorption de la solution. A chaque valeur de D ne correspond qu'une seule valeur de x ou x', donc de L<sub>t</sub> ou M<sub>t</sub>, donc de X ou de Y.

Nous n'avons fait aucune hypothèse sur le sens de variation de D, la méthode est donc valable, que le complexe formé absorbe plus ou moins que ses constituants.

Cette méthode permet de déterminer le degré de condensation du complexe, car les valeurs m et n n'interviennent pas seulement sous forme de rapport.

### 3 - Méthode de la densité optique normalisée

Mise au point par MOMOKI (9), elle utilise les résultats des courbes de variations successives et a une résolution graphique. Elle doit son nom à

la variable  $\delta$  appelée "densité optique normalisée" qui représente l'état d'avancement de la réaction.

Nous traitons le cas où le complexant est ajouté au métal qui reste en concentration totale constante  $M_t$ .

A une concentration  $(L_t)_i$  correspond en complexe formé  $[M_m L_n]_i$  et une densité optique  $(D)_i$ . En posant:

$$(D_0)_i = \epsilon_M M_t + \epsilon_L (L_t)_i$$

la relation (II - 6) devient:

$$[M_m L_n]_i = \frac{(D)_i - (D_0)_i}{\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L} \quad (\text{II} - 13)$$

Quand tout le métal est complexé,  $M_m L_n$  atteint la concentration maximum  $[M_m L_n]_{\max}$  qui est égale à  $M_t/m$  et à laquelle correspond en complexant ajouté  $(L_t)_{\max}$ ; d'après (II - 13) nous avons:

$$[M_m L_n]_{\max} = \frac{(D)_{\max} - (D_0)_{\max}}{\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L} \quad (\text{II} - 14)$$

Soit:

$$(\delta)_i = \frac{[M_m L_n]_i}{[M_m L_n]_{\max}}$$

En se servant des équations (II - 13) et (II - 14), nous obtenons:

$$(\delta)_i = \frac{(D)_i - (D_0)_i}{(D)_{\max} - (D_0)_{\max}} \quad (\text{II} - 15)$$

De la définition de  $\delta$  nous tirons:

$$[M_m L_n]_i = (\delta)_i \frac{M_t}{m} \quad (\text{II} - 16)$$

En généralisant l'équation (II - 16), l'équation (II - 2) peut se réécrire sous la forme:

$$K_{mn} = \frac{\delta \frac{M_t}{m}}{M_t^{(m+n)} (1 - \delta)^m (x - \frac{n}{m}\delta)^n} \quad (\text{II} - 17)$$

En regroupant les termes, (II - 17) devient:

$$\frac{x}{\delta} = \frac{n}{m} + \frac{1}{(mK_{mn})^{1/n} M_t^{(m+n-1)/n} \delta^{(n-1)/n} (1-\delta)^{m/n}} \quad (\text{II} - 18)$$

Cette équation se résout graphiquement en portant  $x/\delta$  en fonction de  $1/\delta^{(n-1)/n}(1-\delta)^{m/n}$ , nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine est  $n/m$  et dont la pente est inversement proportionnelle à la racine  $n^{\text{ième}}$  de la constante de stabilité du complexe.

Cette méthode permet également de déterminer le degré de condensation du complexe.

Lorsque le métal est ajouté au complexant en concentration initiale  $L_t$ , le raisonnement est identique et aboutit à l'équation:

$$\frac{x'}{\delta} = \frac{m}{n} + \frac{1}{(nK_{mn})^{1/m} L_t^{(m+n-1)/m} \delta^{(m-1)/m} (1-\delta)^{m/n}} \quad (\text{II} - 19)$$

#### 4 - Méthode de dilution

C'est une méthode de détermination qui ne fait appel qu'à des résultats expérimentaux et à des calculs. Elle a été mise au point au laboratoire (10).

Les ions métalliques et le complexant sont dans les proportions stoechiométriques du complexe lors de la mise en solution. Initialement les concentrations sont donc:

$$M_t = mC_0$$

et

$$L_t = nC_0$$

ce qui entraîne:

$$[M] = m(C_0 - [M_m L_n])$$

et

$$[L] = n(C_0 - [M_m L_n])$$

L'équation (II - 2) s'écrit alors sous la forme:

$$K_{mn} = \frac{[M_m L_n]}{m^m n^n (C_0 - [M_m L_n])^{(m+n)}}$$

soit:

$$y = \frac{[M_m L_n]}{C_0}$$

la relation ci-dessus devient:

$$K_{mn} = \frac{y}{m^m n^n C_0^{(m+n-1)} (1-y)^{(m+n)}} \quad (\text{II} - 20)$$

De (II - 20) nous tirons:

$$y = m^m n^n C_0^{(m+n-1)} K_{mn} (1-y)^{(m+n)} \quad (\text{II} - 21)$$

Considérons deux solutions stoechiométriques i et j. Les concentrations théoriques en complexe formé sont  $(C_0)_i$  et  $(C_0)_j$  avec  $(C_0)_i > (C_0)_j$ . A ces solutions correspondent  $(y)_i$  et  $(y)_j$  définis par l'équation (II - 21). En posant:

$$p = \frac{(C_0)_i}{(C_0)_j} \quad \text{et} \quad q = \frac{(y)_i}{(y)_j}$$

nous avons:

$$(y)_j = 1 - (1 - (y)_i) \left( \frac{p^{(m+n-1)}}{q} \right)^{1/(m+n)}$$

De cette relation nous tirons  $(y)_i$ :

$$(y)_i = \frac{(pq)^{\frac{m+n-1}{m+n}} - q}{(pq)^{\frac{m+n-1}{m+n}} - 1}$$

Le terme  $(pq)$  a une réalité physique, car:

$$(pq) = \frac{(C_0)_i}{(C_0)_j} \times \frac{(y)_i}{(y)_j} = \frac{(C_0)_i}{(C_0)_j} \times \frac{[M_m L_n]_i}{(C_0)_i} \times \frac{(C_0)_j}{[M_m L_n]_j}$$

C'est donc le rapport des concentrations en complexe formé dans chaque solution, soit  $r$  cette quantité. L'expression de  $(y)_i$  se réécrit sous une nouvelle forme et nous en tirons la valeur de la constante:

$$K_{mn} = \frac{\left( \frac{m+n-1}{r^{m+n}} - \frac{r}{p} \right) \left( \frac{m+n-1}{r^{m+n}} - 1 \right)}{m^m n^n (C_0)_i^{(m+n-1)} \left( \frac{r}{p} - 1 \right)^{(m+n)}} \quad (\text{II} - 22)$$

Dans l'équation (II - 22), seule la quantité  $r$  n'est pas abordable directement, il faut passer par l'intermédiaire d'une mesure physique qui soit proportionnelle à la concentration en complexe des solutions.

L'équation (II - 5) peut s'écrire:

$$D = [M_m L_n] (\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L) + C_0 (m\epsilon_M + n\epsilon_L)$$

Le terme  $C_0 (m\epsilon_M + n\epsilon_L)$  est une constante, ainsi que  $(\epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L)$ ; posons:

$$\epsilon^* = \epsilon_C - m\epsilon_M - n\epsilon_L$$

et

$$D^* = D - C_0 (m\epsilon_M + n\epsilon_L)$$

nous obtenons

$$D^* = \epsilon^* [M_m L_n] \quad (\text{II} - 23)$$

et (II - 23) est bien une mesure physique, directement proportionnelle à la concentration en complexe. A deux solutions  $i$  et  $j$ , correspondent alors  $(D^*)_i$  et  $(D^*)_j$  qui définissent le rapport  $r$  de l'équation (II - 22).

Si nous possédons un couple de solutions stoechiométriques, nous pouvons donc déterminer une valeur de la constante de stabilité. La précision augmente considérablement en utilisant une série de couples. Pour  $N$  solutions, qui peuvent être préparées par dilution d'une solution initiale, nous obtenons  $N(N - 1)/2$  valeurs de la constante. La précision dépend aussi de la zone de concentration des solutions; elle est maximale quand les points représentatifs des solutions sont sur la partie rectiligne du graphique donnant  $D/C_0$  en fonction de  $C_0$ .

### 5 - Méthode des variations continues

Elle n'est valable que dans le cas d'un complexe contenant un atome métallique pour une molécule ou un ion complexant, le calcul de la constante étant basé sur l'écart existant entre la courbe théorique et la courbe expérimentale (11).

La précision étant meilleure au maximum de la courbe, le calcul y est effectué mais peut être envisagé en n'importe quel point. Nous avons:  $C_0 = M_t/2 = L_t/2$ , si  $D_{\max}$  est la densité optique théorique et  $D_c$  la densité optique réelle corrigée, la relation (II - 2) devient:

$$K_{11} = \frac{2D_c D_{\max}}{(D_{\max} - D_c)^2 M_t} \quad (\text{II} - 24)$$

## METHODES ELECTROCHIMIQUES

Sous ce vocable, nous avons regroupé l'étude des courbes intensité - potentiel, la potentiométrie et la conductimétrie.

### I - DETERMINATION DES FORMULES

Dans le cas des courbes intensité - potentiel, la détermination graphique de la formule du complexe est obtenue par la même méthode utilisée pour le calcul de la constante, que nous exposons dans le deuxième paragraphe.

En potentiométrie la complexation d'un ion métallique se traduit par le passage d'un couple oxydo-réducteur à un autre et entraîne la présence d'un saut de potentiel quand la réaction est terminée. Nous obtenons donc le rapport complexant/métal par le saut de potentiel. S'il existe plusieurs complexes, nous pouvons mettre parfois en évidence plusieurs sauts de potentiel.

La conductimétrie, en tant que technique de titrage ou détermination de complexes, n'a jamais été employée jusqu'à présent en sels fondus, du fait de leur grande dissociation en général. La diméthylsulfone fondue, présentant très peu de dissociation, est susceptible de permettre de telles études.

Comme en solution aqueuse, les fins de réaction sont alors déterminées par les points singuliers du graphique; plusieurs complexes peuvent même être mis en évidence.

## II - DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE

La grande difficulté technique à obtenir des électrodes indicatrices valables et le peu de précision des mesures conductimétriques au voisinage des points équivalents, nous ont amenés à n'utiliser pour la détermination des constantes que la méthode des courbes intensité - potentiel applicable en sels fondus et mise au point en solution aqueuse par LINGANE (12).

Considérons la réduction à une électrode à gouttes d'un cation métallique suivant la réaction:



Suivant l'équation d'HEYROVSKY - ILKOVIC, valable en milieu fondu (13), en tout point de la courbe intensité-potentiel, le potentiel de l'électrode indicatrice est donné par la relation (II - 26), si la réaction (II - 25) est rapide:

$$E = E_{1/2} + \frac{2,3RT}{sF} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (II - 26)$$

$E_{1/2}$  étant le potentiel de demi-vague, correspondant à  $i = 1/2 i_d$ .

Si  $E_0$  représente le potentiel normal du couple  $M/M(Hg)$ , nous avons:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{2,3RT}{sF} \log \frac{k_{M(Hg)}}{k_M} \quad (II - 27)$$

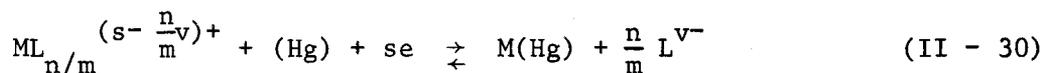
Lorsque le cation métallique  $M^{s+}$  est complexé sous forme  $ML \frac{n}{m}$  suivant la réaction:



correspond à cet équilibre la constante:

$$K_{\frac{1n}{m}} = \frac{[ML \frac{n}{m}]}{[M] [L]^{n/m}} \quad (II - 29)$$

Le complexe peut être réductible suivant la réaction électrochimique:



Quand le complexant est en excès dans la solution, les courbes intensité - potentiel ont pour équation:

$$E = E'_{1/2} + \frac{2,3RT}{sF} \log \frac{i'_d - i}{i} \quad (II - 31)$$

Si la réaction (II - 30) est rapide, ce qui est généralement le cas en milieu fondu, le nouveau potentiel de demi-vague devient:

$$E'_{1/2} = E_1 + \frac{2,3RT}{sF} \log \frac{k_{M(Hg)}}{k_{ML_{n/m}}} - \frac{n}{m} \frac{2,3RT}{sF} \log [L] \quad (II - 32)$$

Dans cette relation,  $E_1$  est le potentiel normal du couple  $ML_{n/m}/M(Hg)$ . En général, les coefficients de diffusion sont très voisins et en retranchant (II - 27) de (II - 32) nous obtenons:

$$\Delta E_{1/2} = E'_{1/2} - E_{1/2} = (E_1 - E_0) - \frac{n}{m} \frac{2,3RT}{sF} \log |L| \quad (II - 33)$$

De (II - 29) nous tirons  $[M]$  et introduisons cette nouvelle valeur dans la formule de Nernst qui donne le potentiel du couple  $M/M(Hg)$ , soit:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{sF} \log \frac{[ML_{n/m}]}{[M] [L]^{n/m}} - \frac{2,3RT}{sF} \log K_{1n/m} \quad (II - 34)$$

De même la formule de Nernst conduit à la relation:

$$E = E_1 + \frac{2,3RT}{sF} \log \frac{[ML_{n/m}]}{[M] [L]^{n/m}} \quad (II - 35)$$

En comparant ces deux dernières équations nous obtenons:

$$E_1 - E_0 = - \frac{2,3RT}{sF} \log K_{1n/m}$$

En reportant ce résultat dans l'équation (II - 33) nous aboutissons à:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{2,3RT}{sF} \log K_{1n/m} - \frac{n}{m} \frac{2,3RT}{sF} \log [L] \quad (II - 36)$$

Le complexant étant en excès assez important, nous pouvons considérer que le complexe est entièrement formé. Il y a déplacement du potentiel de demi-vague vers les potentiels inférieurs lorsque la concentration en complexant augmente et ce d'autant plus que le complexe est plus stable.

En portant  $E_{1/2}$  en fonction de la quantité de complexant ajouté, nous obtenons une droite dont la pente est égale à  $-\frac{n}{m} \frac{2,3RT}{sF}$ , donc proportionnelle à la coordinence du complexe. L'ordonnée de la droite obtenue pour  $[L] = 1$  est égale à  $-\frac{2,3RT}{sF} \log K_{ln/m}$ , ce qui permet de déterminer la valeur de la constante de stabilité du complexe. Si plusieurs complexes se forment dans des zones de concentration différentes, il peut être mis en évidence plusieurs droites ayant des caractéristiques différentes.



CHAPITRE III

ETUDE DE COMPLEXES METALLIQUES

DANS LE THIOCYANATE DE POTASSIUM FONDU



La température de fusion peu élevée du thiocyanate de potassium, sa dissociation importante à l'état fondu et son utilisation industrielle assez répandue, ont conduit plusieurs auteurs à effectuer des travaux de recherche dans ce solvant.

Par cryométrie, KORDES (13) a mis en évidence la solvataion de cations; de son côté, BAILEY (14) a observé la formation d'ions complexes par électromigration. METZGER (3) a étudié les propriétés électrochimiques et solubilisantes du solvant; quant à ELUARD (4), il a déterminé les complexes de cations métalliques et de l'ion cyanure, ainsi que leur stabilité par électrochimie. L'étude du comportement spectrophotométrique du thiocyanate de potassium fondu et de quelques cations en solution a été effectuée par RHODES (15), HARRINGTON (16) et EGGHART (17) dans le domaine du visible.

Nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultra-violet pour mettre au point l'étude de la complexation dans le thiocyanate de potassium fondu, en employant les méthodes et raisonnements de la chimie analytique classique (18 à 20). Les résultats obtenus par électrochimie (4) pouvant nous servir d'éléments de comparaison, nous avons choisi l'ion cyanure comme complexant. La nature des cations métalliques est imposée par le fait que les complexants formés, ou tout au moins les cations eux-mêmes doivent absorber dans l'ultra-violet.

Les méthodes d'étude étant satisfaisantes, nous avons ensuite étudié la complexation des mêmes métaux par l'ion de l'acide éthylènediaminetétra-acétique et confirmé les résultats spectrophotométriques par électrochimie.

### PROPRIETES GENERALES DU SOLVANT

Le thiocyanate de potassium cristallise anhydre en petits cristaux blancs et a une température de fusion de 173°C. Au-dessus de 275°C, il se décompose en soufre et cyanure, en colorant la solution en bleu lorsque la température atteint plus de 400°C. Ce dernier phénomène a été observé par PATERNO (21) et confirmé par LUX (22).

A 190°C, température à laquelle nous travaillons, le thiocyanate de potassium fondu a une densité de 1,6 et sa concentration est alors de 16,5 moles/litre. Le solvant étant entièrement dissocié en ions  $K^+$  et  $SCN^-$ , aucun sel de fond n'est nécessaire pour garder une force ionique constante, ni pour servir d'électrolyte support.

#### I - COMPORTEMENT SPECTROPHOTOMETRIQUE

Nous avons tracé, avec comme référence l'air, le spectre d'absorption du thiocyanate de potassium fondu. De 400 nm, limite supérieure du domaine de travail, à 340 nm, le solvant n'absorbe pas; la densité optique ne devient importante qu'à 280 nm, longueur d'onde où débute la bande d'absorption fondamentale (23). Cette bande interdit toute mesure en-deçà de 270 nm, nous imposant le domaine de longueurs d'onde: 270 - 400 nm.

#### II - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Le domaine d'électroactivité du thiocyanate de potassium fondu est de 1,35V, à l'électrode à gouttes de mercure. Il est limité par l'oxydation du mercure à + 0,05V et par la réduction du solvant à - 1,3V. (Fig. 2).

Avec l'électrode de platine tournante, le domaine d'électroactivité s'étend de + 0,6V à - 1,1V (Fig. 2). La différence entre les potentiels de réduction est due à la différence de surtension sur platine et sur mercure.

La réaction de réduction du solvant s'écrit:



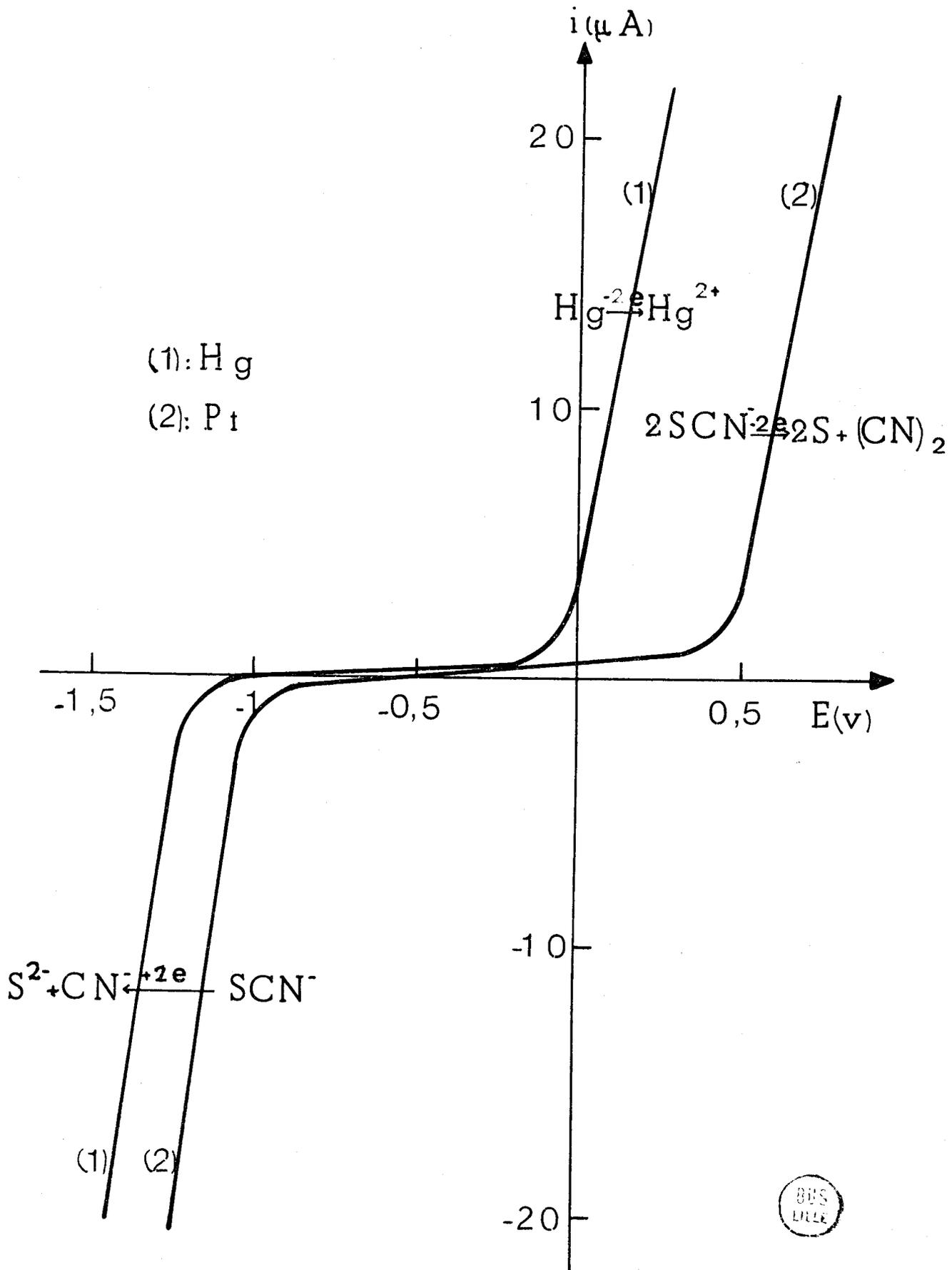


FIGURE 2

L'oxydation a lieu suivant la réaction:



Le cyanogène se dégage et se caractérise par son odeur. Quant au soufre, il est insoluble et flotte en particules orangées; par chauffage, il se solubilise en donnant à la solution la couleur bleue caractéristique. PANZER (24) donne comme réaction de réduction:



Cette réaction est peu probable, car à 190°C le thiocyanogène est instable, et s'il se forme, ce ne peut être qu'une étape transitoire aboutissant à la réaction (III - 2).

### III - COMPORTEMENT CHIMIQUE

L'oxydation du solvant s'obtient également par voie chimique par action d'ions oxydants provoquant la destruction du solvant. Pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par exemple, qui ne sont pas à leur degré d'oxydation le plus bas, il y a réduction des cations en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^+$ ; de même pour  $\text{NO}_3^-$  nous observons un dégagement de vapeurs nitreuses.

La décomposition thermique du solvant peut se produire à 190°C, lorsque les cations métalliques sont en concentration supérieure à 0,1M. Ce phénomène s'accompagne d'une abondante précipitation du sulfure du métal. Il est vraisemblablement dû au pouvoir oxydant du soufre exalté par la présence d'ions métalliques dont le sulfure est très insoluble.

L'emploi d'acides dans le thiocyanate de potassium fondu est à exclure en général, car il y a alors formation d'acide cyanhydrique qui se dégage. L'usage éventuel d'acides suppose donc des précautions techniques et de manipulation accrues.

Le thiocyanate de potassium fondu se comporte comme un solvant dissociant et son pouvoir solvatant est fonction des propriétés particulières de  $\text{SCN}^-$ . Ce sont des ions très complexants et les cations métalliques dissous dans le solvant sont complexés sous forme  $\text{M}^{n+}$ ,  $x\text{SCN}^-$ . De plus, les ions  $\text{SCN}^-$

ont tendance à provoquer une dissociation notable des complexes métalliques présents dans le solvant.

### COMPLEXATION PAR L'ION CYANURE

Notre choix s'est porté sur l'ion cyanure du fait que, d'une part, en solution aqueuse il donne des complexes métalliques très stables, plus stables que ceux formés par l'ion thiocyanate, et que d'autre part, les travaux déjà réalisés en électrochimie sur la complexation en milieu KSCN fondu, nous servent de critère de validité de la technique que nous employons.

L'ion  $\text{CN}^-$  est introduit dans le bain sous forme de cyanure de potassium, chimiquement neutre avec le solvant; il s'y dissocie en  $\text{K}^+$  et  $\text{CN}^-$  et laisse la solution incolore.

L'étude spectrophotométrique de l'ion cyanure montre qu'il n'absorbe pas entre 270 et 400 nm. Il n'a aucune activité électrochimique dans le solvant, puisqu'il s'agit d'un produit de décomposition de KSCN lors de sa réduction électrochimique.

#### I - COMPLEXATION DU CUIVRE

Le cuivre, introduit sous forme de chlorure cuivreux, se dissocie en ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . La solubilité est importante et l'ion  $\text{Cu}^+$  donne à la solution une coloration jaune clair.

##### 1 - Etude spectrophotométrique

L'ion cuivreux présente un pic d'absorption assez aigu situé entre 280 et 320 nm, le maximum se trouvant à 293 nm. Dans la limite des concentrations utilisées (de 0 à  $2,5 \cdot 10^{-3}$  ion g/l), la loi de BEER est vérifiée. A 293 nm, le coefficient d'absorption est de 715 l/ion g.cm.

L'addition de  $\text{CN}^-$  à la solution de  $\text{Cu}^+$  provoque un changement de coloration de la solution ainsi que du spectre d'absorption initial (Fig. 3). La hauteur du pic caractéristique du cuivre diminue sensiblement et le maximum

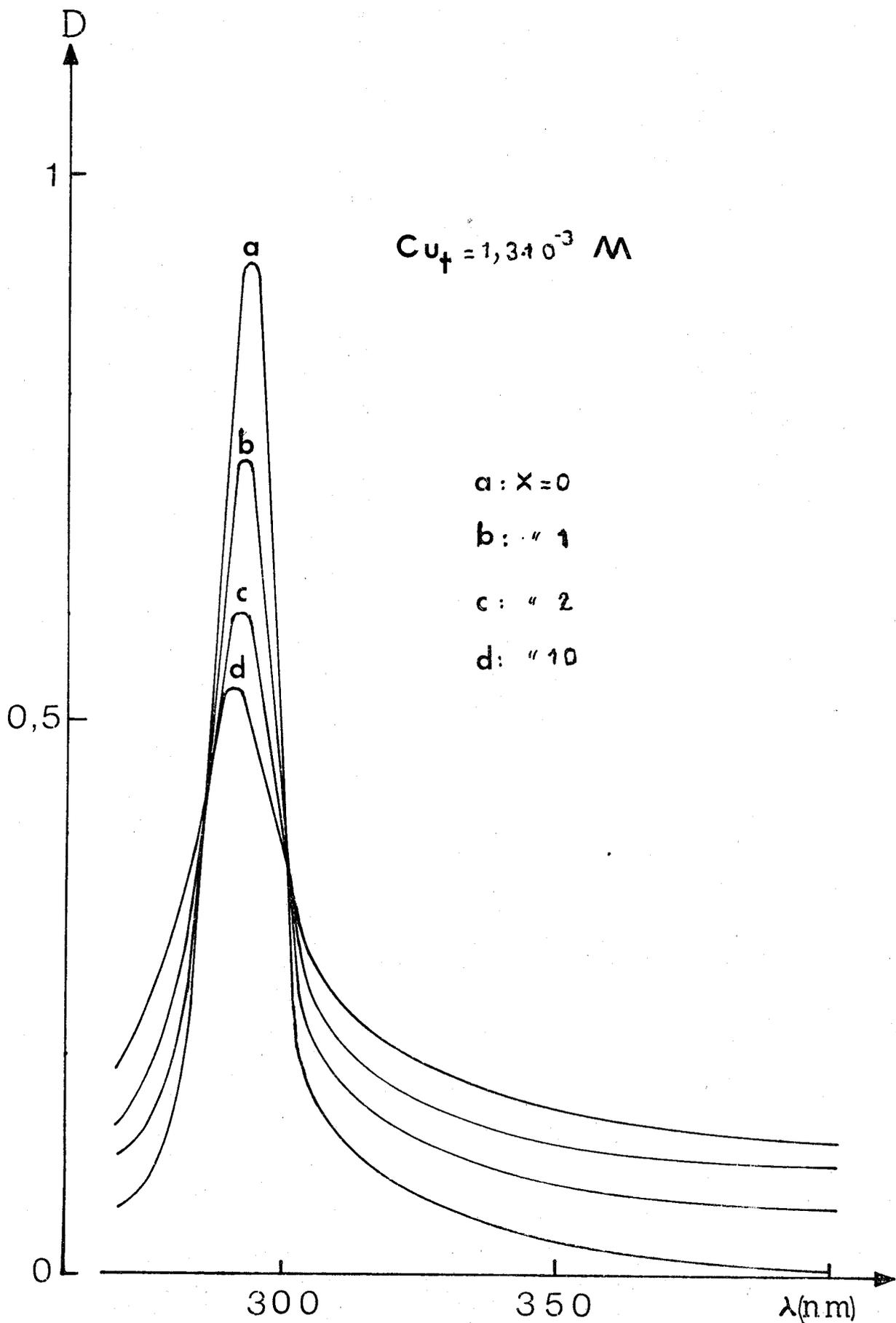


FIGURE 3





se déplace légèrement vers les longueurs d'onde plus basses, de 293 à 290 nm. Nous notons également la présence de deux points isobestiques à 286 et 301nm. Le spectre atteint sa forme définitive pour 5 équivalents de  $\text{CN}^-$  environ. La solution est alors de teinte jaune orangée.

Inversement, lorsque la solution initiale contient des ions cyanure, l'addition de  $\text{CuCl}$  fait apparaître un pic d'absorption à 290 nm auquel se superpose le pic caractéristique des ions  $\text{Cu}^+$  lorsqu'ils sont en excès. La solution incolore prend une teinte jaune qui s'éclaircit avec l'excédent de cuivre ajouté.

Tracées à 290 et 293 nm, les courbes de variations successives (Fig. 4) font supposer l'existence d'un seul complexe contenant 2 ions  $\text{CN}^-$  pour 1 ion  $\text{Cu}^+$ . Ceci est confirmé par une courbe de variations continues qui ne présente qu'un maximum situé vers 65% en cyanure.

Les trois méthodes de détermination de constante donnent des résultats valables pour un degré de condensation du complexe égal à 1, ce qui donne pour le complexe la formule:  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ .

Les figures 5 et 6 sont les représentations graphiques des équations (II - 12) et (II - 18), relatives respectivement aux méthodes des logarithmes et de la densité optique normalisée, obtenues pour une concentration initiale en  $\text{Cu}^+$  de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l. Programmée sur six solutions, la méthode de dilution fournit 15 valeurs de la constante rassemblées dans le tableau ci-dessous:

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-7}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-7}$
2	0,8	1,75	1,8	1,5	1,68
"	1	2,61	1,5	0,8	2,89
"	1,2	1,97	"	1	2,61
"	1,5	1,82	"	1,2	2,20
"	1,8	2,13	1,2	0,8	1,92
1,8	0,8	2,28	"	1	2,17
"	1	2,46	1	0,8	2,56
"	1,2	2,55			

Tableau 1

Les valeurs moyennes du nombre de coordinence du complexe et de sa constante de stabilité obtenues par les différentes méthodes de détermination sont:

- méthode des logarithmes:  $1,99 \pm 0,03$  et  $1,9 \pm 0,5 \cdot 10^7$
- méthode de la densité:  $2,00 \pm 0,04$  et  $1,7 \pm 0,8 \cdot 10^7$
- méthode de dilution            2                            et  $2,2 \pm 0,7 \cdot 10^7$

La comparaison de ces résultats fait ressortir une bonne concordance entre eux. Nous pouvons donc conclure à la présence en solution du complexe  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  qui a un maximum d'absorption à 290 nm avec un coefficient d'absorption de 415  $\ell/\text{ion g.cm}$  et dont la constante de stabilité est égale à  $1,9 \pm 0,3 \cdot 10^7 \ell^2/(\text{ion g})^2$ .

## 2 - Etude électrochimique

Pour la réduction de l'ion  $\text{Cu}^+$  à une électrode à gouttes de mercure, le potentiel de demi-vague se situe à - 0,31V et la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en cuivre. La variation de E en fonction de  $\log[(i_d - i)/i]$  est linéaire et conduit à l'échange de 1 électron pour la réaction électrochimique:



METZGER et ELUARD ont mis en évidence le complexe  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  avec une constante de stabilité de  $5 \cdot 10^5$ . Ces résultats concordent avec les nôtres quant à la formule du complexe. La différence constatée sur la valeur de la constante nous a amenés à étudier par la variation des courbes intensité - potentiel, cette complexation.

La solution contient au départ  $2 \cdot 10^{-3}$  ion g/l de  $\text{Cu}^+$ . L'addition de complexant en excès provoque le déplacement de la vague de réduction vers les potentiels plus réducteurs, sans que la hauteur du palier de diffusion subisse beaucoup de variation (tableau II).

La droite  $E_{1/2} = f([\text{CN}^-])$  a une pente égale à - 0,185V, ce qui donne un rapport de complexation voisin de deux.

La valeur moyenne de la constante est:  $5,0 \pm 0,7 \cdot 10^5$ , valeur comparable à celles trouvées par METZGER et ELUARD.

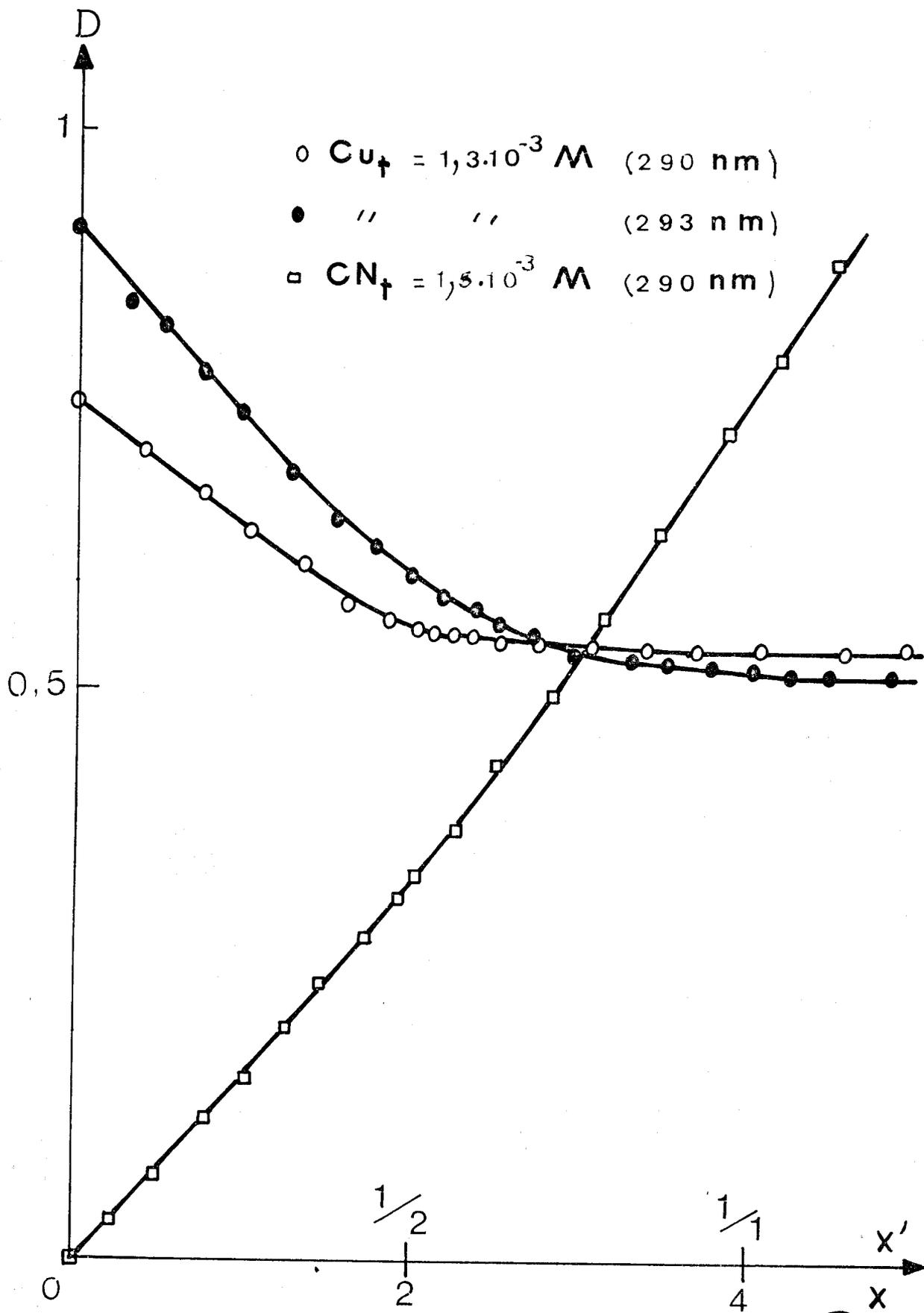


FIGURE 4



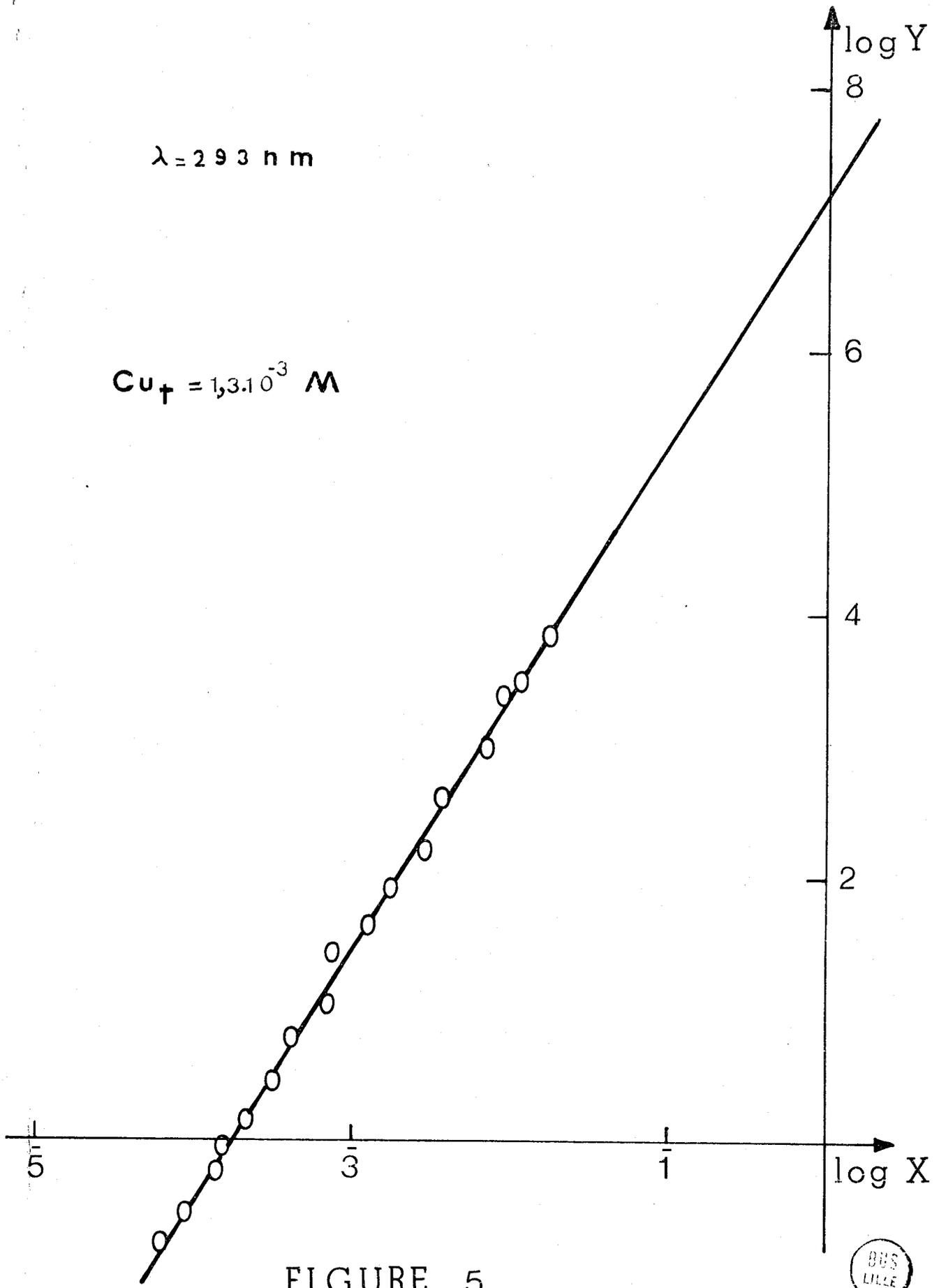


FIGURE 5



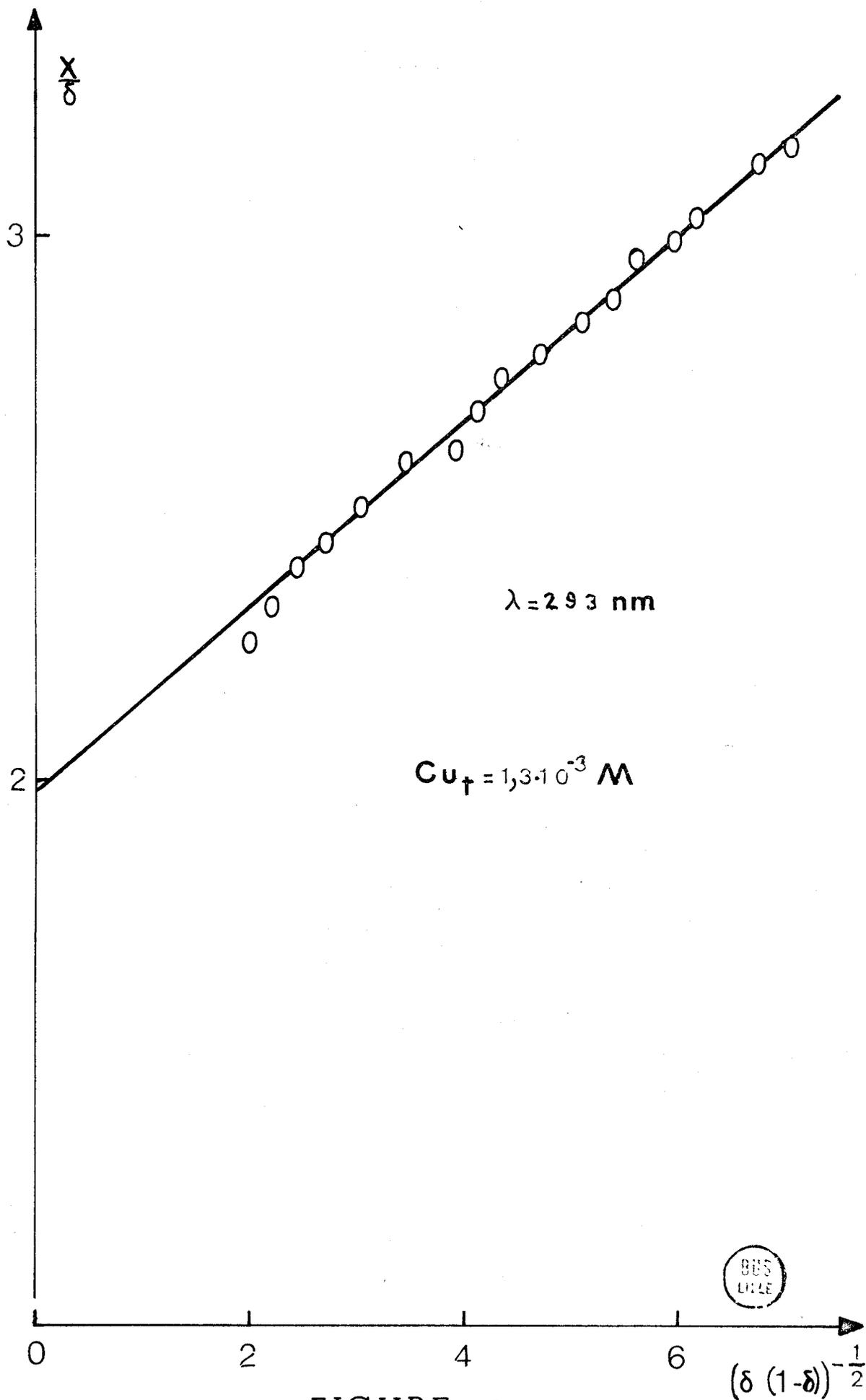


FIGURE 6

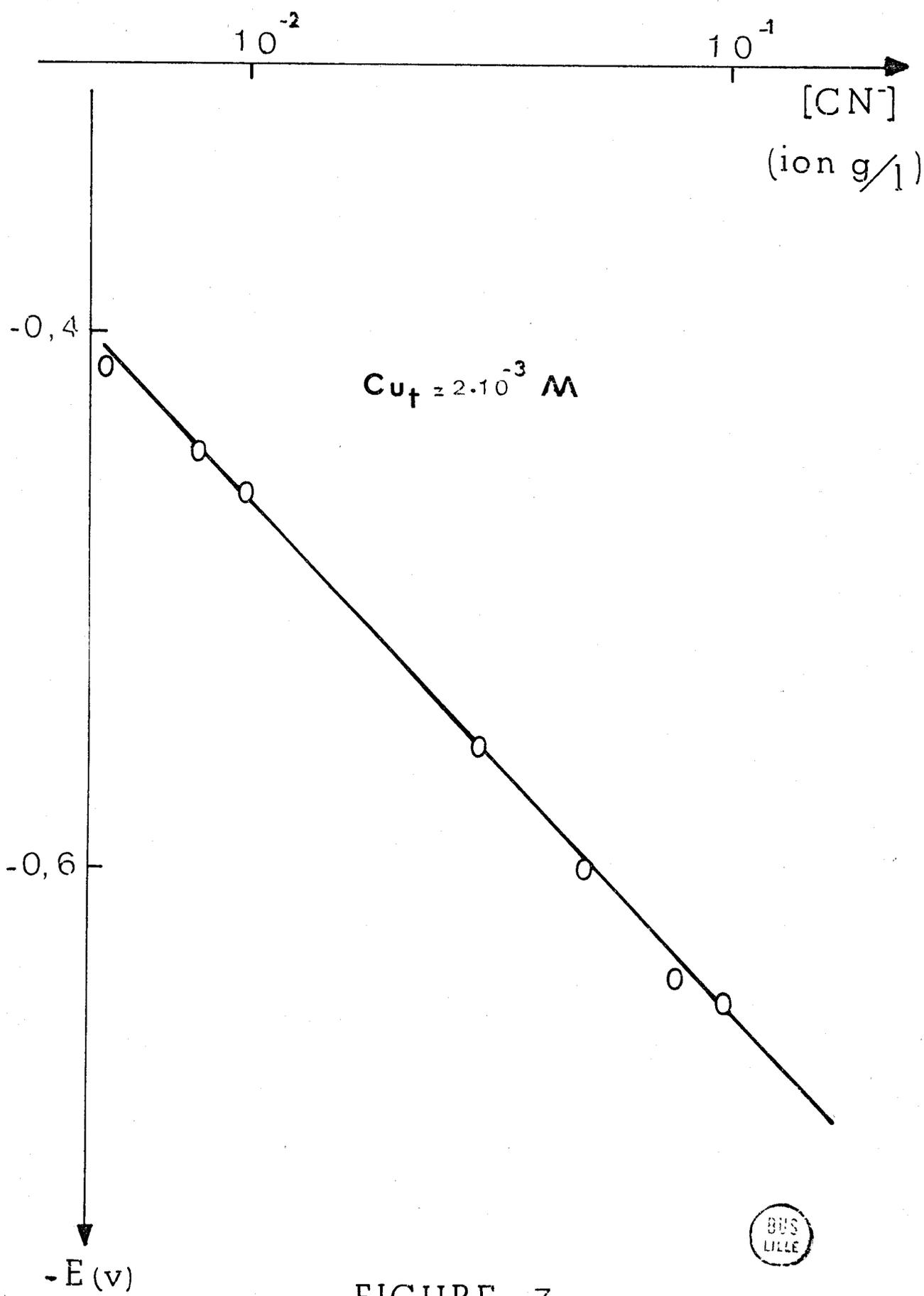


FIGURE 7

$[\text{CN}^-]$ (iong/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{12}$
$5 \cdot 10^{-3}$	22	- 0,105	5,73
$8 \cdot 10^{-3}$	22,5	- 0,135	5,64
$10^{-2}$	21,5	- 0,150	5,61
$3 \cdot 10^{-2}$	23	- 0,245	5,68
$5 \cdot 10^{-2}$	22	- 0,290	5,72
$8 \cdot 10^{-2}$	22	- 0,330	5,74
$10^{-1}$	22,5	- 0,340	5,65

Tableau II

Nous ne mettons en évidence, ni par spectrophotométrie, ni par électrochimie le complexe  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  signalé par METZGER.

Les courbes potentiométriques obtenues par addition de complexant, et inversement, présentent un saut de potentiel pour  $x = 2$  et  $x' = 0,5$ , ce qui confirme la formation de  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ .

## II - COMPLEXATION DU NICKEL

Le sulfate de nickel, très soluble dans le bain, se dissocie en ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  colorent la solution en vert - jaune.

### 1 - Etude spectrophotométrique

L'ion  $\text{Ni}^{2+}$  présente une bande d'absorption très étalée dont la largeur dépasse le domaine de longueurs d'onde exploré. Le maximum est de 312 nm, et à cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption est de 4870 l/ion g.cm. La loi de BEER est vérifiée jusqu'au moins  $2,5 \cdot 10^{-4}$  ion g/l.

L'addition d'ions cyanure à une solution de nickel provoque une variation de coloration de la solution ainsi que du spectre d'absorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  (Fig. 8). La bande initiale disparaît complètement pour faire place à un pic très aigu dont le maximum est à 291 nm. Nous notons aussi la présence

de trois points isobestiques à 284, 293 et 395 nm. Le spectre atteint sa forme définitive pour 10 équivalents de  $\text{CN}^-$  environ, et la solution finale est colorée en jaune.

Lorsque le nickel est ajouté à l'ion  $\text{CN}^-$ , nous observons l'apparition d'un pic à 291 nm, auquel se superpose la bande d'absorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  lorsque ceux-ci sont en excès dans la solution. Le bain, initialement incolore, prend une teinte jaune qui vire au vert quand la concentration en nickel devient suffisante.

Pour les longueurs d'onde 291 et 312 nm, les courbes du rapport molaire (Fig. 9) ne mettent en évidence qu'un seul complexe, comprenant 4 ions  $\text{CN}^-$  pour 1 atome métallique. Les courbes des variations continues, pour les mêmes longueurs d'onde, confirment ce rapport; le maximum unique se situe aux environs de 77% en cyanure.

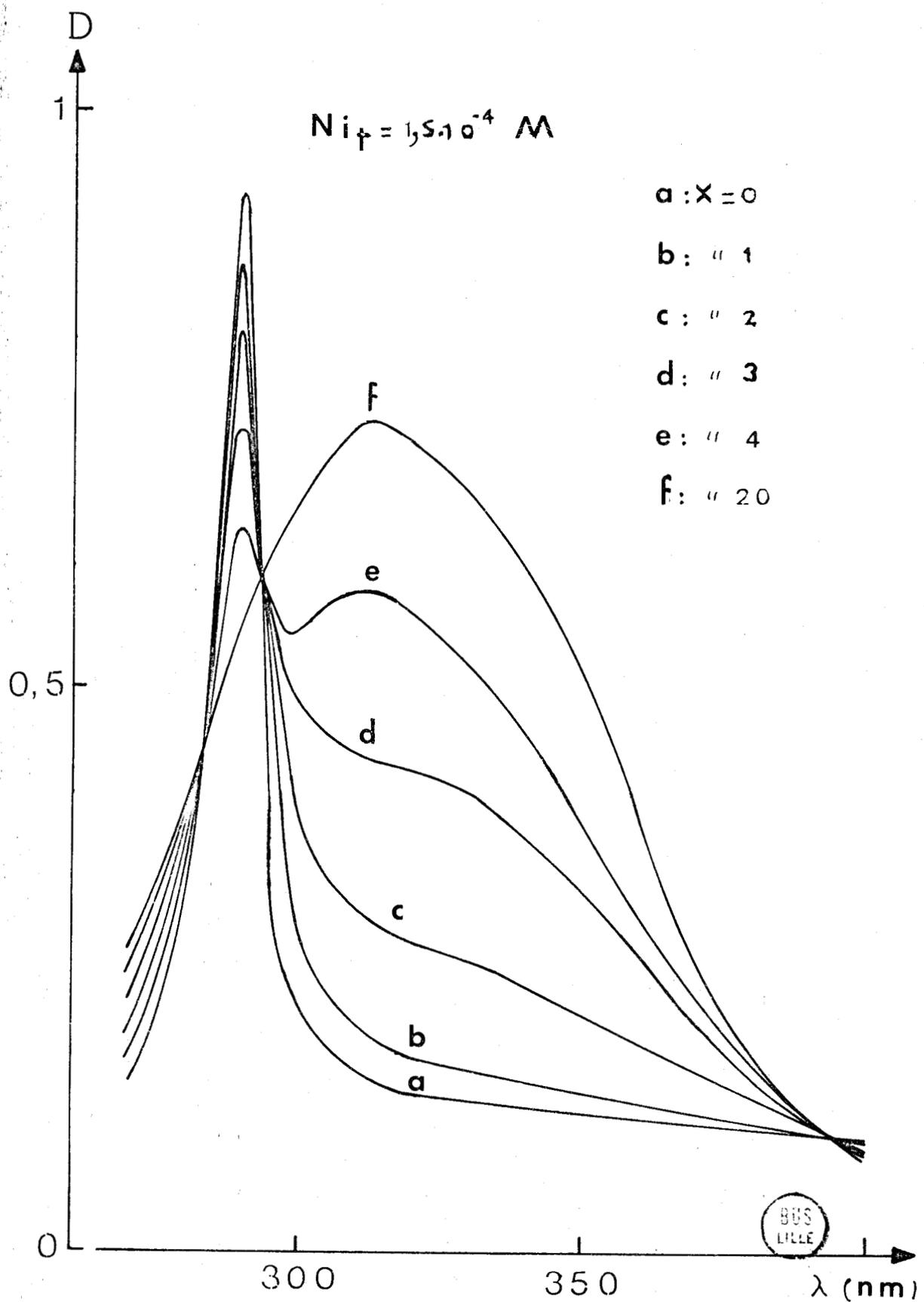
Comme pour le cuivre, les méthodes de détermination de constante donnent un degré de condensation égal à 1, ce qui aboutit à la formule  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  pour le complexe formé.

Les droites obtenues par la méthode des logarithmes et de la densité optique normalisée sont représentées figures 10 et 11. Les 21 valeurs correspondant à la méthode de dilution sont réunies dans le tableau III.

Les valeurs moyennes de  $n$  et  $K_{14}$  sont:

- méthode des logarithmes:  $4,02 \pm 0,05$  et  $2,9 \pm 0,8 \cdot 10^{16}$
- méthode de la densité:  $3,96 \pm 0,06$  et  $2,85 \pm 0,7 \cdot 10^{16}$
- méthode de dilution: 4 et  $2,8 \pm 0,7 \cdot 10^{16}$

La parfaite concordance entre ces trois résultats permet de conclure à la formation du complexe  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ , dont la constante de stabilité spectrophotométrique est  $2,85 \pm 0,05 \cdot 10^{16} \text{ l}^4/(\text{ion g})^4$ . Le maximum d'absorption est à 291 nm avec un coefficient d'absorption de 6160  $\text{l}/\text{ion g.cm}$ .



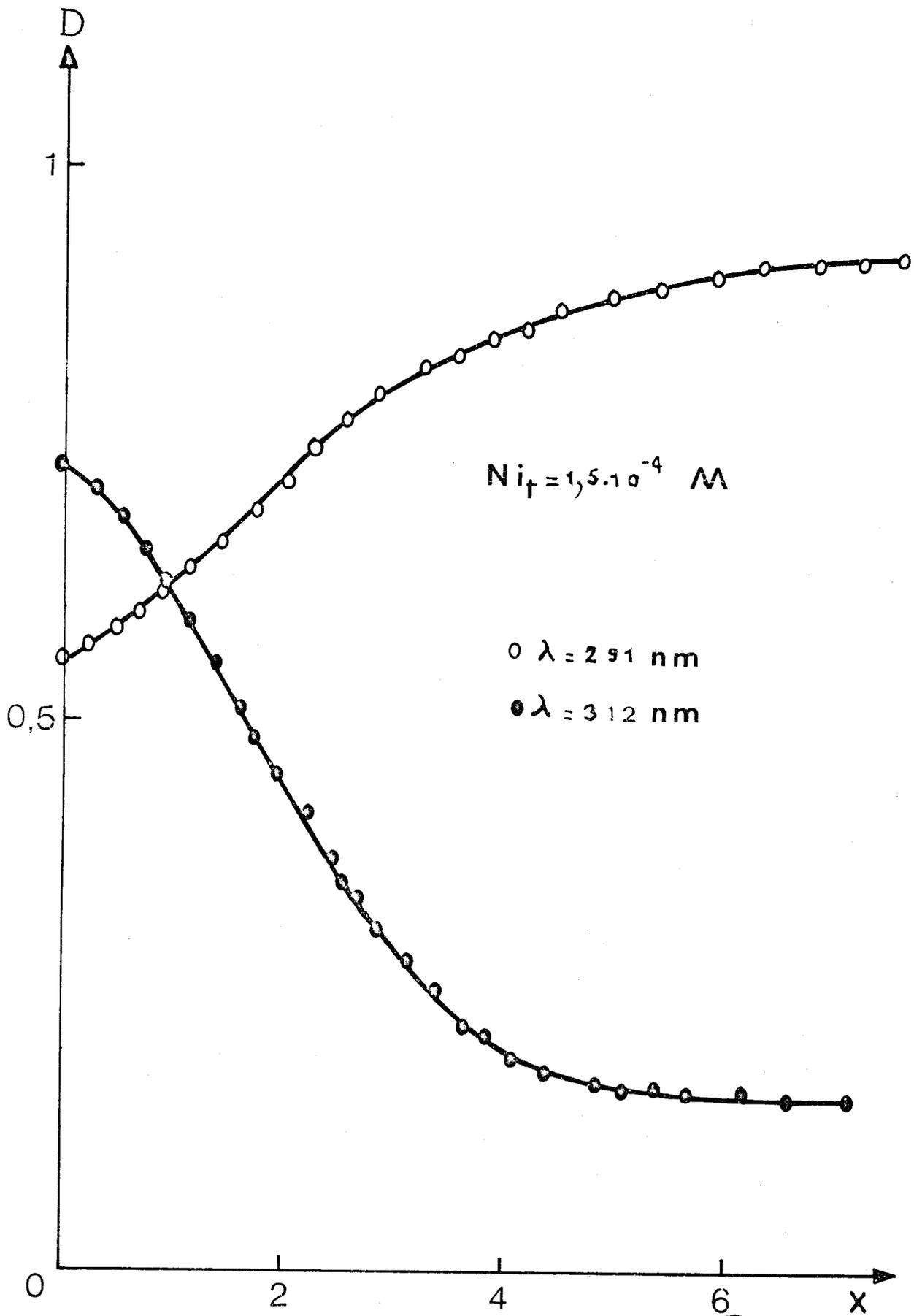


FIGURE 9



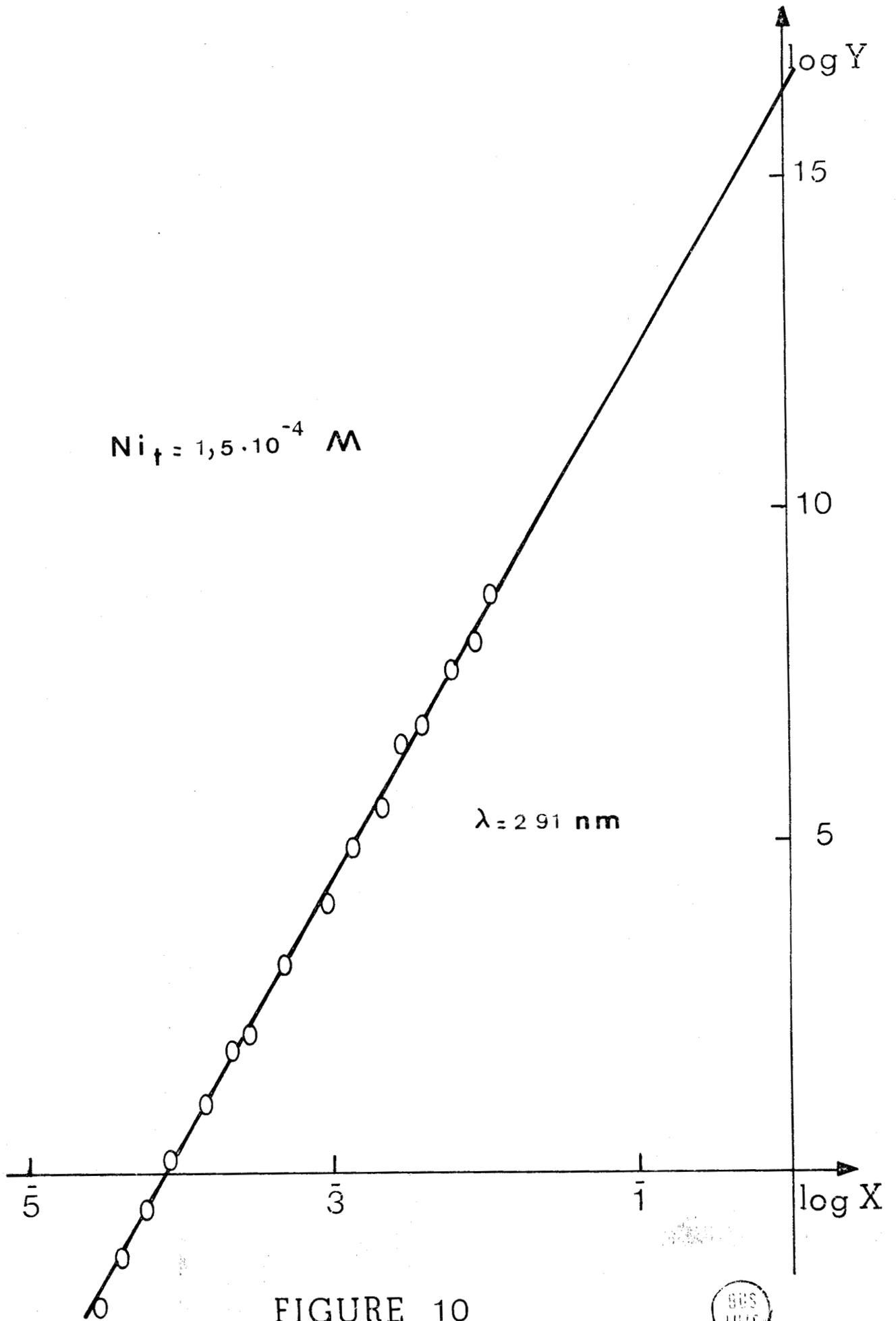


FIGURE 10



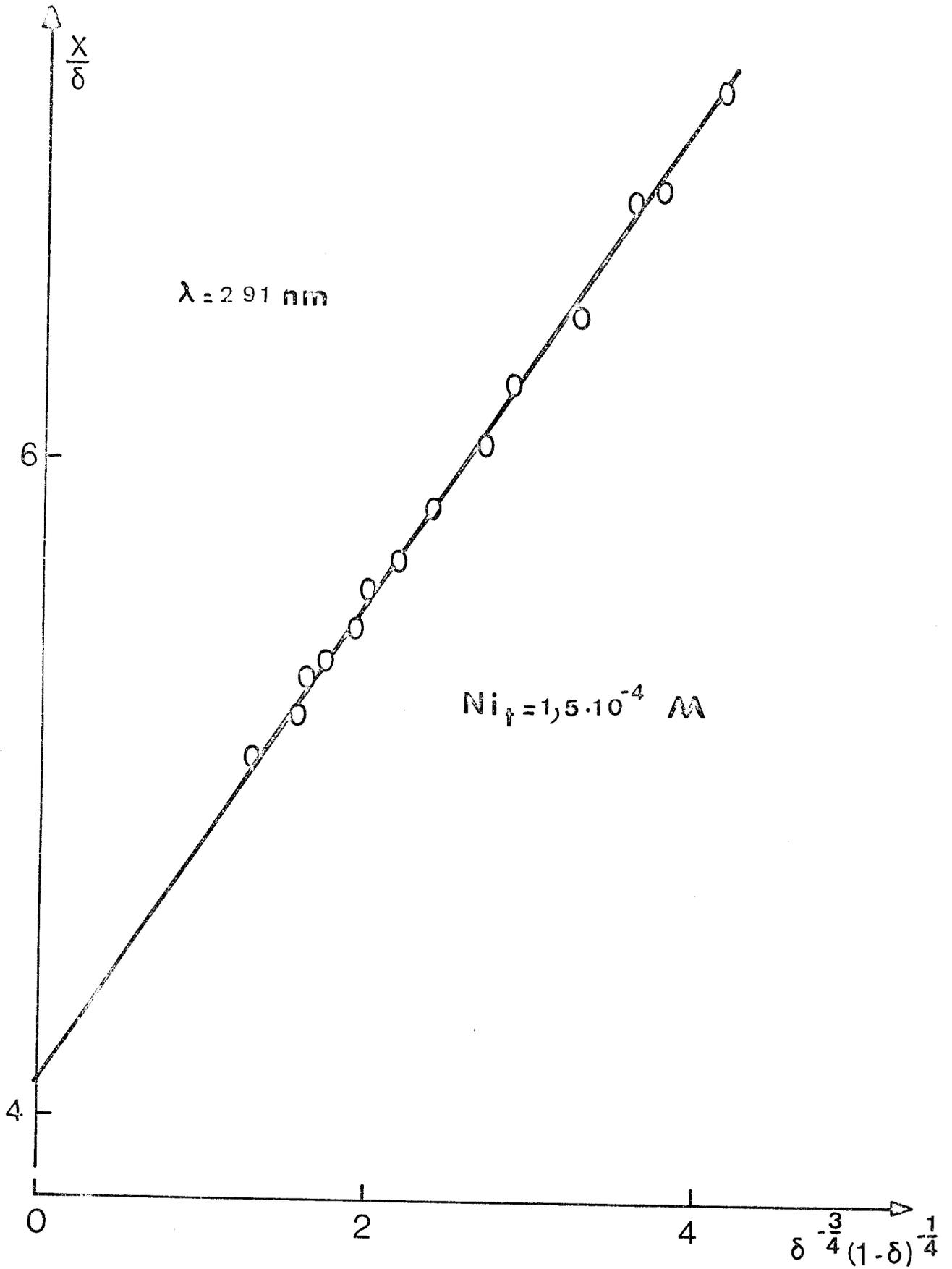


FIGURE 11

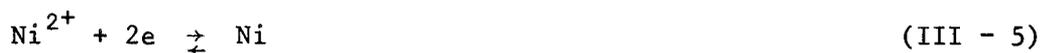


$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{14}$ $\times 10^{-16}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{14}$ $\times 10^{-16}$
1,1	1	2,93	0,9	0,8	2,91
"	0,9	3,17	"	0,7	2,30
"	0,8	1,62	"	0,6	2,52
"	0,7	2,59	"	0,5	2,88
"	0,6	2,44	0,8	0,7	3,49
"	0,5	2,61	"	0,6	3,21
1	0,9	2,90	"	0,5	3,32
"	0,8	3,42	0,7	0,6	2,15
"	0,7	2,53	"	0,5	2,63
"	0,6	2,38	0,6	0,5	2,96
"	0,5	2,59			

Tableau III

2 - Etude électrochimique

A une électrode à gouttes de mercure, le potentiel de demi-vague lors de la réduction des ions  $Ni^{2+}$  se situe vers - 1,00V et la hauteur du palier de diffusion est à peu près proportionnelle à la concentration en nickel du bain. Les droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$  ont une pente moyenne telle que la réaction électrochimique donne lieu à un échange de deux électrons:



Avec le nickel, le mercure ne forme pas d'amalgame.

La vague de réduction du métal étant trop proche de celle du solvant, il n'est pas possible de suivre le déplacement du potentiel de demi-vague des ions  $Ni^{2+}$  lors de la complexation, par suite de l'interférence des deux vagues.

Les sauts de potentiel observés sur les courbes de potentiométrie confirment le rapport de 4 complexants par métal.

### III - COMPLEXATION DU FER

Le sulfate ferreux se solubilise assez facilement dans le bain fondu où il se dissocie en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les ions ferreux colorent la solution de thiocyanate de potassium fondu en jaune.

#### 1 - Etude spectrophotométrique

Le spectre d'absorption des ions  $\text{Fe}^{2+}$  présente un pic assez aigu, situé entre 270 et 320 nm, avec un maximum à 292 nm. Jusqu'à la concentration de  $2 \cdot 10^{-4}$  ion g/l, limite de concentration pour laquelle des mesures de densité optique restent réalisables, la loi de BEER est suivie. Pour 292 nm, le coefficient d'absorption est de 6340 l/ion g.cm.

C'est à une réaction en deux étapes que donne lieu l'addition d'ions  $\text{CN}^-$  à une solution d'ions ferreux (Fig. 12). La hauteur du pic d'absorption de  $\text{Fe}^{2+}$  diminue et son maximum se déplace vers les longueurs d'onde inférieures tandis que se développe une bande d'absorption au-delà de 350 nm. Nous notons la présence de deux points isobestiques à 283 et 315 nm. La première étape se déroule jusqu'à addition de 4 équivalents de  $\text{CN}^-$  environ. Pour  $x = 5$  le pic initial a complètement disparu et les spectres ne passent plus par les points isobestiques. Le spectre d'absorption final, obtenu vers 10 équivalents de  $\text{CN}^-$ , ne comprend plus qu'une bande d'absorption dont le maximum est à 380 nm. Par contre, la solution ne subit aucun changement de teinte.

En effectuant la réaction inverse, nous observons d'abord l'apparition de la bande d'absorption, à laquelle se superpose le pic caractéristique des ions ferreux.

Lorsque le complexant est ajouté, les courbes de variations successives présentent, pour 292 nm, deux cassures plus ou moins nettes; une seule cassure est visible pour la longueur d'onde de 380 nm. Pour la réaction inverse, n'apparaît qu'une seule cassure quelle que soit la longueur d'onde. Les points singuliers se situent aux rapports complexant/métal égaux à 3 et 6; cependant seul ce dernier est bien apparent sur tous les graphiques. Quant aux courbes de Job, réalisées pour les mêmes longueurs d'onde, elles ne présentent à chaque fois qu'un maximum aux environs de 85% de cyanure.

Au premier abord, la présence de deux composés formés semble empêcher l'utilisation des méthodes de détermination de constante habituelles.

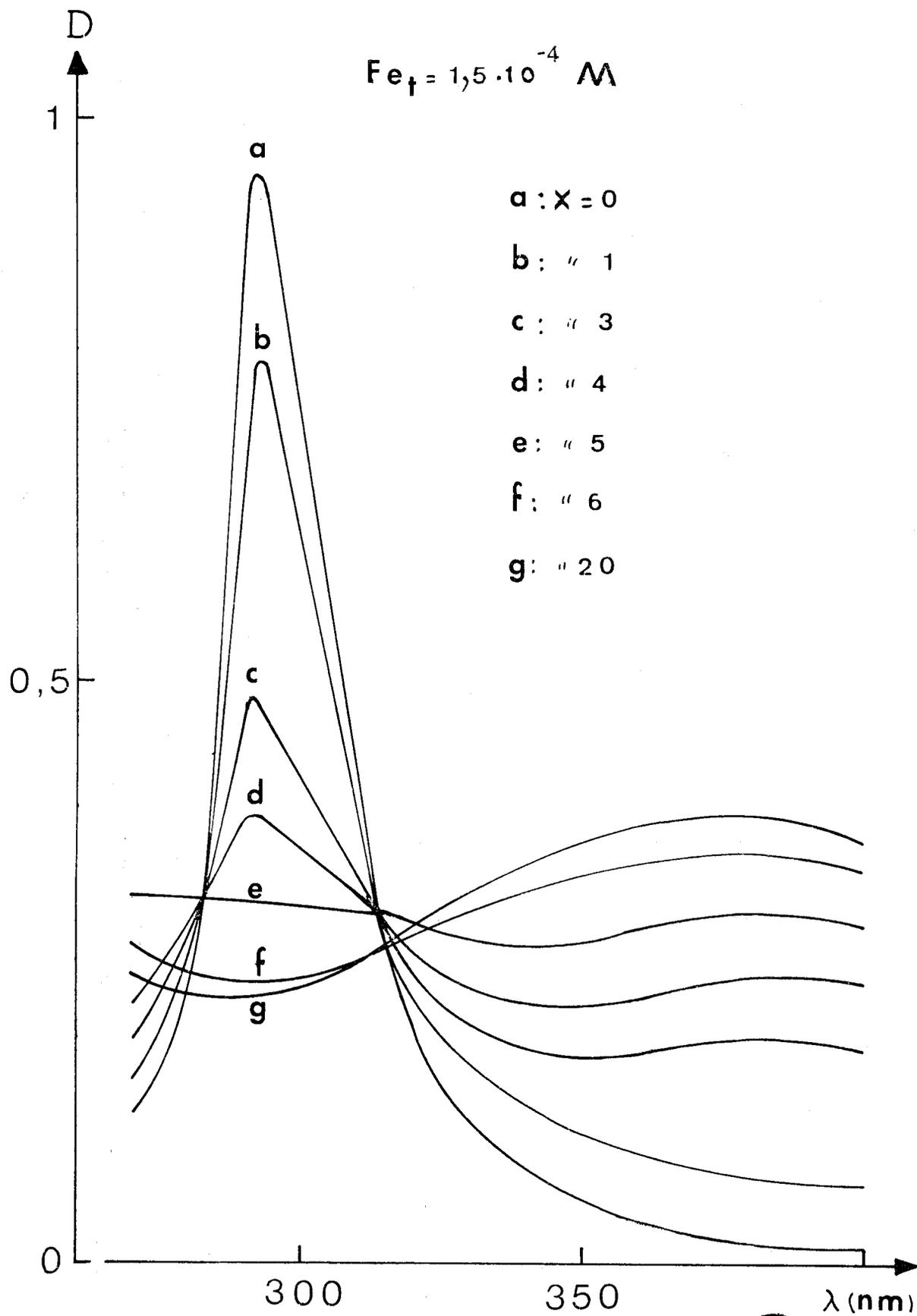


FIGURE 12



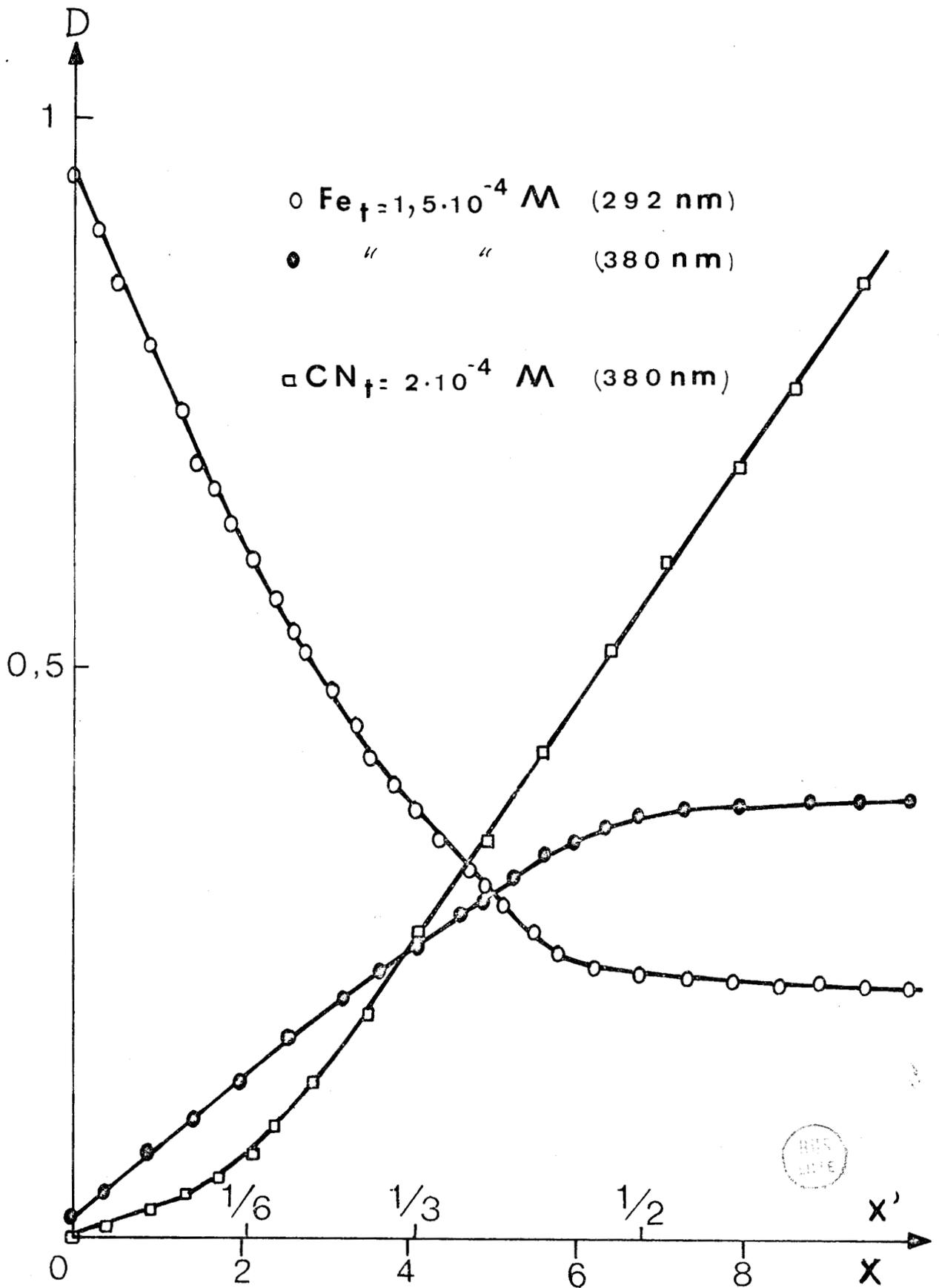


FIGURE 13

De plus, d'après les courbes de la figure 13, les constantes de stabilité de ces composés paraissent trop importantes pour utiliser une méthode de détermination pour constantes faibles ou moyennes.

Nous pouvons cependant faire deux constatations intéressantes:

- sur la figure 12 le spectre "d" passe par les deux points isobestiques, ce qui prouve que pour les valeurs de x inférieures à 4, il n'y a pas les deux composés en présence.

- pour des valeurs de x voisines de 4,5, les points représentatifs de la figure 13 sont alignés, ce qui laisse supposer que la deuxième phase de la réaction ne débute que lorsque tous les ions ferreux libres ont disparu.

Suite à ces deux observations, il semble possible de déterminer des valeurs approximatives des constantes de stabilité des deux complexes séparément.

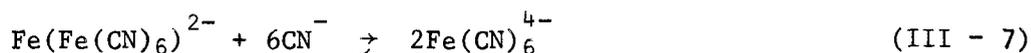
Si nous considérons l'existence d'un premier complexe de rapport  $\text{CN}^-/\text{Fe}^{2+}$  égal à 3, aucune des trois méthodes habituellement utilisées ne fournit des valeurs de constante compatibles. Par contre, pour le deuxième complexe considéré, la méthode de dilution, dont le tableau IV regroupe les résultats, donne des valeurs concordantes pour un complexe de formule:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . La valeur moyenne obtenue pour  $K_{16}$  est de l'ordre de  $10^{22}$ .

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{16}$ $\times 10^{-22}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{16}$ $\times 10^{-22}$
1	9	2,42	0,9	5	0,94
"	8	1,81	0,8	7	1,41
"	7	0,77	"	6	0,14
"	6	1,34	"	5	3,66
"	5	1,18	0,7	6	2,00
0,9	8	0,83	"	5	0,10
"	7	0,63	0,6	5	1,27
"	6	1,02			

Tableau IV

N'ayant pu trouver la formule exacte du premier composé, il nous est impossible de déterminer la constante du complexe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  par les méthodes graphiques.

En réunissant toutes les observations faites et tous les résultats nous arrivons à l'hypothèse qu'il n'y a qu'un seul complexe obtenu avec passage intermédiaire par un composé formé d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  dans lequel le cyanure et le fer sont dans le rapport 3. En se référant à ce qui se passe en solution aqueuse, nous pensons qu'il se forme immédiatement le ferrocyanure  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , mais que, tant que les ions ferreux sont excédentaires par rapport aux ions  $\text{CN}^-$ , il y a formation du ferrocyanure ferreux  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ . Ce composé ne comporte qu'un seul ion ferreux qui soit dans le complexe, et un apport supplémentaire de cyanure complexe l'autre ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Nous avons donc la suite de réactions:



Le complexe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  dont la constante de stabilité est de l'ordre de  $10^{22} \ell^6 / (\text{ion g})^6$  a un maximum d'absorption à 380 nm, longueur d'onde où le coefficient d'absorption est: 2650  $\ell / \text{ion g.cm}$ .

## 2 - Etude électrochimique

Pour la réduction des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à une électrode à gouttes de mercure, le potentiel de demi-vague est -0,52V, et le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution. La pente des droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$  donne pour la réaction un échange de deux électrons:



A partir d'une concentration de  $4 \cdot 10^{-3}$  ion g/ $\ell$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , nous observons la formation d'un précipité noir. Ce phénomène n'a aucune influence directe sur les courbes intensité - potentiel. Il ne s'agit donc pas de la précipitation d'un composé contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , mais plus sûrement de celle du sulfure de mercure. Il est en effet probable, qu'en présence d'ions ferreux qui ont

pour les ions  $\text{CN}^-$  une grande affinité, le mercure provenant de l'électrode décompose le solvant en  $\text{CN}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  en s'oxydant, et qu'il précipite sous forme de  $\text{HgS}$ .

Les complexes cyanés du fer sont peu solubles dans le thiocyanate de potassium fondu, de sorte qu'aux concentrations utilisées en électrochimie, ils précipitent. L'étude de la complexation par déplacement de la vague de réduction du métal est de ce fait irréalisable. Dans ce cas, la variation du courant limite de diffusion est suivie en fonction de la quantité de  $\text{CN}^-$  ajouté; ELUARD met ainsi en évidence la formation de ferrocyanure ferreux. Nous avons repris l'expérience en partant d'une solution contenant  $6 \cdot 10^{-3}$  ion g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  et sommes arrivés à la même conclusion, sans qu'il soit possible toutefois de prouver l'existence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , car tout le fer précipite sous forme de ferrocyanure ferreux. En sens inverse, les résultats sont identiques, tout le fer précipitant sous forme de ferrocyanure de potassium, puis de  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$  quand tous les ions  $\text{CN}^-$  sont entrés dans le complexe. Cependant, lorsqu'en début de réaction la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  est faible, il existe une vague de réduction vers  $-1\text{V}$ , mais qui disparaît dès que  $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  précipite (Fig. 14). Pour une concentration en ions ferreux de  $5 \cdot 10^{-4}$  ion g/l, le potentiel de demi-vague est voisin de  $-1\text{V}$ , ce qui correspond à une constante de stabilité de l'ordre de  $10^{18}$ .

Par potentiométrie (Fig. 15), nous mettons en évidence la formation du ferrocyanure ferreux lors de l'addition du complexant à une solution de fer. Dans le cas inverse, nous obtenons deux sauts de potentiel pour les rapports molaires 1/6 et 1/3. Ceci justifie les hypothèses émises, suite aux résultats de l'étude spectrophotométrique, et étayées par l'étude ampérométrique.

#### IV - COMPLEXATION DU COBALT

Introduit sous forme de sulfate qui se dissout extrêmement facilement dans le thiocyanate de potassium fondu et qui s'y dissocie en ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , le cobalt colore le bain en bleu intense.

### 1 - Etude spectrophotométrique

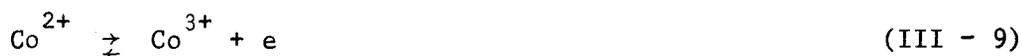
Dans le thiocyanate de potassium fondu, les ions  $\text{Co}^{2+}$  se caractérisent par une large bande d'absorption comprise entre 270 et 380 nm et dont le maximum se situe à 323 nm. La loi de BEER est vérifiée jusque  $2 \cdot 10^{-4}$  ion g/l, limite de mesure de la densité optique. Le coefficient d'absorption est de 4870 l/ion g.cm à la longueur d'onde de 323 nm.

La complexation des ions  $\text{Co}^{2+}$  ne peut être entièrement suivie par spectrophotométrie, car elle donne lieu à la formation d'un précipité. Aux concentrations auxquelles nous travaillons, la précipitation empêche toute mesure de densité optique à partir du rapport  $\text{CN}^-/\text{Co}^{2+}$  égal à 5. Dans la zone où les mesures sont réalisables, nous observons une décroissance continue de la bande d'absorption des ions cobalteux (Fig. 16).

La courbe des variations successives tracée pour 323 nm a une cassure pour  $x = 3,5$  (Fig. 17).

La précipitation se poursuit jusqu'à décoloration totale de la solution; lorsque le cyanure est en large excès par rapport au cobalt, il y a redissolution progressive du précipité et la solution prend une teinte gris-jaune.

Par analogie avec la solution aqueuse, dans laquelle en présence d'ions  $\text{CN}^-$  les ions cobalteux ont un caractère réducteur très prononcé, nous pensons que les ions  $\text{Co}^{2+}$  réduisent le solvant en s'oxydant en  $\text{Co}^{3+}$ :



Les ions  $\text{S}^{2-}$  libérés réagissent avec les ions  $\text{Co}^{2+}$  non encore oxydés pour former le sulfure de cobalt qui précipite. Les ions  $\text{Co}^{3+}$  se combinent aux ions  $\text{CN}^-$  pour former un composé cobaltique. Le complexe le plus stable des ions cobaltiques dans l'eau étant l'hexacyanocobaltate, en tant que complexe de l'ion cyanure, il paraît logique de conclure à la formation de ce complexe dans le thiocyanate de potassium fondu. La combinaison des équations (III - 9) et (III - 10) demande que 2 ions  $\text{Co}^{2+}$  réagissent avec 1 ion  $\text{SCN}^-$  qui libère 1 ion  $\text{S}^{2-}$  et 1 ion  $\text{CN}^-$ . Il y a donc en solution 2 ions  $\text{Co}^{3+}$  qui doivent être complexés par 12 ions  $\text{CN}^-$ , mais le solvant en fournissant déjà 1, la réaction

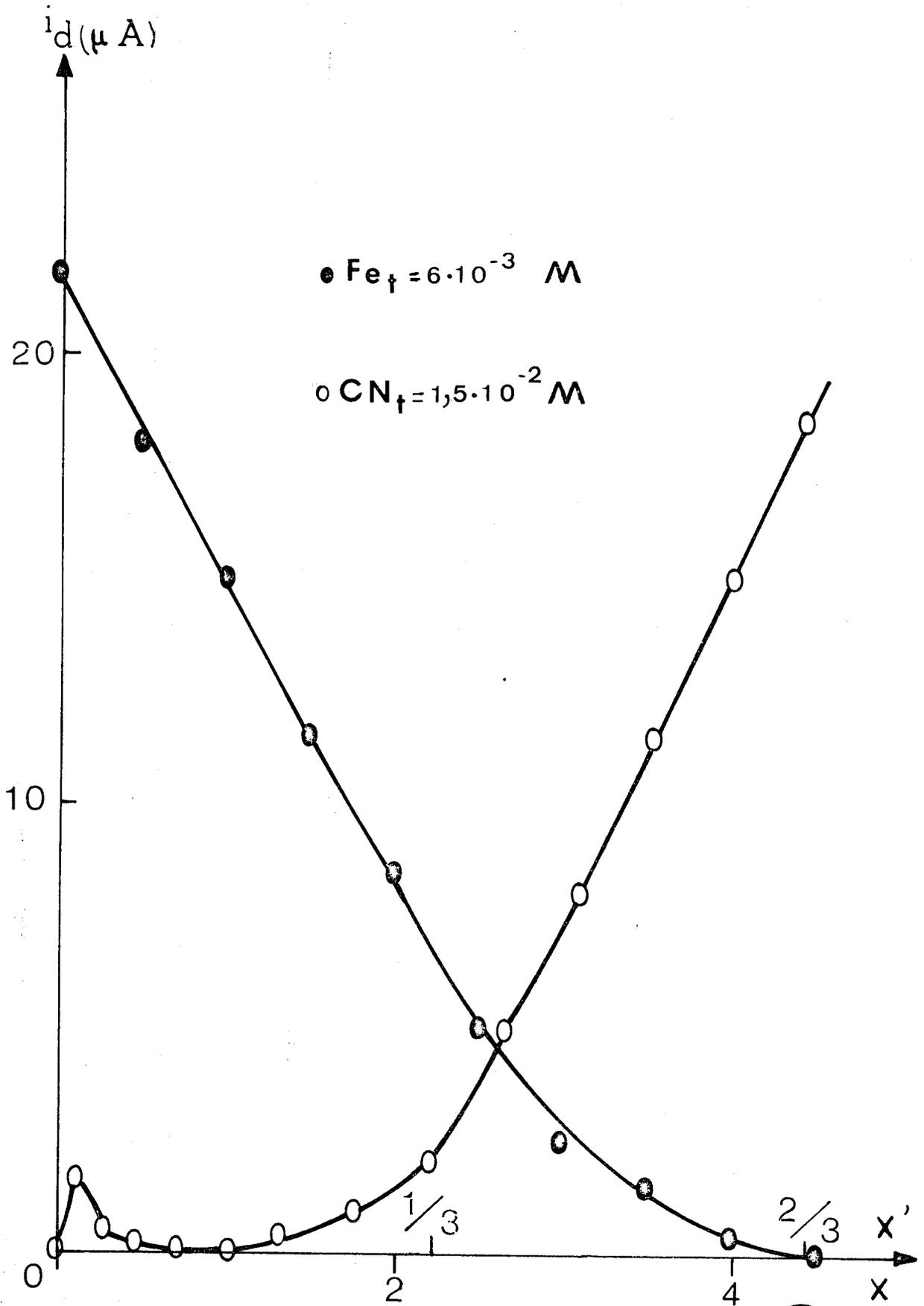


FIGURE 14



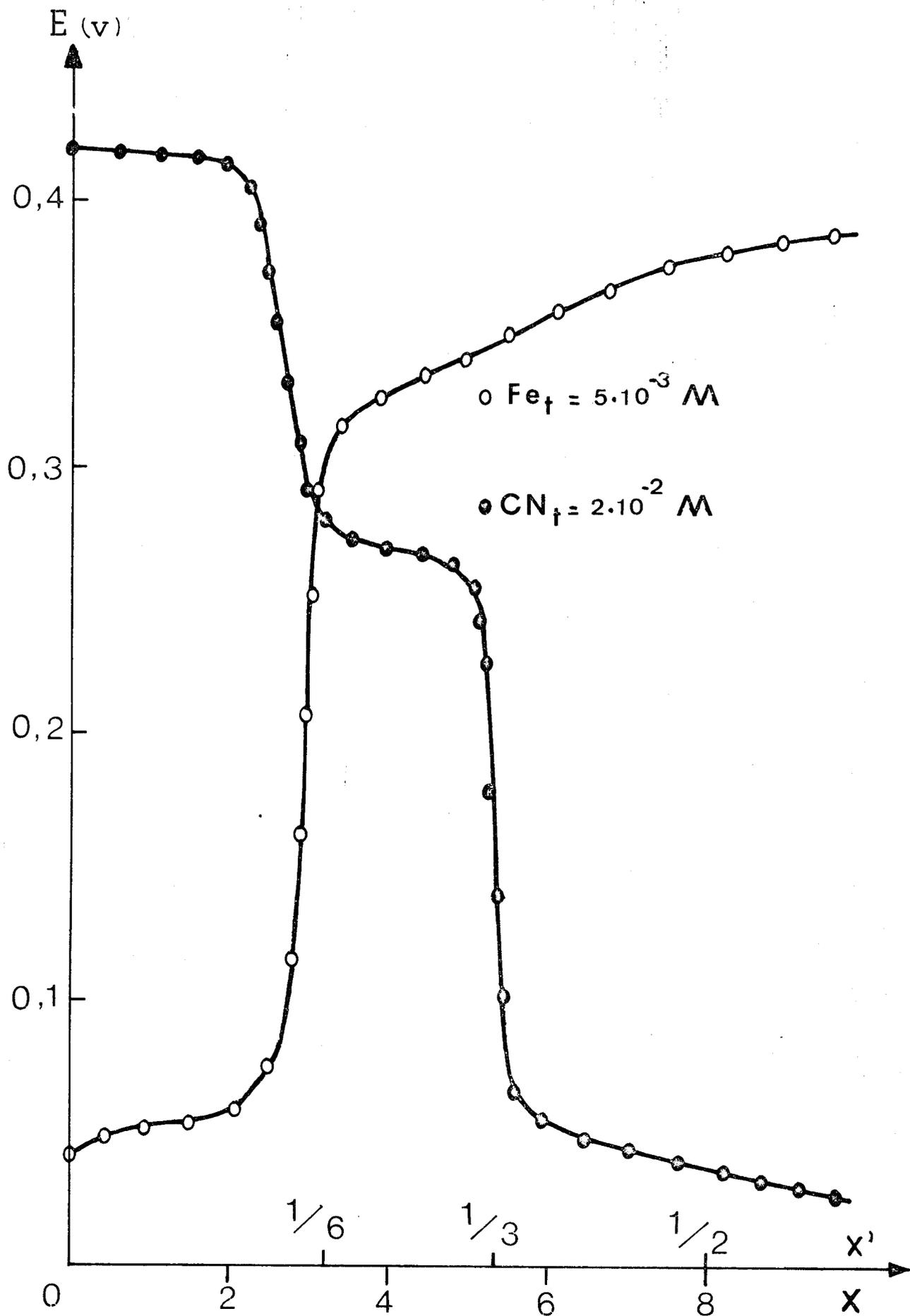
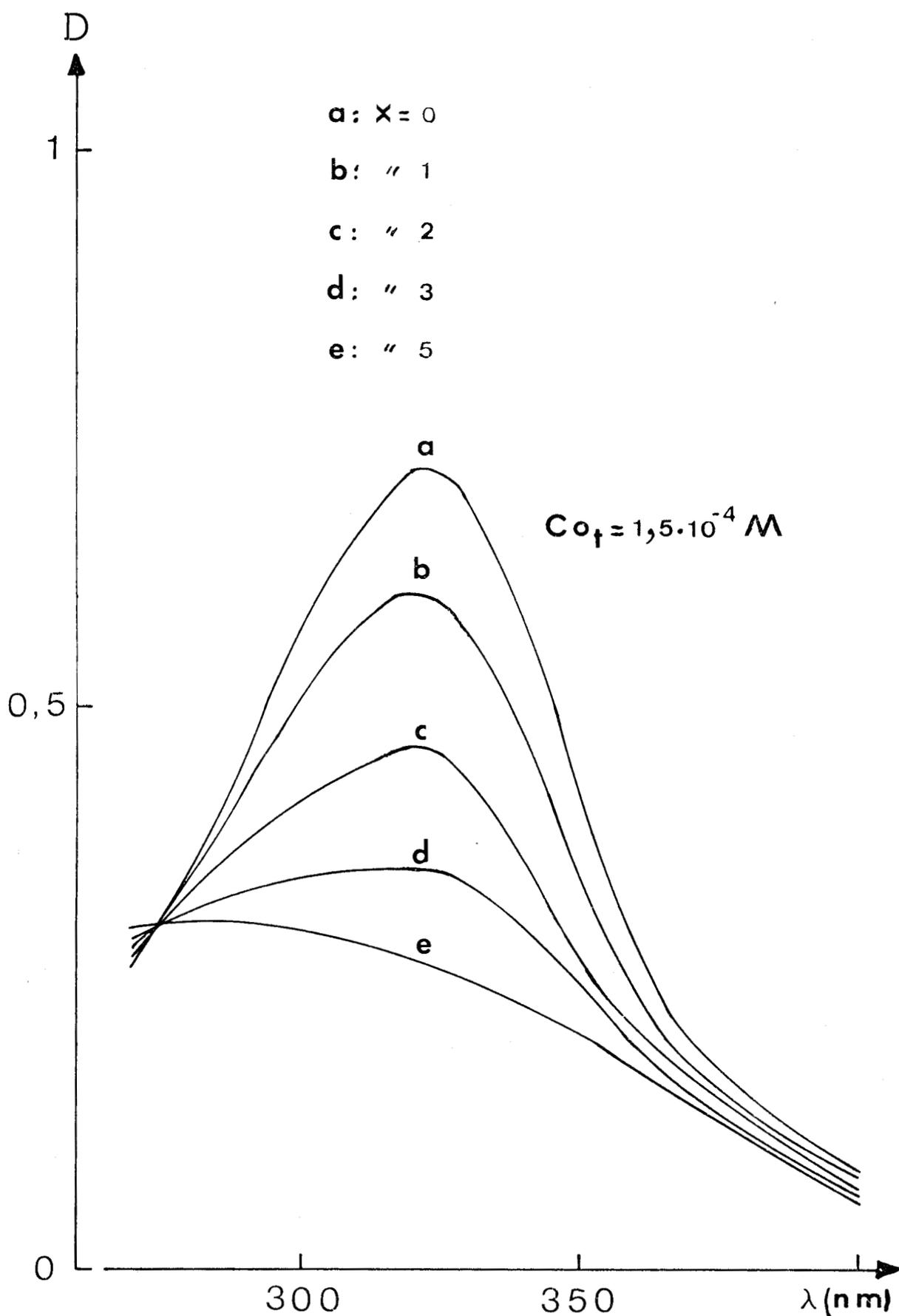


FIGURE 15





- a:  $X = 0$
- b: " 1
- c: " 2
- d: " 3
- e: " 5

$C_{O_f} = 1,5 \cdot 10^{-4} M$

FIGURE 16



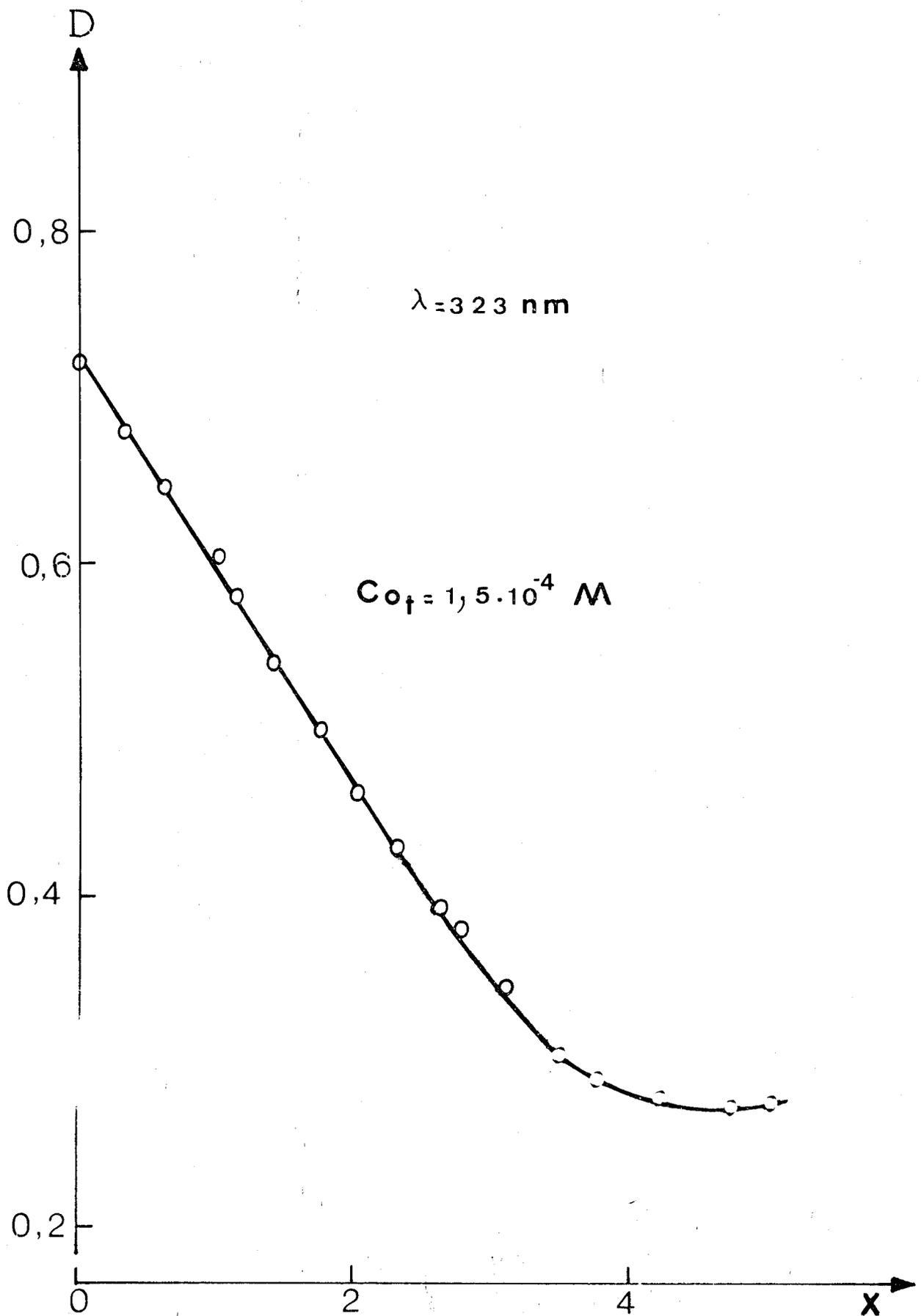
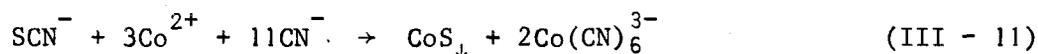


FIGURE 17

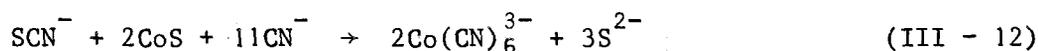


s'écrit:



Le rapport de réaction est donc de 11/3 en  $\text{CN}^-/\text{Co}^{2+}$ , ce qui est très voisin de 3,5 trouvé par spectrophotométrie.

La redissolution du sulfure de cobalt ne peut se faire qu'au profit d'un composé beaucoup plus stable, il paraît tout à fait normal d'envisager qu'il s'agit de l'hexacyanocobaltate de potassium qui se forme suivant la réaction:



Dans ces conditions, il est bien sûr impossible de déterminer une valeur de constante d'équilibre. Toutefois, l'hexacyanocobaltate de potassium existant en tant que solide, il est tentant de penser l'introduire directement dans la solution; mais le composé n'est pas soluble dans le solvant qu'il détruit instantanément. Il n'y a que dans le bain contenant une grosse quantité de cyanure de potassium qu'il soit soluble. Nous sommes alors ramenés à la situation précédente.

## 2 - Etude électrochimique

Les ions  $\text{Co}^{2+}$  se réduisent à une électrode à gouttes de mercure avec un potentiel de demi-vague de - 0,90V et la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration du cation métallique dans la solution. Les droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$  ont une pente moyenne de 0,47V, ce qui correspond à un échange de 2 électrons:



Comme pour le nickel, il n'y a pas d'amalgame.

De la même façon que pour le fer, la réaction ne peut être suivie que par la variation du courant limite de diffusion en fonction du rapport molaire complexant/métal. Par cette méthode ELUARD retrouve la valeur 3,5 que nous avons déterminée par spectrophotométrie. L'expérience réalisée avec



une solution contenant au départ  $8 \cdot 10^{-3}$  ion g/l de  $\text{Co}^{2+}$ , montre une décroissance linéaire de  $i_d$  qui devient nul pour la valeur  $x = 3,8$  (Fig. 18), en accord avec les coefficients de l'équation (III - 11).

La valeur 11/3 est confirmée par les courbes potentiométriques.

### COMPLEXATION PAR L'ION ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE

Le choix de l'EDTA comme agent complexant organique tient au fait qu'en solution il est un agent chélatant puissant des cations métalliques que nous étudions, et que de plus, il se montre suffisamment stable thermiquement dans le thiocyanate de potassium fondu. Une étude thermogravimétrique du sel tétrasodique de l'EDTA prouve, en effet, qu'il ne subit encore aucune décomposition à 250°C.

L'ion  $\text{Y}^{4-}$  est introduit en solution sous forme de sel tétrasodique pour éviter la présence d'ions  $\text{H}^+$  dans le bain. Assez soluble, le sel se dissocie en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Y}^{4-}$ . Ces derniers sont incolores et n'ont aucune influence immédiate sur le solvant.

L'étude spectrophotométrique du complexant montre qu'il ne présente aucune absorption caractéristique dans la zone 270 - 400 nm. Son addition au solvant provoque à une électrode à gouttes de mercure, la précipitation du sulfure de mercure, due à l'oxydation du mercure en ions mercuriques s'accompagnant de la destruction partielle du solvant. Nous pouvons rattacher le rôle des ions  $\text{Y}^{4-}$  à celui joué par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en présence d'ions  $\text{CN}^-$ .

## I - COMPLEXATION DU CUIVRE

### 1 - Etude spectrophotométrique

Au cours de la réaction, nous observons la disparition complète du pic d'absorption des ions cuivreux; elle est totale pour 2 équivalents d'EDTA, et la solution est alors incolore. Lors de l'addition de  $\text{Cu}^+$ , le pic caractéristique des ions  $\text{Cu}^+$  apparaît après 0,2 équivalent en cuivre, et sa hauteur croît avec la concentration en ions  $\text{Cu}^+$  non complexés de la solution; en même temps, se développe la coloration due aux ions cuivreux.

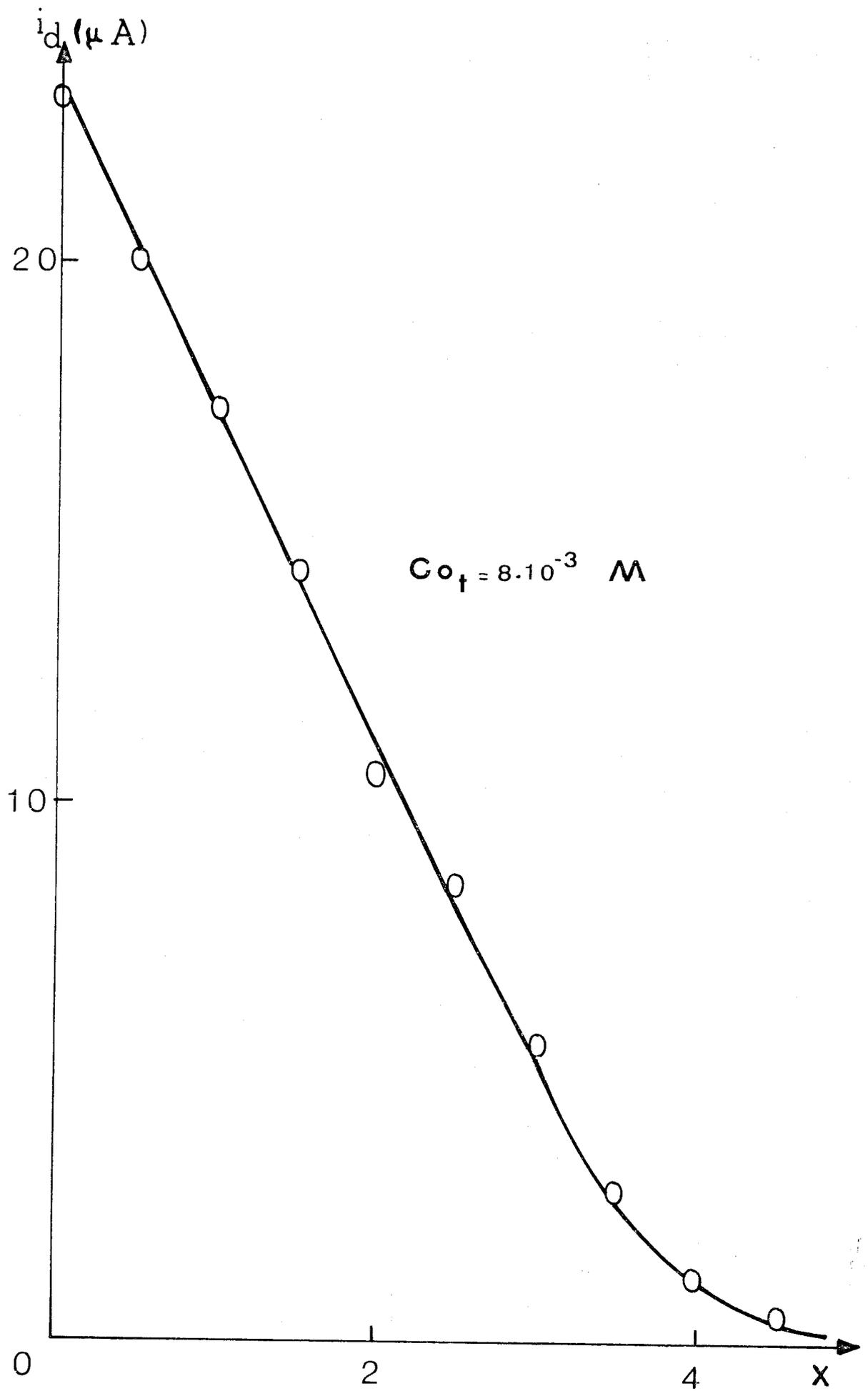


FIGURE 18



Les courbes des variations successives pour 293 nm présentent une cassure unique pour le rapport 1 (Fig. 19); la présence d'un seul complexe se confirme sur la courbe des variations continues à la même longueur d'onde. De plus, la parfaite symétrie de cette dernière et l'existence de tangentes dont la pente à l'origine n'est pas nulle prouvent qu'il s'agit du complexe  $\text{CuY}^{3-}$ .

Pour une concentration initiale en cuivre de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l les méthodes graphiques de détermination de constante sont représentées figures 20 et 21. Le cas étant favorable, la courbe de Job est utilisée pour obtenir la constante de stabilité du complexe. Pour la composition stoechiométrique du complexe, l'absorption n'est due qu'aux ions  $\text{Cu}^+$  libres; la méthode de dilution nous oblige donc à prendre des concentrations plus élevées que celles employées pour les autres méthodes, mais nous sommes limités supérieurement par la solubilité du complexe. Le tableau V contient les résultats obtenus.

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^2$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^2$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^2$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^2$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$
9,5	6	7,98	9	8,5	9,24
"	7	8,97	8,5	6	9,03
"	8	9,56	"	7	9,31
"	8,5	9,32	"	8	8,57
"	9	9,17	8	6	9,36
9	6	8,62	"	7	9,13
"	7	9,31	7	6	9,22
"	8	8,96			

Tableau V

Les différentes valeurs trouvées pour n et  $K_{11}$  sont:

- méthode des logarithmes:  $0,99 \pm 0,02$  et  $9,3 \pm 0,3 \cdot 10^5$
- méthode de la densité:  $1,02 \pm 0,03$  et  $9,5 \pm 0,4 \cdot 10^5$
- méthode de dilution: 1 et  $9,25 \pm 0,8 \cdot 10^5$
- méthode de Job: 1 et  $1 \pm 0,3 \cdot 10^6$

De tous ces résultats, nous pouvons conclure à la formation du complexe  $\text{CuY}^{3-}$  dont la constante de stabilité spectrophotométrique est:  $9,4 \pm 0,6 \cdot 10^5$  l/ion g, et qui ne présente aucune absorption dans la zone de longueurs d'onde étudiée.

## 2 - Etude électrochimique

Nous suivons la réduction, à une électrode à gouttes de mercure, des ions  $\text{Cu}^+$  en présence d'EDTA. Pour une solution contenant  $2 \cdot 10^{-3}$  ion g/l d'ions cuivreux, les résultats sont réunis dans le tableau VI.

$[\text{Y}^{4-}]$ ion g/l	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{11}$
$10^{-2}$	22,5	- 0,170	3,83
$1,5 \cdot 10^{-2}$	21,5	- 0,195	3,92
$2 \cdot 10^{-2}$	22	- 0,195	3,79
$3 \cdot 10^{-2}$	20,5	- 0,215	3,83
$5 \cdot 10^{-2}$	21	- 0,245	3,93
$8 \cdot 10^{-2}$	21,5	- 0,255	3,84
$10^{-1}$	18,5	- 0,250	3,69

Tableau VI

La pente de la droite  $E_{1/2} = f([\text{Y}^{4-}])$  est de -0,095 V (Fig.22) ce qui correspond à une valeur de  $n$  égale à 1,02. La constante de stabilité est:  $7,2 \pm 0,8 \cdot 10^3$ .

De même que pour le cyanure, nous constatons une identité de résultat pour la détermination de la formule du complexe, mais une divergence sur les valeurs trouvées pour la constante d'équilibre, la valeur électrochimique étant inférieure.

Les courbes de potentiométrie présentent un seul saut de potentiel au rapport molaire 1; ce qui confirme la présence du complexe  $\text{CuY}^{3-}$ .

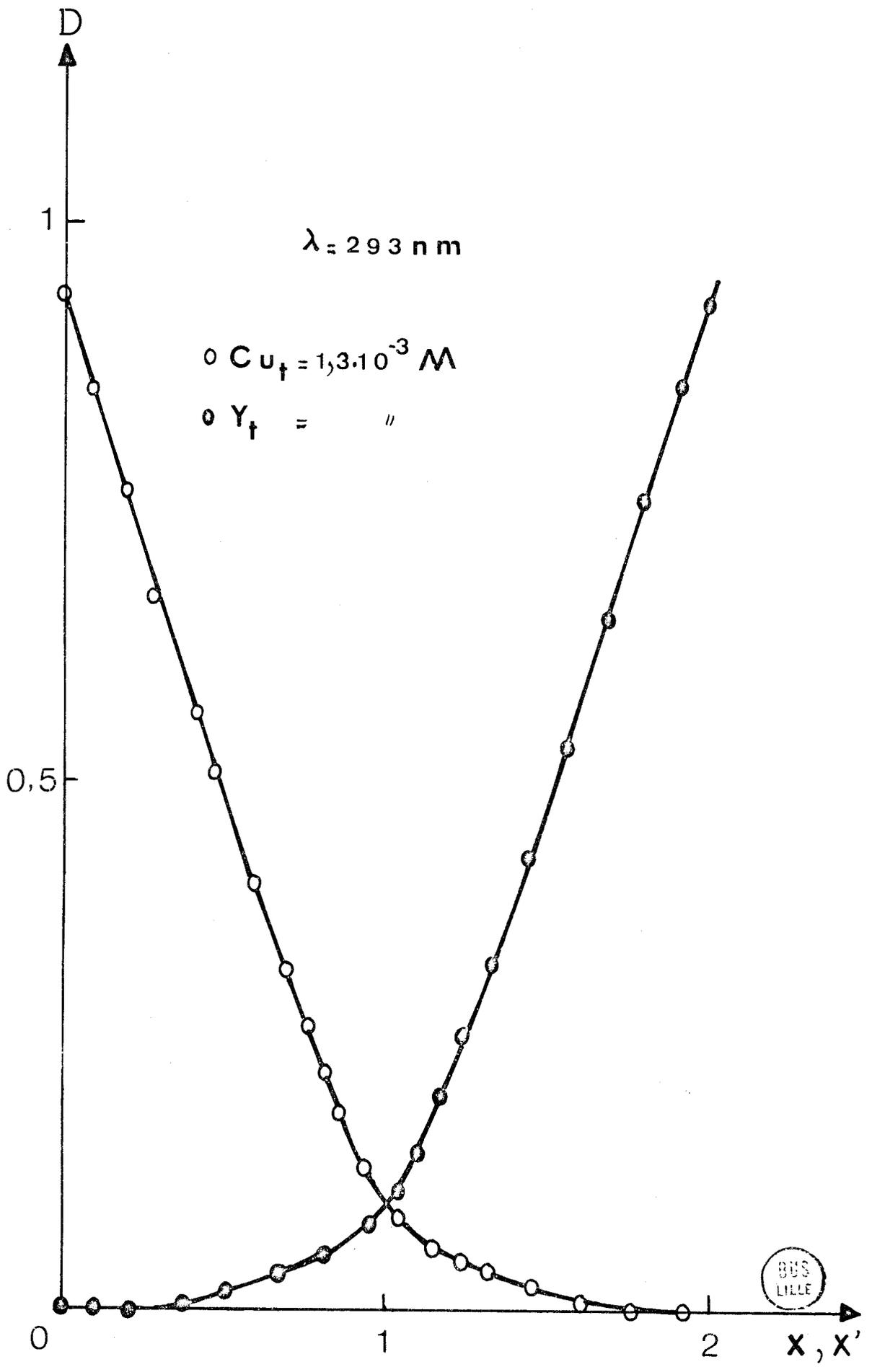


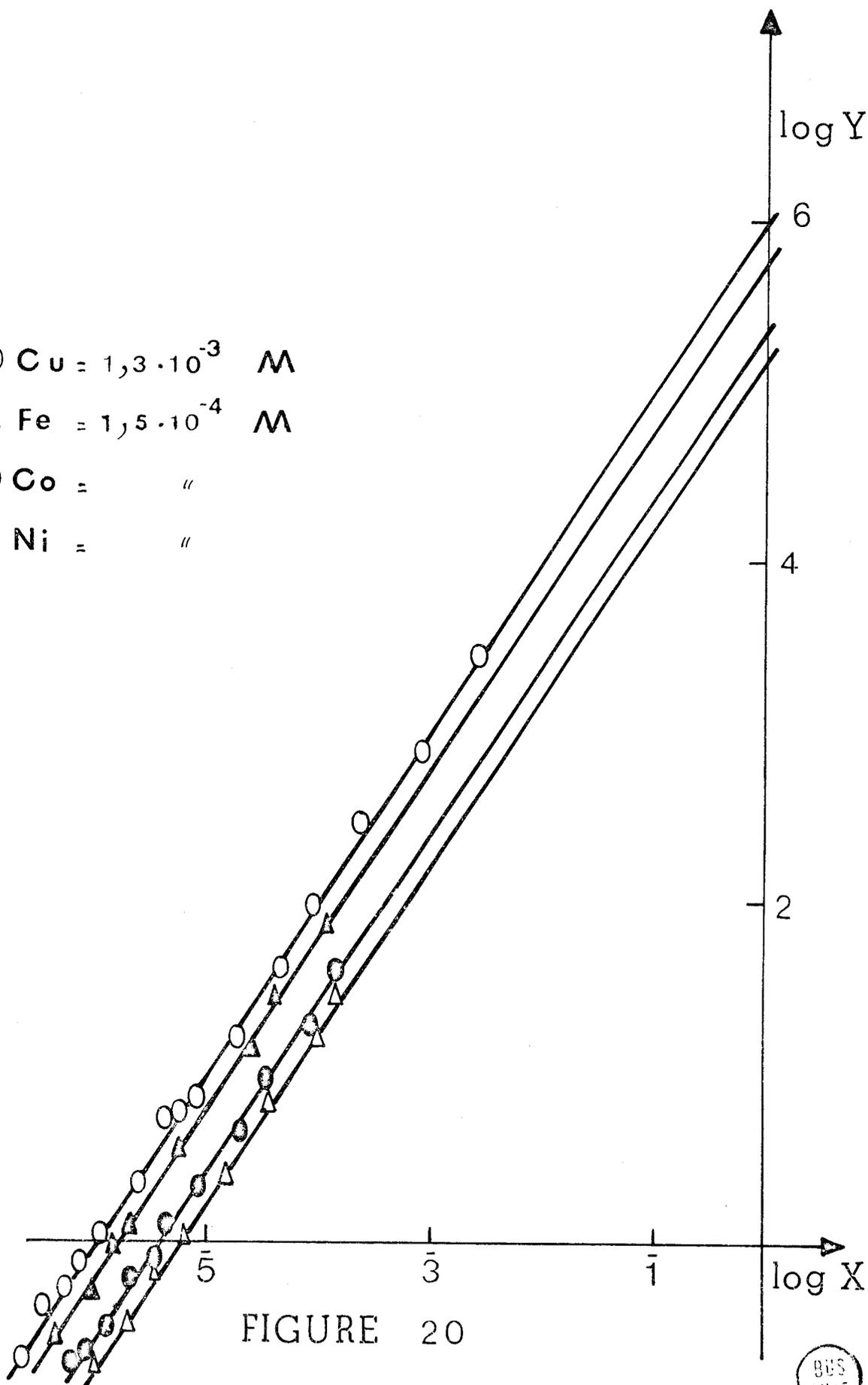
FIGURE 19

○ Cu =  $1,3 \cdot 10^{-3}$  M

△ Fe =  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M

● Co = "

▲ Ni = "



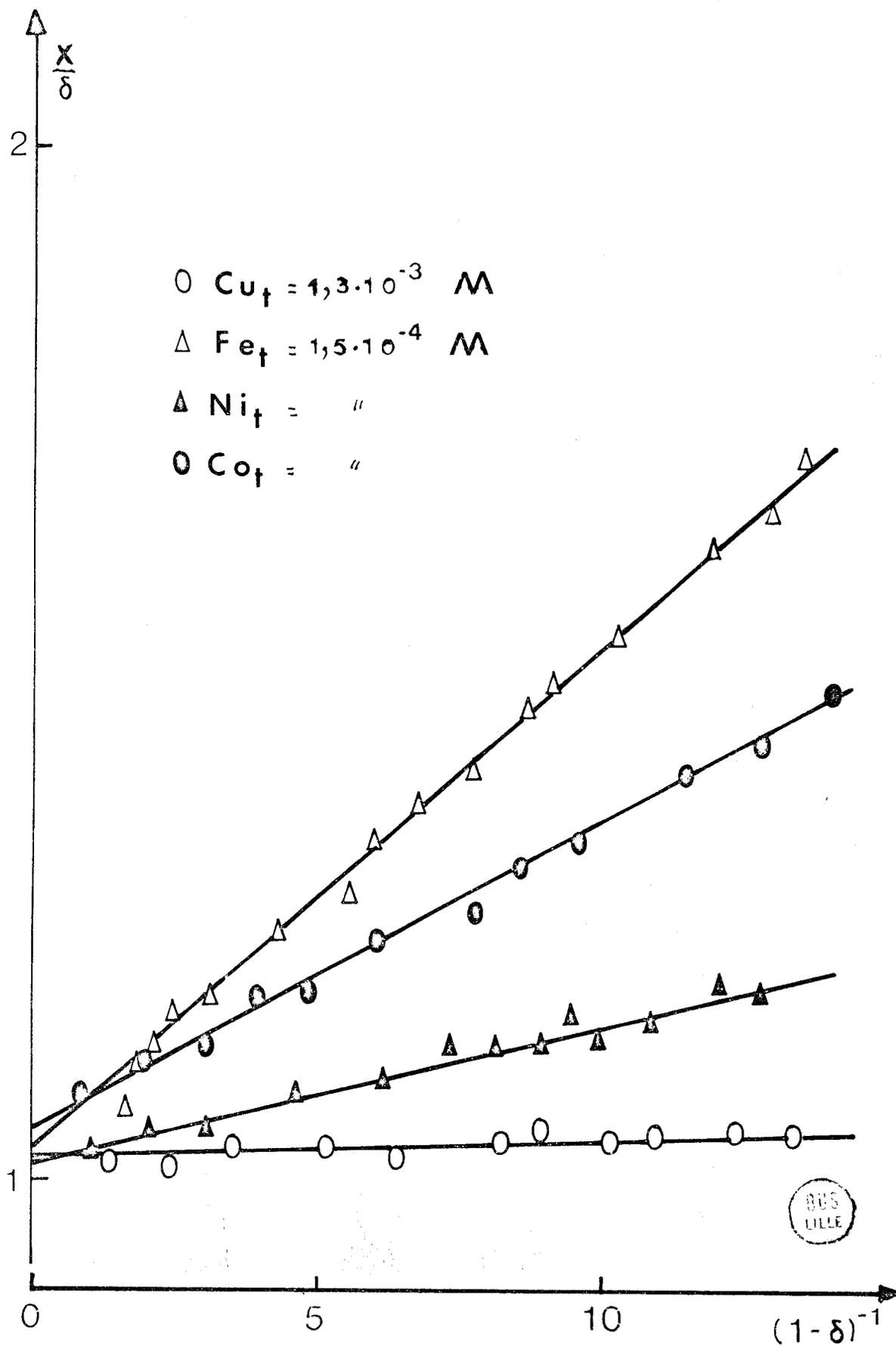


FIGURE 21

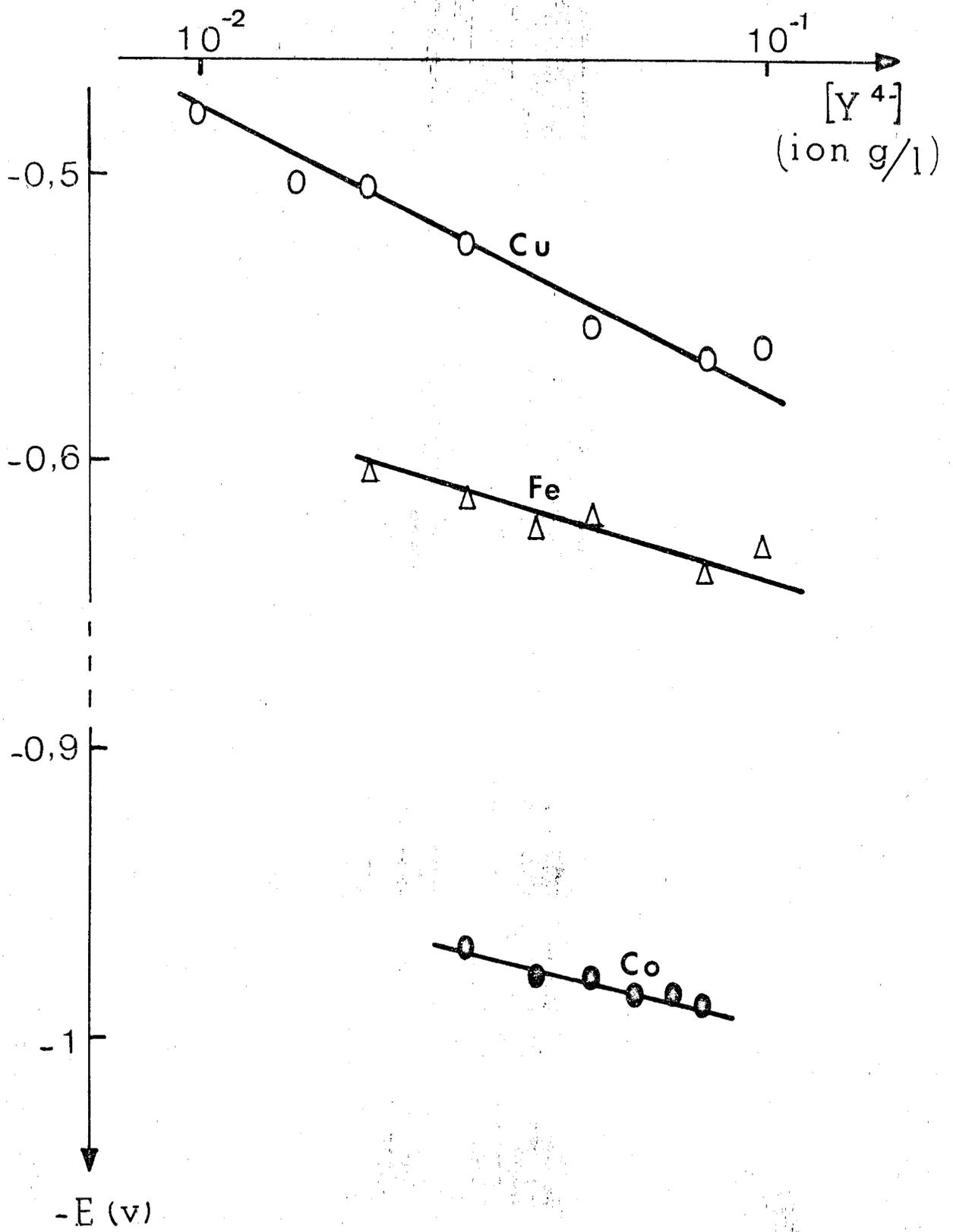


FIGURE 22



## II - COMPLEXATION DU NICKEL

### 1 - Etude spectrophotométrique

L'addition d'ions  $Y^{4-}$  à une solution de nickel se traduit par la décoloration de la solution et la disparition de la bande d'absorption des ions  $Ni^{2+}$  à 312 nm. La densité optique du système est nulle à partir de 2 équivalents. Lorsque le métal est ajouté, nous observons l'apparition de la bande caractéristique du nickel à partir de 0,3 équivalents en  $Ni^{2+}$ , ainsi que la coloration en vert de la solution, due aux ions  $Ni^{2+}$ .

Pour 312 nm, les courbes des variations successives mettent en évidence la formation d'un complexe de rapport 1/1 (Fig. 23). Ce résultat est confirmé par les courbes de variations continues réalisées à la même longueur d'onde. D'après l'allure de ces courbes et la détermination de la constante, nous concluons à la présence du complexe  $NiY^{2-}$ .

Sur les figures 20 et 21 se trouvent les droites obtenues par les méthodes graphiques de détermination, avec une concentration au départ de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ion g/l. Les mêmes problèmes de concentration posés par la méthode de dilution pour le cuivre se retrouvent avec le nickel; les résultats relatifs à cette méthode se trouvent dans le tableau VII.

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^2$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^2$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^2$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^2$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$
9	5	4,95	8	7,5	6,03
"	6	5,78	7,5	5	5,27
"	7	5,93	"	6	6,05
"	7,5	5,97	"	7	5,93
"	8	5,82	7	5	5,67
8	5	6,02	"	6	6,09
"	6	4,94	6	5	5,92
"	7	5,73			

Tableau VII

Au moyen de ces différentes méthodes, nous obtenons les valeurs moyennes suivantes, pour  $n$  et la constante de stabilité:

- méthode des logarithmes:  $1,02 \pm 0,03$  et  $5,9 \pm 0,03 \cdot 10^5$
- méthode de la densité:  $1,01 \pm 0,04$  et  $6,1 \pm 0,3 \cdot 10^5$
- méthode de dilution: 1 et  $5,7 \pm 0,3 \cdot 10^5$
- méthode de Job: 1 et  $6 \pm 0,7 \cdot 10^5$

Par spectrophotométrie, nous trouvons le complexe  $NiY^{2-}$  qui a une constante de stabilité égale à  $5,9 \pm 0,3 \cdot 10^5$  l/ion g et qui ne présente aucune absorption entre 270 et 400nm.

## 2 - Etude électrochimique

Comme dans le cas du cyanure, la trop grande proximité de la vague de réduction du nickel et du solvant, ne permet pas l'étude polarographique de la complexation.

La potentiométrie confirme la formule  $NiY^{2-}$  pour le complexe.

## III - COMPLEXATION DU FER

### 1 - Etude spectrophotométrique

L'addition d'ions éthylènediaminetétraacétate à des ions ferreux provoque la décoloration de la solution et le remplacement du pic caractéristique des ions  $Fe^{2+}$  à 292 nm par une bande d'absorption aplatie ayant son maximum vers 300 nm. Le spectre atteint son aspect définitif pour 3 équivalents en agent chélatant. Dans le cas inverse, apparaît la bande du complexe, à laquelle se superpose le pic des ions  $Fe^{2+}$  en excès.

Réalisées à 292 nm, les courbes de variations successives conduisent à un complexe dont le rapport complexant/métal est égal à 1/1 (Fig. 24), ce qui est confirmé par les courbes de Job qui sont parfaitement symétriques à la même longueur d'onde.

Les représentations graphiques des équations (II - 12) et (II - 18) pour une concentration en ions ferreux de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ion g/l sont portées sur les figures 20 et 21. Le complexe  $FeY^{2-}$  ayant une bande d'absorption vers 300 nm, nous nous plaçons à cette longueur d'onde pour effectuer la méthode de dilution en opérant avec des concentrations plus faibles que dans les cas précédents

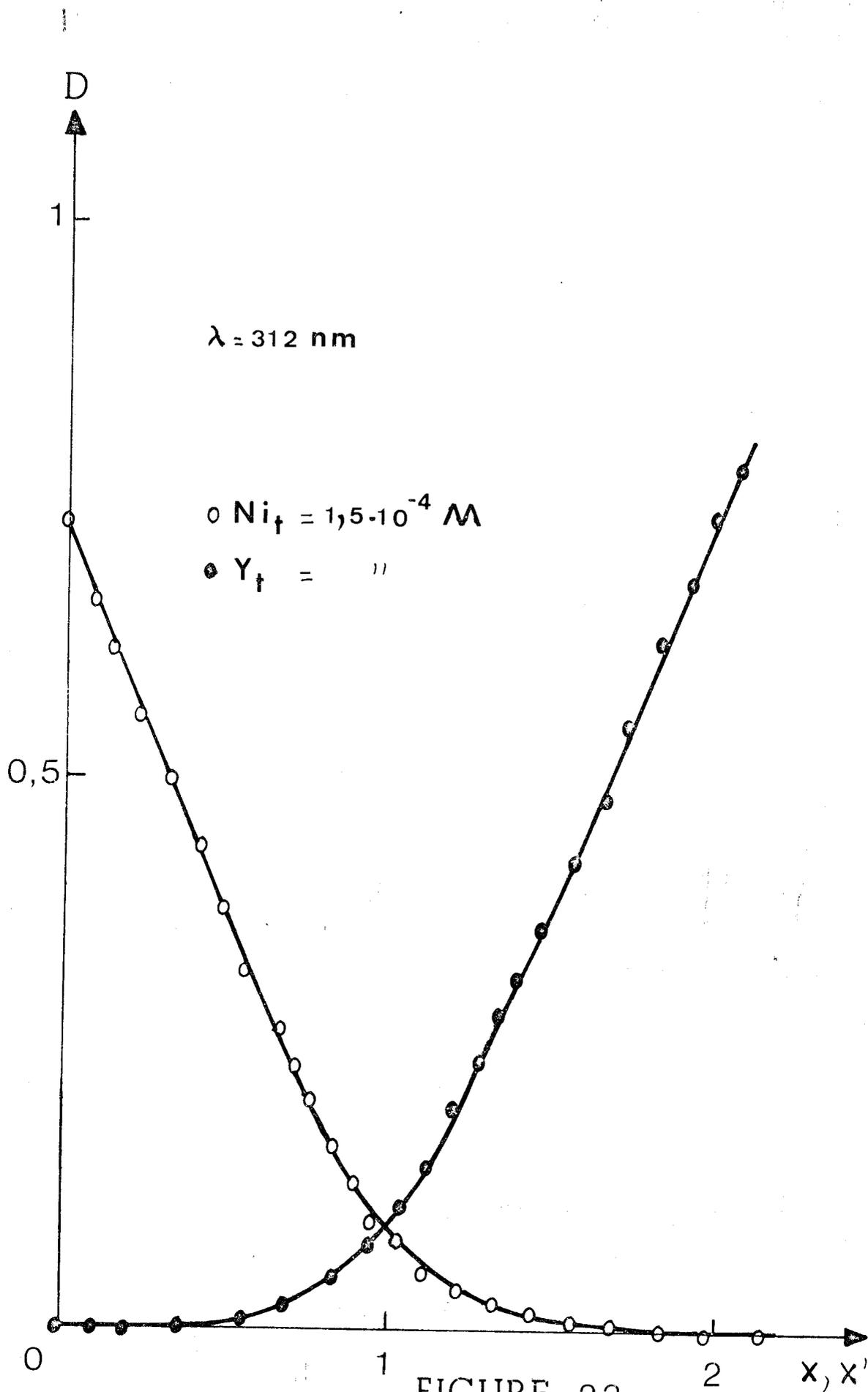


FIGURE 23



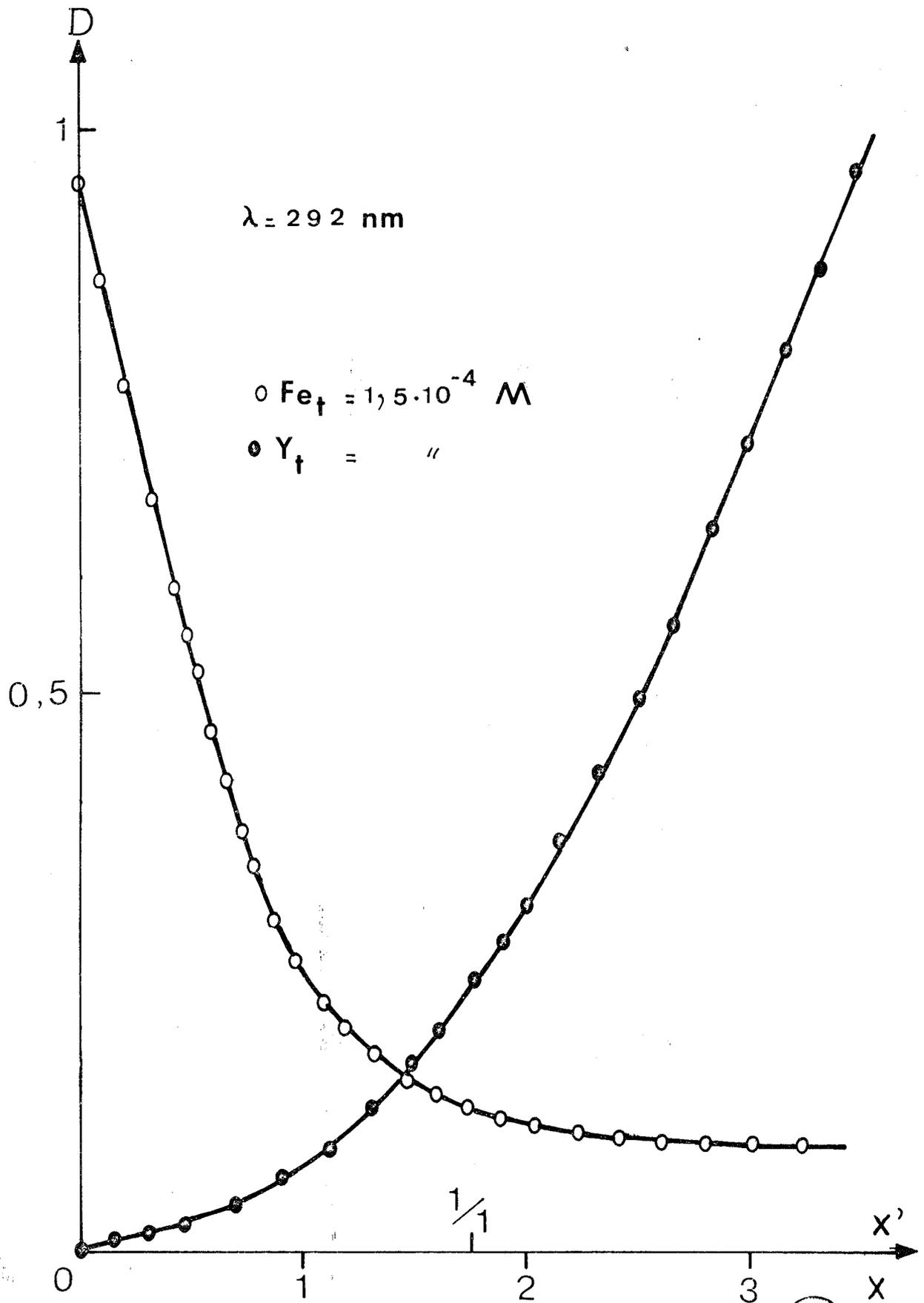


FIGURE 24



(Tableau VIII)

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$
1,25	5	0,75	10	8	2,09
"	6	0,99	8	5	0,66
"	7	1,14	"	6	1,28
"	8	1,38	"	7	1,41
"	10	1,26	7	5	1,69
1	5	1,03	"	6	2,31
"	6	1,62	6	5	1,18
"	7	1,48			

Tableau VIII

Les différentes valeurs obtenues pour le nombre d'ions complexants contenus dans le complexe formé ainsi que pour la constante de stabilité de ce dernier sont regroupées ci-dessous:

- méthode des logarithmes:  $1,00 \pm 0,04$  et  $1,5 \pm 0,6 \cdot 10^5$
- méthode de la densité:  $0,98 \pm 0,03$  et  $1,25 \pm 0,5 \cdot 10^5$
- méthode de dilution: 1 et  $1,3 \pm 0,3 \cdot 10^5$
- méthode de Job: 1 et  $1 \pm 0,9 \cdot 10^5$

Par spectrophotométrie, nous mettons donc en évidence la formation du complexe  $FeY^{4-}$  dont le coefficient d'absorption à 300 nm est de  $670 \text{ l/iong.cm}$  et qui a une constante de stabilité égale à  $1,25 \pm 0,3 \cdot 10^5 \text{ l/ion g.}$

## 2 - Etude électrochimique

La réduction des ions ferreux en présence d'un excès d'EDTA est suivie à une électrode à gouttes de mercure; pour une solution contenant au départ  $6 \cdot 10^{-3}$  ion g/l en fer, les résultats se trouvent dans le tableau IX.

$[Y^{4-}]$ (i ong/l)	$i_d$ ( $\mu A$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{11}$
$2 \cdot 10^{-2}$	21,5	- 0,105	3,96
$3 \cdot 10^{-2}$	22	- 0,115	3,99
$4 \cdot 10^{-2}$	22,5	- 0,125	4,09
$5 \cdot 10^{-2}$	21	- 0,120	3,88
$8 \cdot 10^{-2}$	21,5	- 0,140	4,11
$10^{-1}$	18,5	- 0,130	3,79

Tableau IX

Pour la concentration 0,1 M en EDTA, il y a en plus de celle de HgS précipitation du complexe ferreux; nous ne tenons donc pas compte de cette valeur dans la détermination de  $K_{11}$ . La pente de la courbe représentée figure 22 correspond à  $n = 1,03$ . La valeur moyenne de la constante ressort à  $3,9 \pm 0,9 \cdot 10^3$ .

Les mêmes remarques que pour le cuivre peuvent être faites au sujet des résultats spectrophotométriques et électrochimiques.

La confirmation de la formation du complexe  $FeY^{2-}$  est donnée par les courbes potentiométriques.

#### IV - COMPLEXATION DU COBALT

##### 1 - Etude spectrophotométrique

A l'inverse de la complexation par le cyanure, la réaction du cobalt avec l'EDTA ne donne pas lieu à des phénomènes secondaires empêchant son étude par les méthodes habituelles.

L'addition d'EDTA à une solution d'ions  $Co^{2+}$  se traduit par une décoloration partielle de la solution et la substitution de la bande d'absorption caractéristique des ions  $Co^{2+}$  par une autre d'intensité beaucoup moindre et dont le maximum se situe vers 350 nm. A partir de 2 équivalents en complexant, le spectre atteint sa forme définitive. Lors de la réaction inverse, apparaît

la bande d'absorption à 350 nm à laquelle se superpose la bande caractéristique des ions cobalteux quand ces derniers sont en excès.

Pour 323 nm, les courbes du rapport molaire mettent en évidence la formation d'un seul complexe dont le rapport EDTA/Co est égal à 1 (Fig. 25). Les courbes de variations continues, réalisées à la longueur d'onde de 350 nm ont un maximum pour 50% en EDTA et sont symétriques, ce qui indique la présence en solution du complexe  $CoY^{2-}$ , formule confirmée par les méthodes de détermination de constante.

Les droites obtenues par les méthodes graphiques se trouvent représentées sur les figures 20 et 21 pour une concentration initiale en cobalt de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ion g/l. La méthode de dilution effectuée à 350 nm donne les résultats regroupés dans le tableau X.

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{11}$ $\times 10^{-5}$
1,2	7	2,51	1,1	10	2,62
"	8	2,06	1	7	0,08
"	9	2,46	"	8	2,34
"	10	3,04	"	9	3,29
"	11	1,78	0,9	7	2,61
1,1	7	1,92	"	8	2,43
"	8	2,07	0,8	7	2,11
"	9	2,25			

Tableau X

Les quatre méthodes de détermination de constante employées donnent pour n et  $K_{11}$  les valeurs moyennes suivantes:

- méthode des logarithmes:  $0,98 \pm 0,04$  et  $2,4 \pm 0,7 \cdot 10^5$
- méthode de la densité:  $1,01 \pm 0,05$  et  $2,2 \pm 0,8 \cdot 10^5$
- méthode de dilution: 1 et  $2,8 \pm 0,4 \cdot 10^5$
- méthode de Job: 1 et  $2 \pm 0,9 \cdot 10^5$

Etant donnée la concordance existant entre les quatre résultats nous pouvons conclure à la présence en solution du complexe  $\text{CoY}^{2-}$  qui a un coefficient d'absorption de  $800 \text{ l/ion g.cm}$  à  $350 \text{ nm}$  et une constante de stabilité de  $2,3 \pm 0,5 \cdot 10^5 \text{ l/ion g}$ .

## 2 - Etude électrochimique

Lors de l'addition d'EDTA à une solution de  $8 \cdot 10^{-3} \text{ ion g/l}$  de  $\text{Co}^{2+}$ , les premières mesures de  $E_{1/2}$  sont précises, mais par la suite, la relative proximité des vagues de réduction du cation métallique et du solvant nuit beaucoup à la précision des mesures effectuées pour des concentrations plus fortes en complexant. Les résultats se trouvent dans le tableau ci-dessous.

$[\text{Y}^{4-}]$ (iong/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{11}$
$3 \cdot 10^{-2}$	23	- 0,070	3,03
$4 \cdot 10^{-2}$	22	- 0,080	3,12
$5 \cdot 10^{-2}$	22,5	- 0,080	3,02
$6 \cdot 10^{-2}$	21,5	- 0,085	3,05
$7 \cdot 10^{-2}$	20,5	- 0,085	2,98
$8 \cdot 10^{-2}$	21	- 0,095	3,14

Tableau XI

La droite représentant la variation du  $E_{1/2}$  en fonction de  $\log[\text{Y}^{4-}]$  a une pente de  $- 0,049 \text{ V}$ , ce qui correspond à la formation du complexe  $\text{CoY}^{2-}$  (Fig. 22). La valeur de la constante est de  $1,1 \pm 0,2 \cdot 10^3$ .

Les courbes potentiométriques possèdent un saut de potentiel pour les rapports  $x$  et  $x'$  égaux à un.

La comparaison des résultats spectrophotométriques et électrochimiques nous amènent aux mêmes remarques faites pour la complexation du cuivre et du fer, mais avec un décalage plus prononcé entre les valeurs de la constante trouvées par les deux techniques.

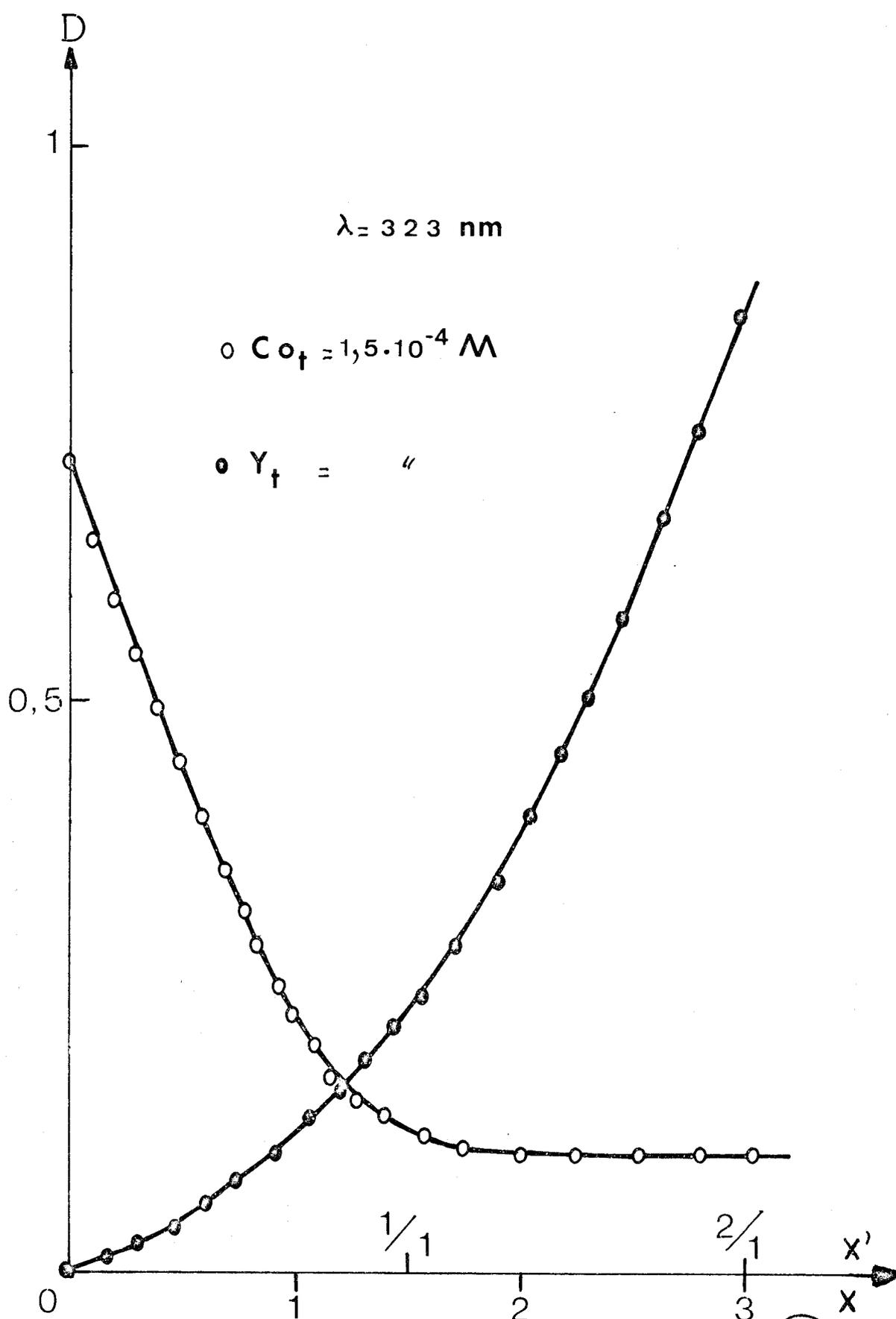


FIGURE 25



CHAPITRE IV

ETUDE DE COMPLEXES METALLIQUES

DANS LA DIMETHYLSULFONE FONDUE



La diméthylsulfone fondue possède un faible pouvoir de coordination, mais c'est un bon solvant dissociant de composés ioniques. Elle se présente donc comme un excellent milieu pour l'étude de la complexation de cations métalliques.

LIU (26, 27) a étudié les complexes halogénés et nitrate du nickel par potentiométrie et GRIFFITHS (28, 29) par spectrophotométrie en visible. La formation de complexes nitrate des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  a été suivie polarographiquement par AUERBACH (30). Plus récemment, BRY (31) a travaillé sur les systèmes oxydo-réducteurs des halogènes dans la diméthylsulfone fondue en présence de perchlorates alcalins.

Nous avons appliqué à l'étude de complexes métalliques dans ce solvant par spectrophotométrie d'absorption, les techniques et méthodes mises au point et éprouvées dans le thiocyanate de potassium fondu. La faible solvation des cations par la diméthylsulfone fondue permet l'utilisation de complexants moins puissants que le cyanure de potassium et l'EDTA, tels que la thiourée et le thiocyanate de potassium. La polarographie et la potentiométrie, de même que la conductimétrie donnent des résultats qui étayent ceux obtenus par spectrophotométrie.

#### PROPRIETES GENERALES DU SOLVANT

La diméthylsulfone,  $\text{CH}_3 - \text{SO}_2 - \text{CH}_3$ , cristallise en fins cristaux blancs. Sa température de fusion est de  $109^\circ\text{C}$  (32) et sous la pression d'une atmosphère la température d'ébullition est, suivant les auteurs,  $233$  ou  $238^\circ\text{C}$ . Elle est thermiquement bien stable, puisqu'elle ne se décompose qu'au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ . Lors de sa purification, nous l'avons distillée vers  $236^\circ\text{C}$ .

Entre 120 et 150°C, la densité de la diméthylsulfone fondue est donnée par la relation:

$$\rho = 1,258 - 1,16 \cdot 10^{-3} t$$

(t étant exprimée en degrés Celsius) (33); à la température à laquelle nous travaillons (130°C) la densité est de 1,105.

Le solvant n'étant pratiquement pas ionisé, il faut introduire un sel neutre qui soit dissocié dans la diméthylsulfone fondue, pour garder à la fois la force ionique constante lors des expériences; et avoir un électrolyte support pour les méthodes électrochimiques. Nous prenons le perchlorate de sodium, stable à la température du bain et qui n'a qu'un très faible pouvoir solvatant sur les métaux. Il se trouve dans le solvant à la concentration de 2 moles/litre et y est entièrement dissocié en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{ClO}_4^-$ . Le mélange diméthylsulfone - perchlorate de sodium peut être considéré comme un sel fondu par ses propriétés.

## I - COMPORTEMENT SPECTROPHOTOMETRIQUE

Il n'apparaît aucune absorption entre 220 et 1090 nm dans le spectre d'absorption de la diméthylsulfone fondue par rapport à l'air; il est par conséquent possible d'explorer les régions du visible et même de l'ultra-violet sans inconvénient. En présence de perchlorate, nous observons l'apparition de la bande d'absorption fondamentale vers 240 nm. L'exploration du spectre dans notre étude se limite à la zone comprise entre 250 et 400 nm.

## II - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Le domaine d'électroactivité à une électrode à gouttes de mercure est de 2,35V. Il est limité par l'oxydation du mercure à + 0,05V et par la réduction probable du solvant à - 2,3V (Fig. 26). Avec l'électrode de platine tournante, le domaine d'électroactivité est plus étendu, soit 2,6V. La limite de réduction est la même, mais un gain de 0,25V est réalisé en oxydation; à + 0,3V le solvant est probablement oxydé (Fig. 26).

Quelle que soit l'électrode employée, le domaine d'électroactivité se trouve largement déplacé vers la réduction, ce qui facilite beaucoup

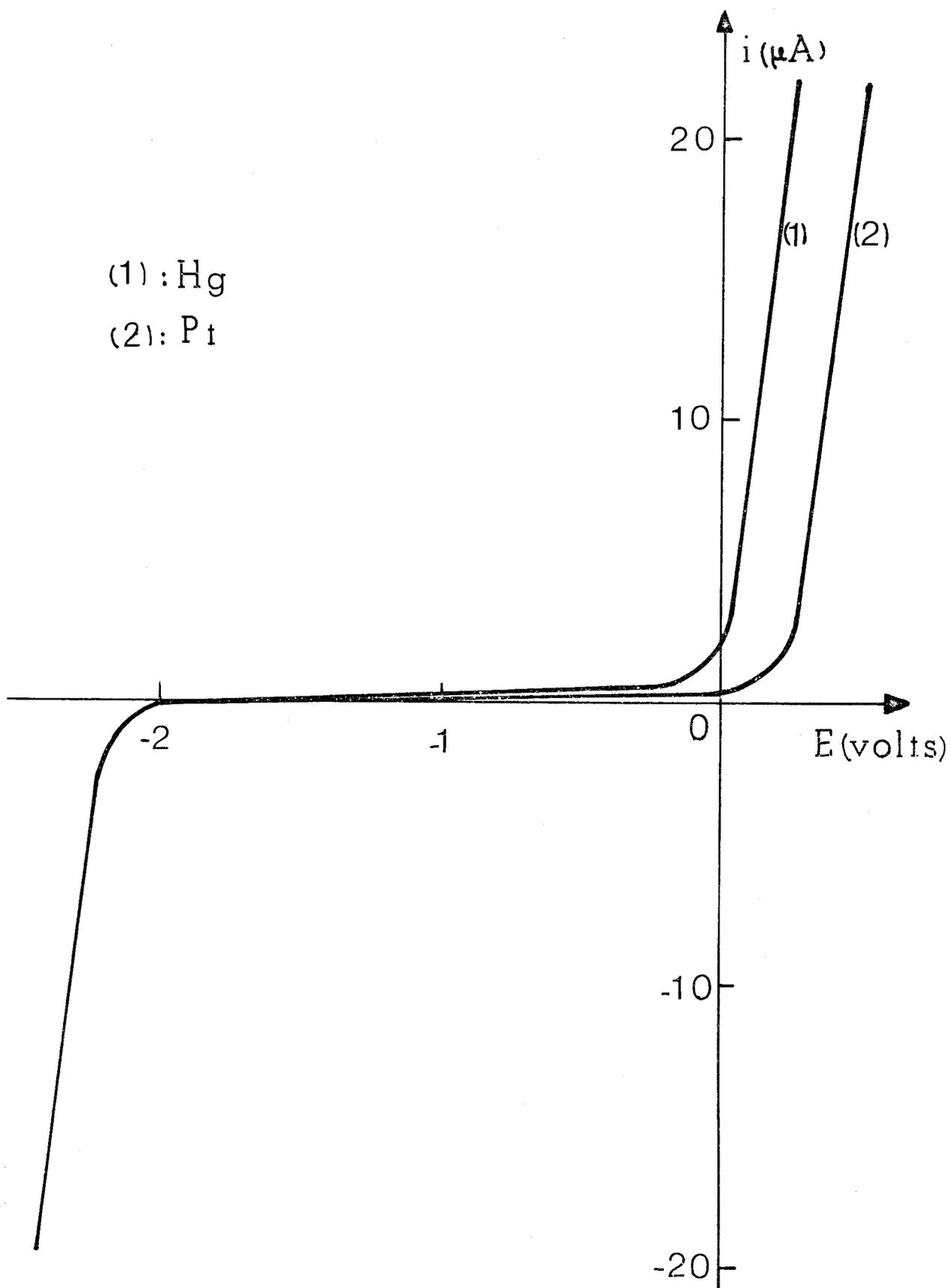


FIGURE 26



l'étude de la réduction de cations métalliques dans ce solvant.

Vers - IV, apparaît une vague de réduction due à l'oxygène dissous dans le bain, nécessitant un barbotage prolongé d'azote rectifié et sec pour obtenir sa disparition. Si nous laissons la solution au contact de l'air, il suffit de quelques heures seulement pour que la vague primitive réapparaisse. Cette grande affinité du solvant pour l'oxygène nous oblige à dégazer sérieusement la solution après chaque addition de réactif.

La diméthylsulfone étant très peu conductrice se prête facilement à une étude conductimétrique de la complexation.

#### COMPLEXATION PAR LA THIOUREE

La thiourée, très soluble dans la diméthylsulfone fondue, est stable jusqu'au moins 180°C, et s'y dissociant très peu, ne modifie pratiquement pas la conductance du solvant. Son introduction dans la solution ne donne aucune coloration.

Un pic aigu dont le maximum se situe à 248 nm, avec un coefficient d'absorption de 10415 l/ion g.cm, caractérise son spectre d'absorption entre 240 et 400 nm. Jusque  $10^{-2}$  mole/litre, entre 300 et 400nm, la loi de BEER est suivie.

Dans le domaine d'activité du solvant, la thiourée n'a aucune activité électrochimique, mais en présence du mercure provenant de l'électrode à gouttes, elle se décompose et provoque de la sorte la précipitation de sulfure mercurique. De ce fait, l'étude électrochimique de la complexation se fait à l'électrode de platine tournante avec laquelle aucun phénomène secondaire n'est enregistré.

#### I - COMPLEXATION DU CUIVRE

La thiourée ne présentant aucune réaction avec les ions cuivreux, l'étude se fait avec les ions cuivriques, qui eux, sont complexés par la thiourée. Introduit sous forme de perchlorate, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  colorent la solution en bleu-vert.

### 1 - Etude spectrophotométrique

Dans le domaine de longueurs d'onde exploré, les ions cuivriques ne présentent pas d'absorption caractéristique, sauf une croissance brusque de la densité optique vers 250 nm due à  $\text{ClO}_4^-$ . Le coefficient d'absorption est de l'ordre de 15  $\ell/\text{ion g.cm}$  entre 290 et 400 nm.

Lorsque nous ajoutons à une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la thiourée, il apparaît un pic d'absorption dont le maximum se situe à 333 nm, auquel se superpose graduellement l'absorption de la thiourée. Au cours de la réaction, la solution vire au vert. Le complexant absorbant légèrement dans la zone des longueurs d'onde considérée, le spectre n'atteint jamais un aspect définitif (Fig. 27). Dans le cas de l'addition des ions métalliques, le pic d'absorption de la thiourée disparaît pour faire place à celui du complexe. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  absorbant également entre 250 et 400 nm, l'évolution du spectre est continue. La réaction se caractérise aussi par le changement de coloration de la solution, passage de l'incolore au vert puis virage au bleu quand les ions cuivriques sont en excès.

Tracées pour la longueur d'onde de 333 nm, les courbes de variations successives ne présentent qu'une seule cassure pour le rapport complexant/métal égal à 4 (Fig. 28). Ce qui se confirme avec les courbes de Job réalisées à la même longueur d'onde. Le complexe s'avérant mononucléaire, sa formule est:  $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$ , si par commodité d'écriture nous désignons la thiourée par le symbole TU.

Les méthodes graphiques de détermination de constante donnent pour une concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  de  $3.10^{-3}$  ion g/ $\ell$ , les droites représentées figures 29 et 30. Avec cinq solutions, la méthode de dilution fournit 10 valeurs de la constante regroupées dans le tableau XII.

Les différentes valeurs obtenues pour n et  $K_{14}$  sont:

- méthode des logarithmes:  $3,97 \pm 0,05$  et  $2,5 \pm 0,7.10^{11}$
- méthode de la densité:  $4,02 \pm 0,03$  et  $2,2 \pm 0,5.10^{11}$
- méthode de dilution: 4 et  $2,4 \pm 0,3.10^{11}$

Il ressort de tous ces résultats que par spectrophotométrie nous mettons en évidence le complexe  $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$  qui a une constante de stabilité de  $2,4 \pm 0,2.10^{11}$   $\ell^4/(\text{ion g})^4$ , et un maximum d'absorption à 333 nm, où le coefficient d'absorption est: 175  $\ell/\text{ion g.cm}$ .

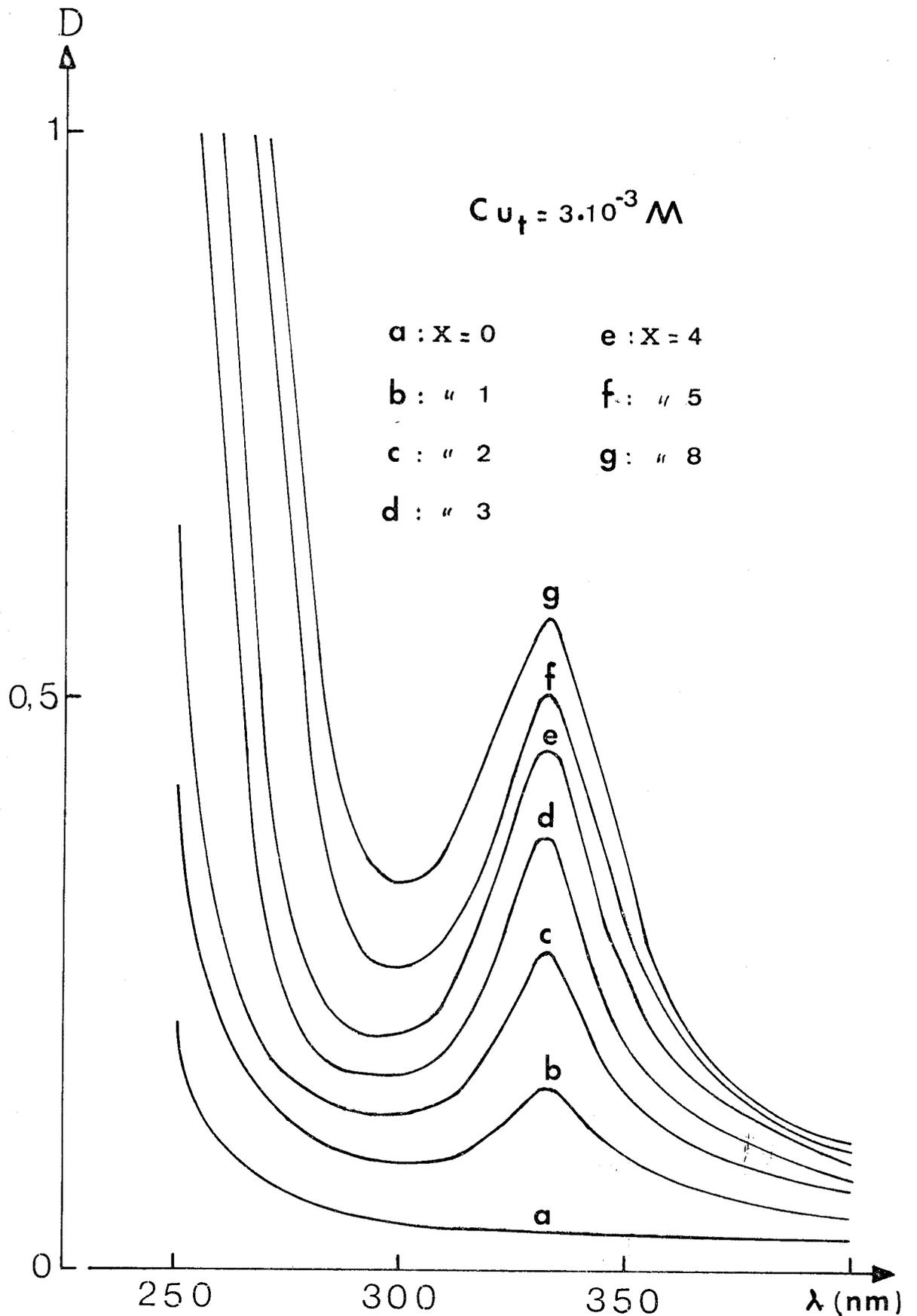


FIGURE 27



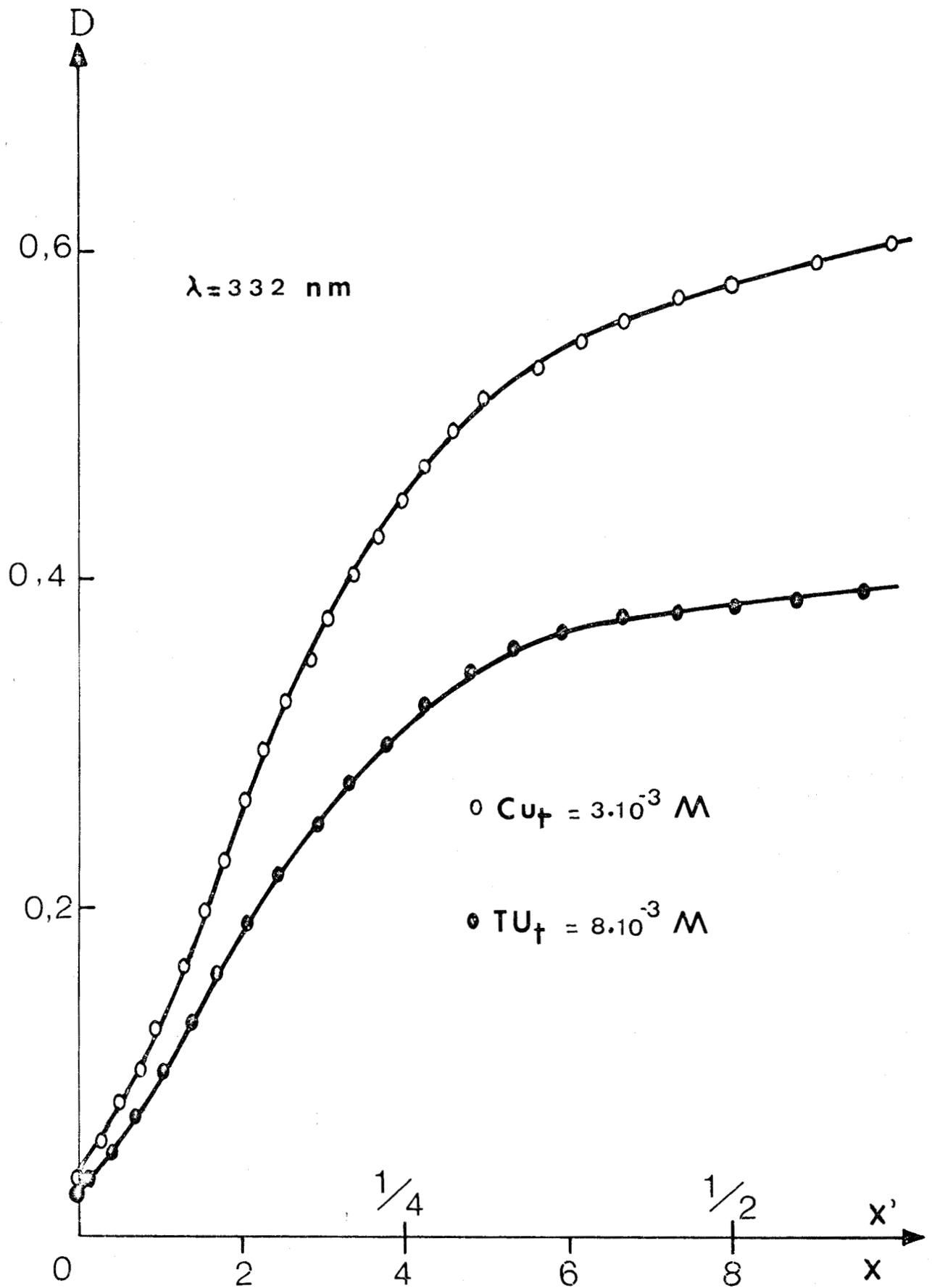


FIGURE 28



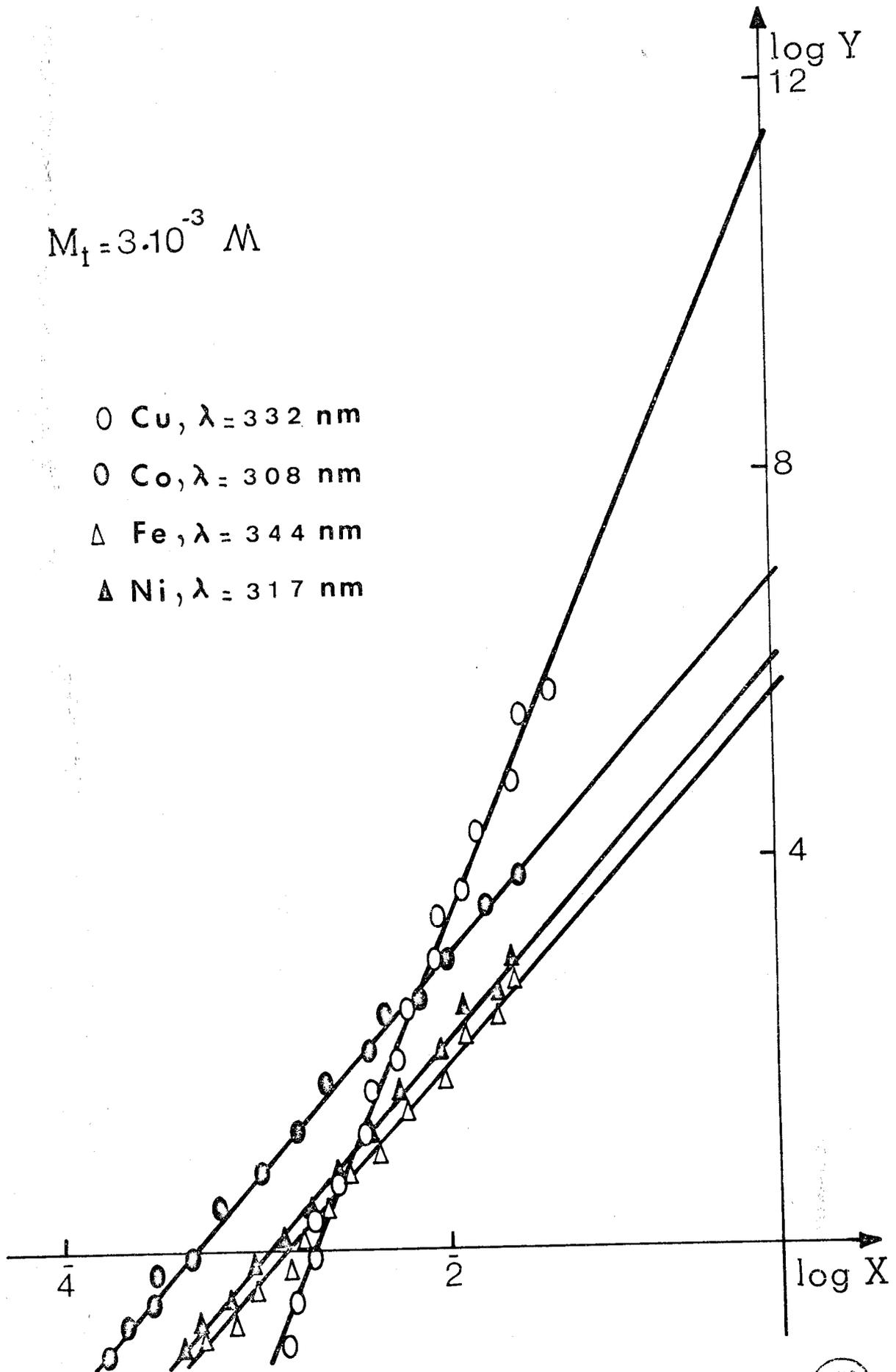


FIGURE 29



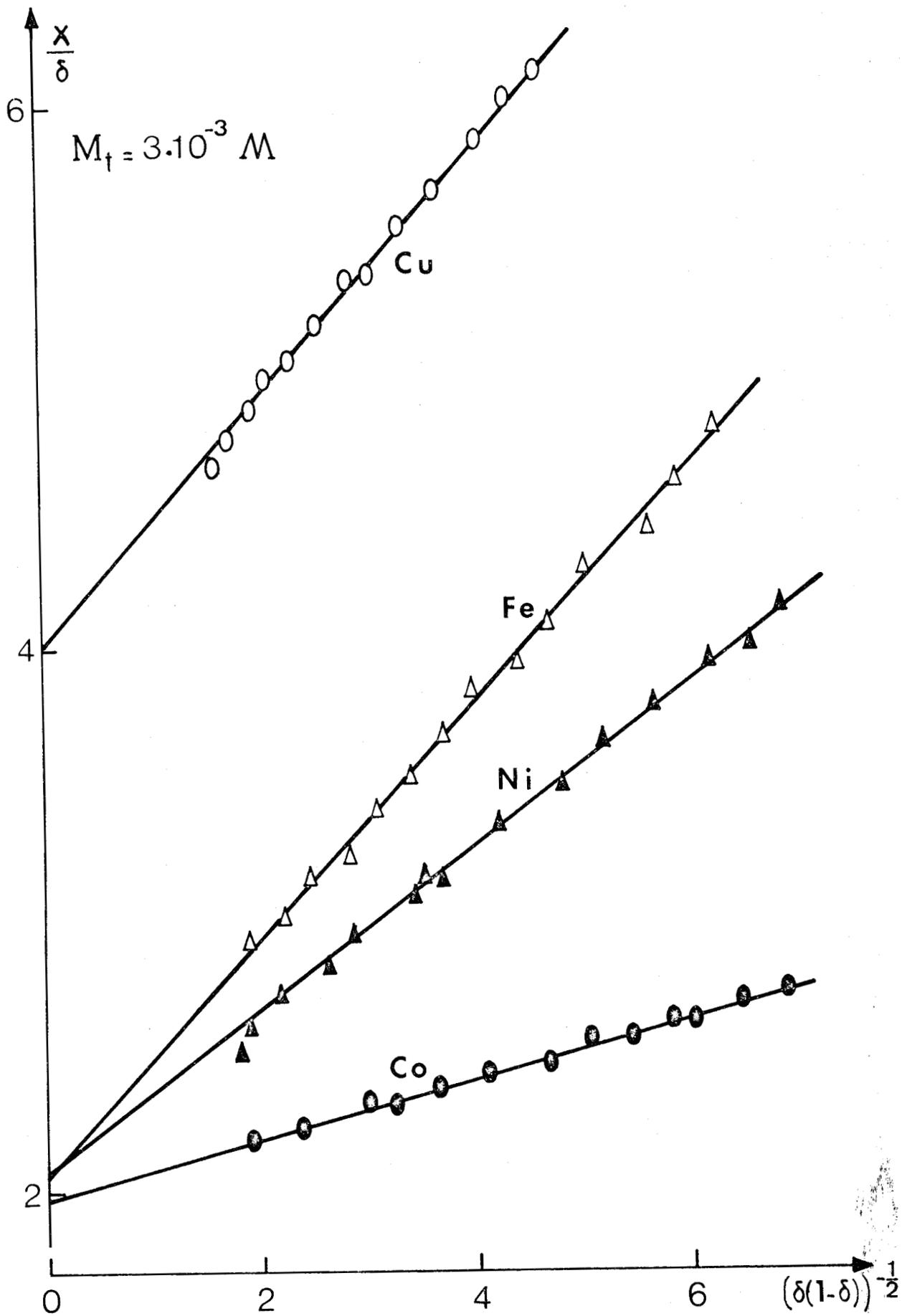


FIGURE 30



$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{14}$ $\times 10^{-11}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{14}$ $\times 10^{-11}$
5	2	1,06	4	3	2,38
"	2,5	2,33	"	2,5	2,26
"	3	2,17	3	2	3,17
"	4	2,52	"	2,5	2,81
4	2	3,08	2,5	2	2,22

Tableau XII

2 - Etude électrochimique

A une électrode de platine tournante, le potentiel de demi-vague lors de la réduction des ions cuivriques se situe à - 0,05V et la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$ . Les droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$  ayant une pente de 0,041V, la réaction électrochimique correspondante est:



Pour une concentration initiale de  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , les variations du potentiel de demi-vague en fonction de [TU] se trouvent dans le tableau XIII.

[TU] (mole/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{14}$
$5 \cdot 10^{-2}$	28	- 0,195	10,12
$8 \cdot 10^{-2}$	26,5	- 0,225	10,04
$10^{-1}$	27,5	- 0,250	10,20
$2 \cdot 10^{-1}$	27	- 0,290	10,02
$5 \cdot 10^{-1}$	28	- 0,340	9,75
$8 \cdot 10^{-1}$	27,5	- 0,385	10,05

Tableau XIII

La courbe déduite de ces points (Fig. 31) est une droite qui a une pente égale à  $-0,155V$  correspondant à un rapport métal/complexant égal à 4. La valeur moyenne de la constante est:  $1,25 \pm 0,4 \cdot 10^{10}$ . De même que pour le thiocyanate de potassium fondu, nous ne trouvons pas une concordance totale entre les valeurs de la constante trouvées par spectrophotométrie et par électrochimie.

Les courbes potentiométriques confirment la formation du complexe  $Cu(TU)_4^{2+}$ .

La conductance des ions cuivriques est proportionnelle à leur concentration jusqu'au moins  $0,1$  ion g/l. Les courbes conductimétriques possèdent, dans le cas d'addition de complexant, une cassure nette due surtout au fait que la thiourée en excès modifie à peine la conductance de la solution. Lors de l'addition des ions métalliques, la cassure, quoique moins nette, est parfaitement perceptible (Fig. 32). Pour la dernière courbe, il faut remarquer son allure particulière en début de réaction; les points représentatifs ne s'alignent pas immédiatement. Cette technique met également en évidence la formation du complexe à coordinence quatre.

## II - COMPLEXATION DU NICKEL

Les ions  $Ni^{2+}$  introduits sous forme de perchlorate donnent à la solution une coloration verte.

### 1 - Etude spectrophotométrique

L'absorption des ions  $Ni^{2+}$  dans la diméthylsulfone fondue se caractérise par un pic dont le maximum se trouve à  $390$  nm, longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption est de  $50$  l/ion g.cm.

Quand la thiourée est ajoutée aux ions  $Ni^{2+}$ , le pic caractéristique de ceux-ci disparaît et fait place à un autre pic d'absorption ayant un maximum à  $317$  nm; en même temps se superpose l'absorption due à la thiourée n'entrant pas dans le complexe (Fig. 33). Le spectre n'atteint jamais un aspect définitif du fait de l'absorption de la thiourée. La solution se colore progressivement en vert-jaune. Pour la réaction inverse, nous observons la formation du pic à maximum à  $317$  nm, puis superposition du pic caractéristique des ions

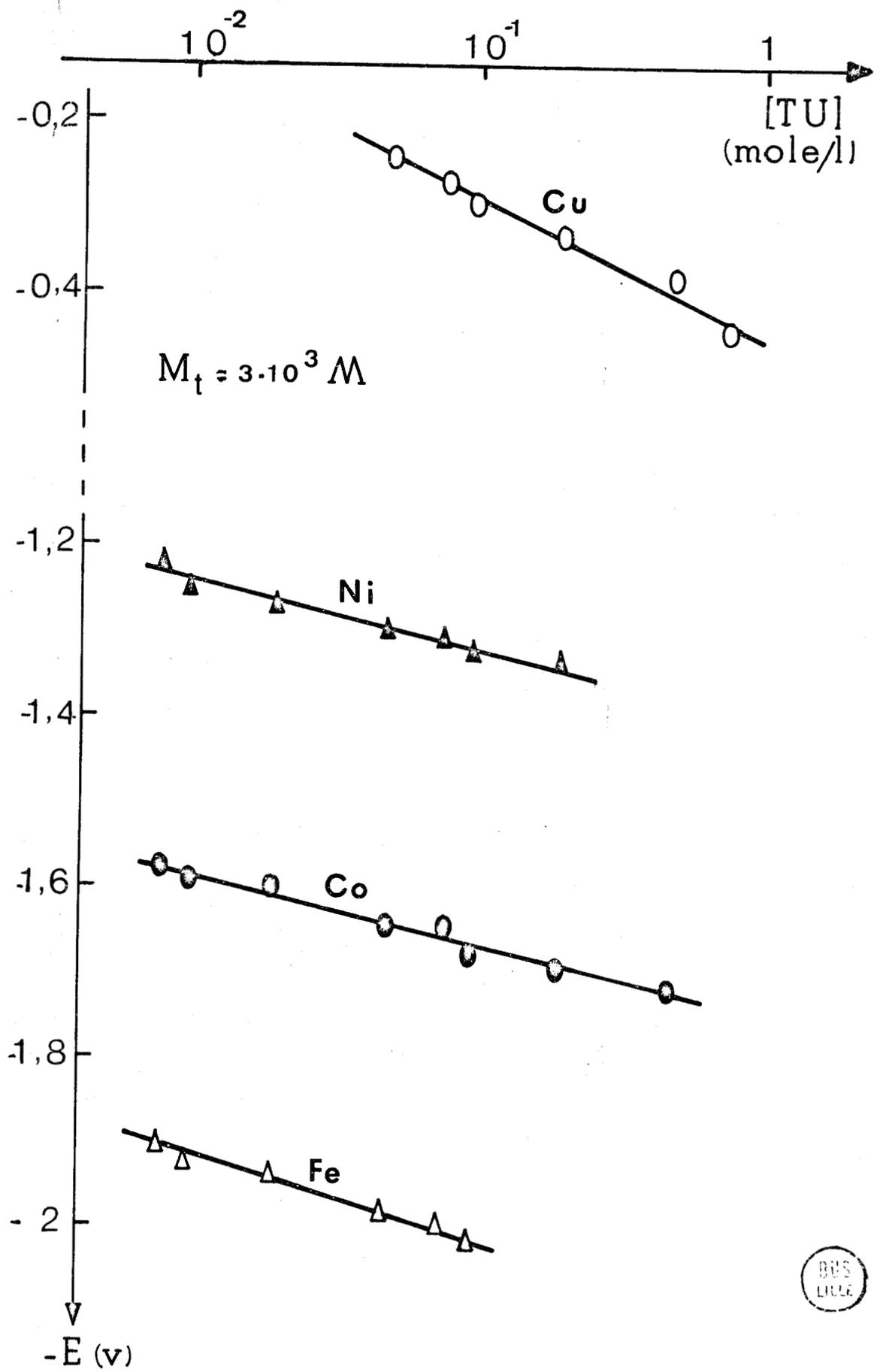


FIGURE 31

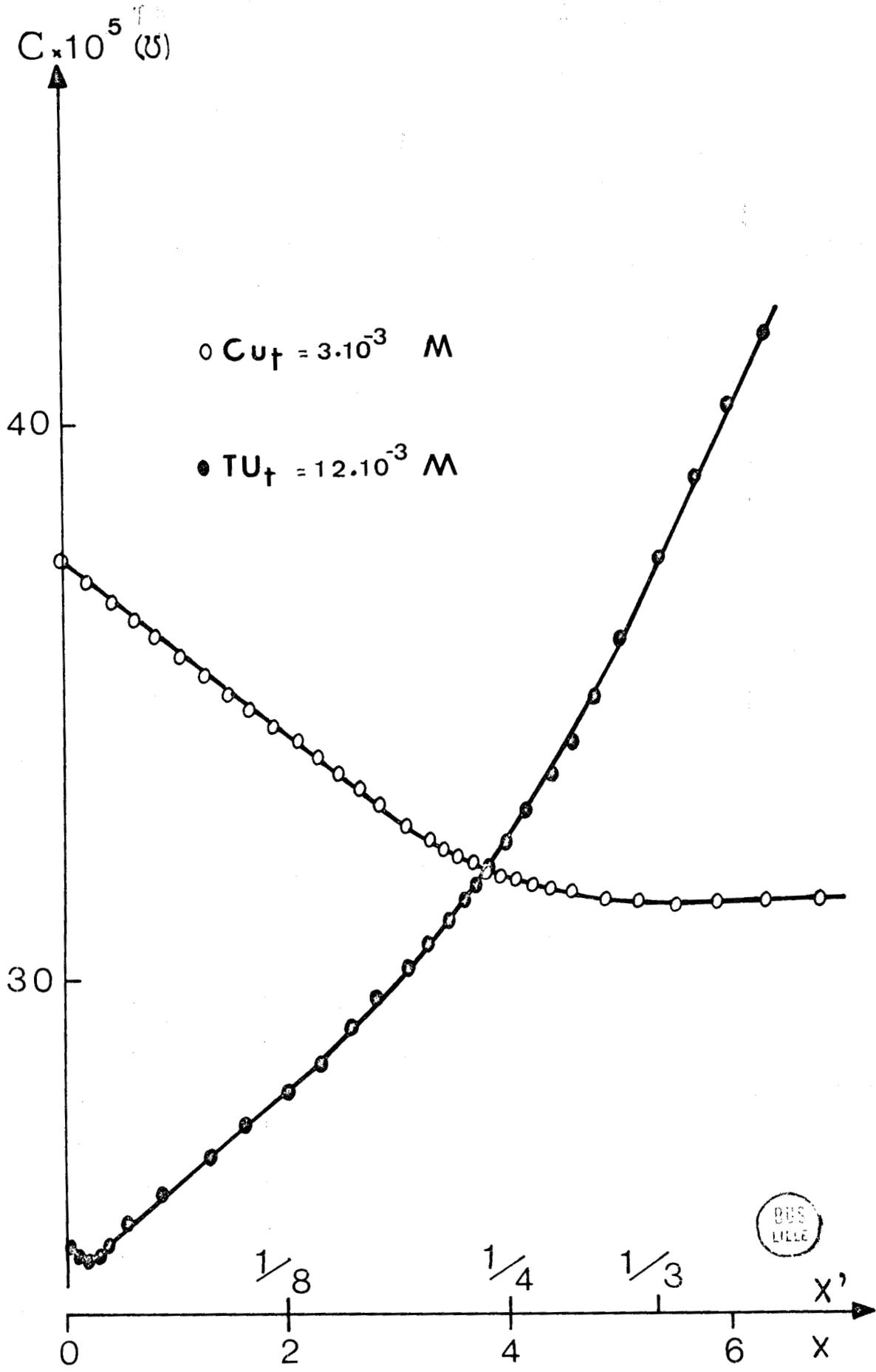


FIGURE 32

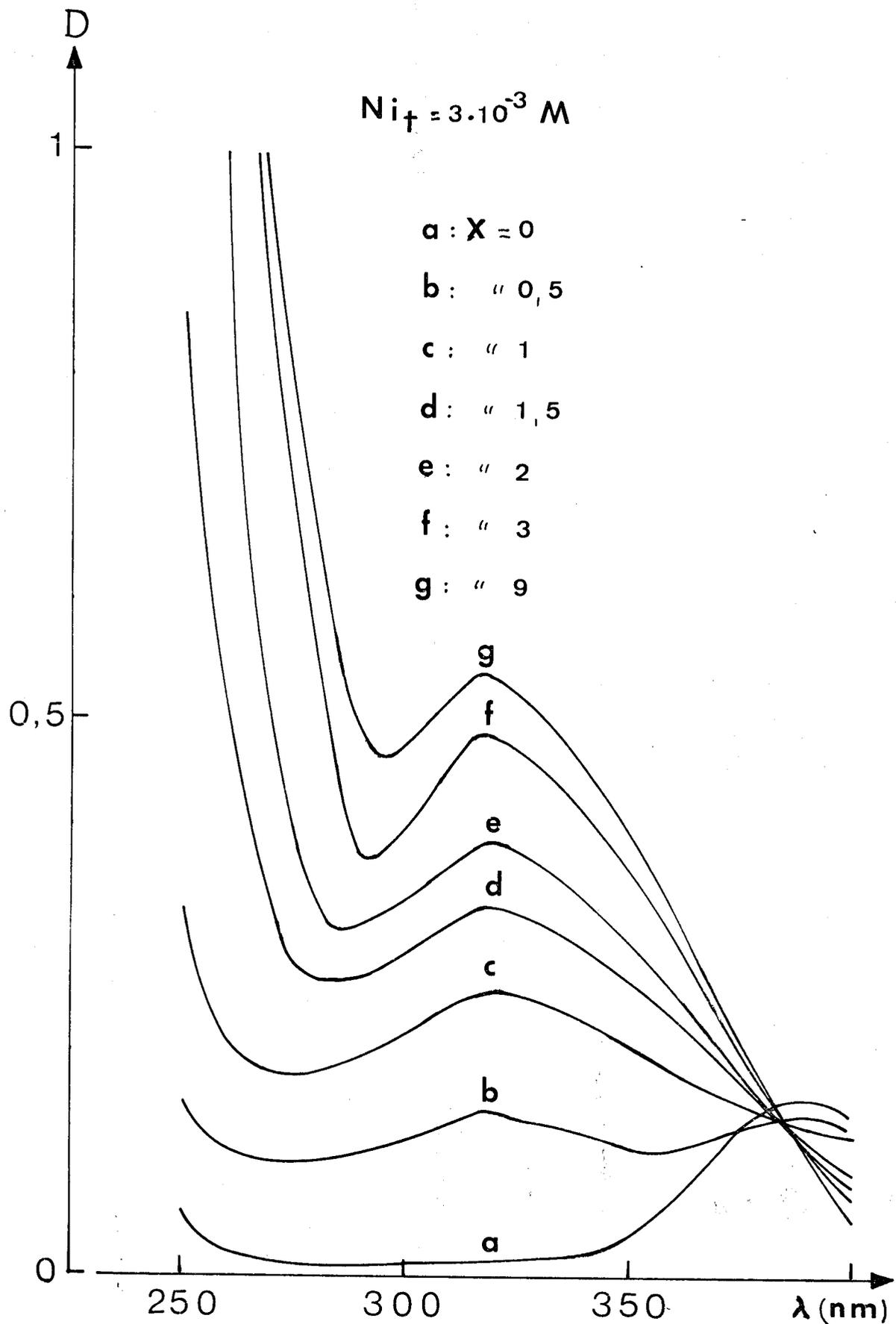


FIGURE 33



Ni<sup>2+</sup>, quand ces derniers sont en excès.

Pour 317 nm, les courbes des variations successives présentent une seule cassure aux rapports molaires  $x = 2$  et  $x' = 0,5$  (Fig. 34). Les courbes des variations continues présentent un maximum pour la valeur de 65% en thio-urée.

Le complexe étant mononucléaire, la formule est Ni(TU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Avec une concentration de départ égale à  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l en Ni<sup>2+</sup>, les représentations graphiques des équations (II - 12) et (II - 18) se trouvent sur les figures 29 et 30. Le tableau XIV réunit les valeurs de la constante de stabilité calculées par dilution.

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-6}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-6}$
4	1,8	1,08	3,5	3	0,88
"	2	1,26	3	1,8	1,24
"	2,5	1,34	"	2	1,41
"	3	1,51	"	2,5	0,93
"	3,5	1,39	2,5	1,8	1,36
3,5	1,8	1,06	"	2	1,42
"	2	2,19	2	1,8	1,17
"	2,5	1,07			

Tableau XIV

Par les trois méthodes de détermination de constante, nous trouvons pour n et  $K_{12}$  les valeurs:

- méthode des logarithmes:  $2,04 \pm 0,06$  et  $1,1 \pm 0,3 \cdot 10^6$
- méthode de la densité:  $2,02 \pm 0,05$  et  $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^6$
- méthode de dilution: 2 et  $1,8 \pm 0,7 \cdot 10^6$

Nous mettons donc en évidence par spectrophotométrie la formation du complexe Ni(TU)<sub>2</sub><sup>2+</sup> dont le maximum d'absorption se trouve à 317 nm, longueur

d'onde à laquelle le coefficient d'absorption est de 180  $\ell$ /ion g; la constante de stabilité a pour valeur  $1,4 \pm 0,4 \cdot 10^6 \ell^2/(\text{ion g})^2$ .

## 2 - Etude électrochimique

Le potentiel de demi-vague pour la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  à une électrode de platine tournante est de - 1,17V; la variation du courant limite de diffusion est sensiblement proportionnelle à la concentration en nickel du bain. La réaction électrochimique met en jeu deux électrons, puisque la pente moyenne des droites donnant le potentiel E en fonction de la quantité  $\log[(i_d - i)/i]$  est de 0,043V, d'où:



Les variations du potentiel  $E_{1/2}$  en fonction de la concentration en thiourée se trouvent dans le tableau XV.

[TU] (mole/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{12}$
$8 \cdot 10^{-3}$	26	- 0,050	5,85
$10^{-2}$	24,5	- 0,080	6
$2 \cdot 10^{-2}$	25	- 0,100	5,90
$5 \cdot 10^{-2}$	26,5	- 0,130	5,75
$8 \cdot 10^{-2}$	25	- 0,140	5,70
$10^{-1}$	23,5	- 0,155	5,88
$2 \cdot 10^{-1}$	25	- 0,170	5,65

Tableau XV

La droite représentant ces variations (Fig. 31) a une pente égale à - 0,078V, ce qui correspond à la valeur  $n = 1,95$ . Quant à la constante, nous obtenons:  $K_{12} = 7 \pm 2 \cdot 10^5$ . La précision du résultat se trouve amoindrie par le fait que le nickel se dépose beaucoup plus que le cuivre sur la surface active de l'électrode indicatrice.

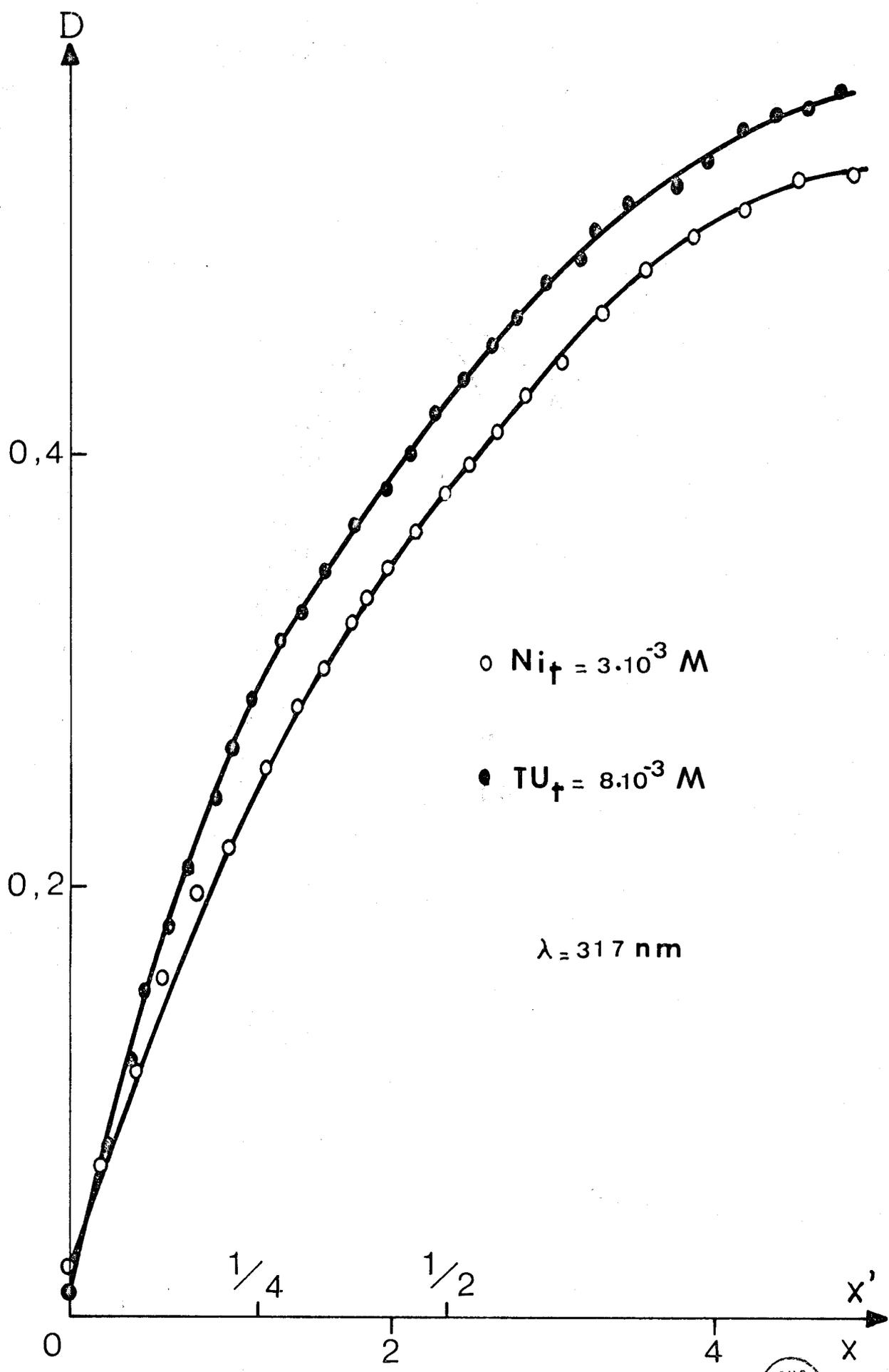


FIGURE 34



Bien que les valeurs de la constante de stabilité du complexe déterminées par spectrophotométrie et électrochimie soient encore différentes, l'écart les séparant est moins important dans ce cas que lors des études faites dans le thiocyanate de potassium fondu et au cours desquelles nous employons une électrode à gouttes de mercure.

Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ont, eux aussi, leur conductance en solution qui varie linéairement en fonction de leur concentration. Les courbes conductimétriques et potentiométriques réalisées lors de la complexation confirment la formation du complexe  $\text{Ni}(\text{TU})_2^{2+}$ .

### III - COMPLEXATION DU FER

Les ions ferreux sont introduits dans le bain sous forme de perchlorate, très soluble dans la diméthylsulfone fondue. Ils colorent la solution en jaune verdâtre.

#### 1 - Etude spectrophotométrique

Le spectre d'absorption des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne comprend pas de pic ou bande caractéristique, mais un épaulement vers 290 nm, la croissance de l'absorption est continue en passant de 400 à 250 nm. A la longueur d'onde de 295 nm, le coefficient d'absorption est de 140  $\ell/\text{ion g.cm}$ .

Lors de l'addition de la thiourée aux ions  $\text{Fe}^{2+}$ , nous observons l'apparition d'un pic d'absorption à 345 nm auquel se superpose peu à peu l'absorption de la thiourée, sans que le spectre atteigne un aspect définitif (Fig. 35). La solution vire au jaune orangé en cours d'expérience. Quand les ions métalliques sont ajoutés, le pic d'absorption qui apparaît dès les premières additions de  $\text{Fe}^{2+}$  est complètement masqué lorsque la concentration en ions ferreux libres devient importante; il se forme alors un épaulement plus prononcé que celui qui existe dans le spectre des ions  $\text{Fe}^{2+}$  seuls.

Les courbes des variations successives et continues tracées pour 345 nm font apparaître la formation d'un complexe contenant 2 molécules de thiourée pour 1 atome métallique (Fig. 36). Ce complexe n'étant pas condensé, sa formule est  $\text{Fe}(\text{TU})_2^{2+}$ .

La concentration en ions métalliques étant de  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l, les droites issues des méthodes de détermination graphique sont représentées sur les figures 29 et 30. Le tableau XVI contient les 15 valeurs obtenues par la méthode de dilution.

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-5}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-5}$
5	2,5	7,19	4,5	4	7,26
"	3	7,53	4	2,5	7,66
"	3,5	7,36	"	3	7,89
"	4	7,88	"	3,5	7,44
"	4,5	7,76	3,5	2,5	7,55
4,5	2,5	7,26	"	3	7,21
"	3	7,42	3	2,5	7,60
"	3,5	6,98			

Tableau XVI

Les différentes valeurs moyennes obtenues pour n et la constante se trouvent réunies ci-dessous:

- méthode des logarithmes:  $2,02 \pm 0,03$  et  $7,6 \pm 0,5 \cdot 10^5$
- méthode de la densité:  $1,99 \pm 0,04$  et  $7,3 \pm 0,6 \cdot 10^5$
- méthode de dilution: 2 et  $8 \pm 0,9 \cdot 10^5$

Nous mettons donc en évidence par spectrophotométrie la formation du complexe  $Fe(TU)_2^{2+}$  qui a un maximum d'absorption à 345 nm, longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption a pour valeur 190 l/ion g.cm, et dont la constante de stabilité est égale à  $7,6 \pm 0,4 \cdot 10^5$  l<sup>2</sup>/(ion g)<sup>2</sup>.

## 2 - Etude électrochimique

A une électrode de platine tournante, les ions  $Fe^{2+}$  sont réduits avec un potentiel de demi-vague de -1,86V; la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en ions ferreux de la solution. Les

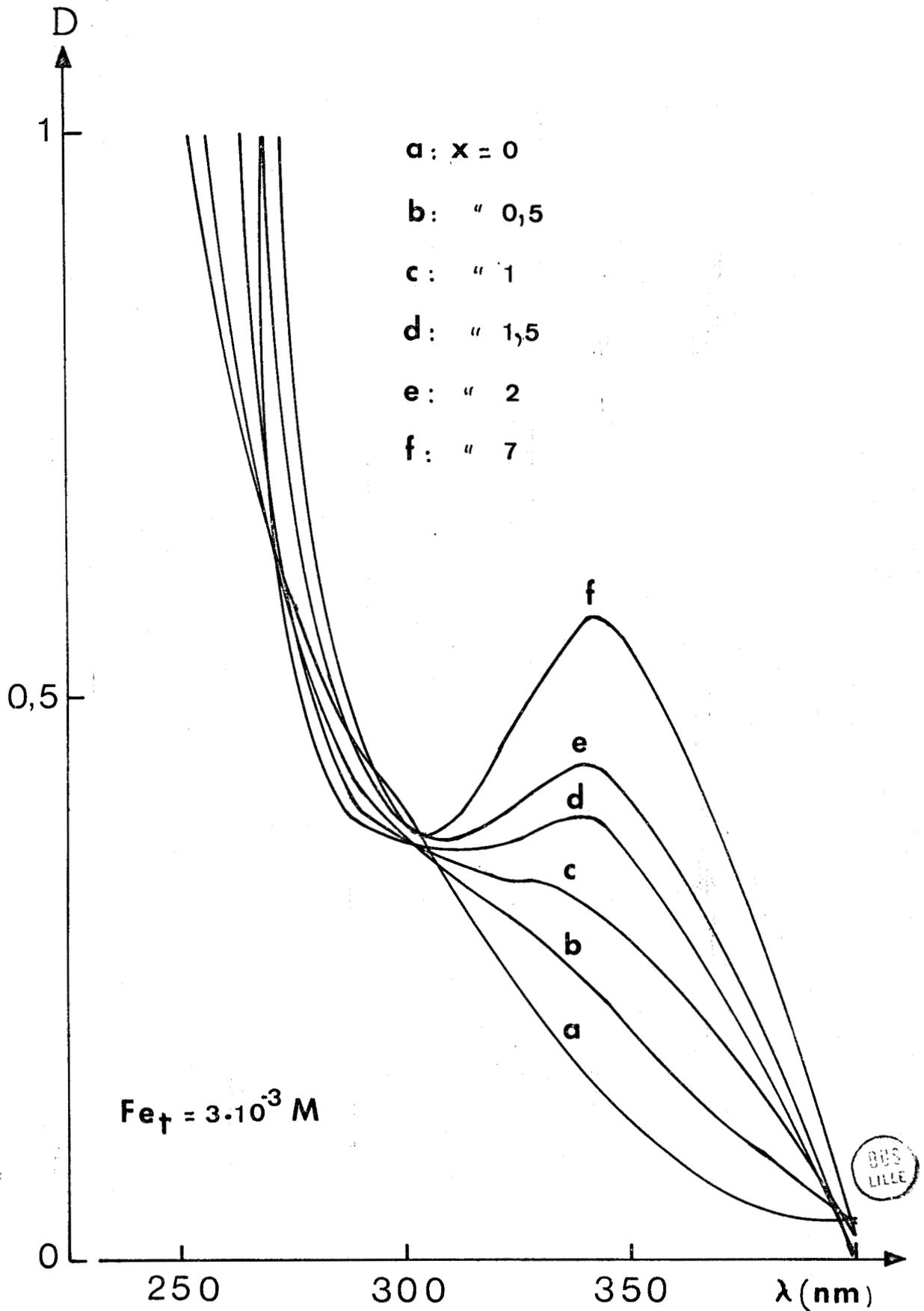


FIGURE 35

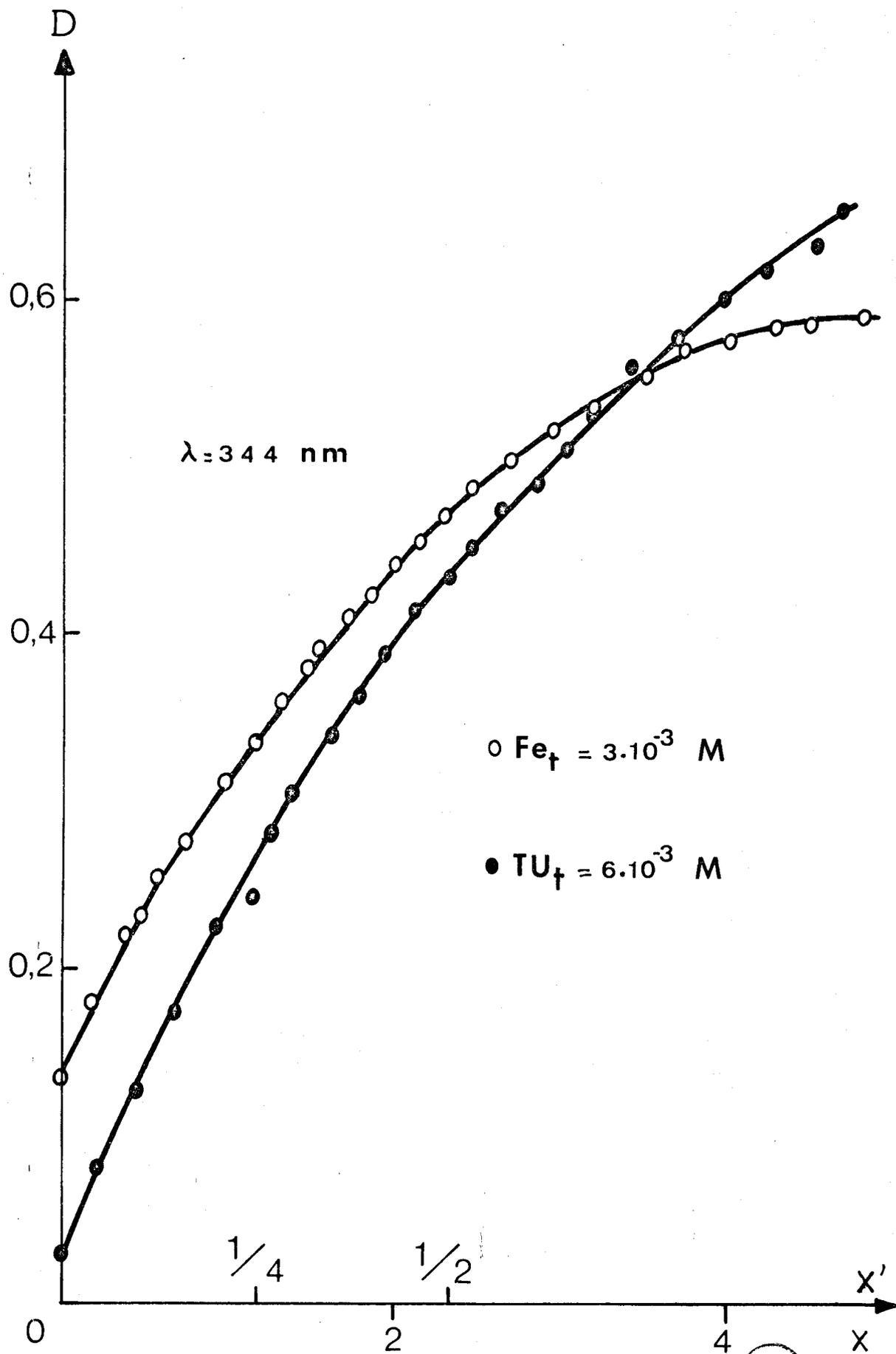
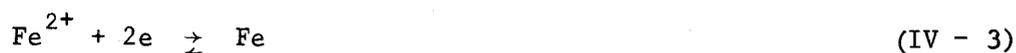


FIGURE 36



droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$  ont une pente moyenne de 0,041V correspondant à un échange de 2 électrons:



Les résultats relatifs à la variation du potentiel de demi-vague d'une solution contenant au départ  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  sont contenus dans le tableau XVII.

[TU] (mole/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{12}$
$8 \cdot 10^{-3}$	29	- 0,035	5,47
$10^{-2}$	29,5	- 0,065	5,62
$2 \cdot 10^{-2}$	27,5	- 0,080	5,40
$5 \cdot 10^{-2}$	28	- 0,120	5,50
$8 \cdot 10^{-2}$	28,5	- 0,135	5,63
$10^{-1}$	27	- 0,160	5,41

Tableau XVII

La droite  $E_{1/2} = f(\log[\text{TU}])$  a une pente de - 0,081V (Fig. 31) qui correspond à  $n = 2,02$ . La constante de stabilité a pour valeur moyenne:  $3,25 \pm 0,9 \cdot 10^5 \text{ l}^2/(\text{iong})^2$ . Par électrochimie, nous retrouvons donc les résultats obtenus par spectrophotométrie, avec une très bonne concordance entre les valeurs de la constante.

La formule du complexe est confirmée par les courbes potentiométriques et conductimétriques. La variation de la conductance des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est linéaire en fonction de leur concentration.

IV - COMPLEXATION DU COBALT

Le perchlorate de cobalt est très soluble dans la diméthylsulfone fondue où il s'y dissocie pour donner les ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{ClO}_4^-$ .

1 - Etude spectrophotométrique

Le spectre d'absorption des ions cobalteux ne possède aucun pic ou bande caractéristique dans la zone de longueurs d'onde explorée. Le coefficient moyen d'absorption est de 5  $\ell/\text{ion g.cm}$ .

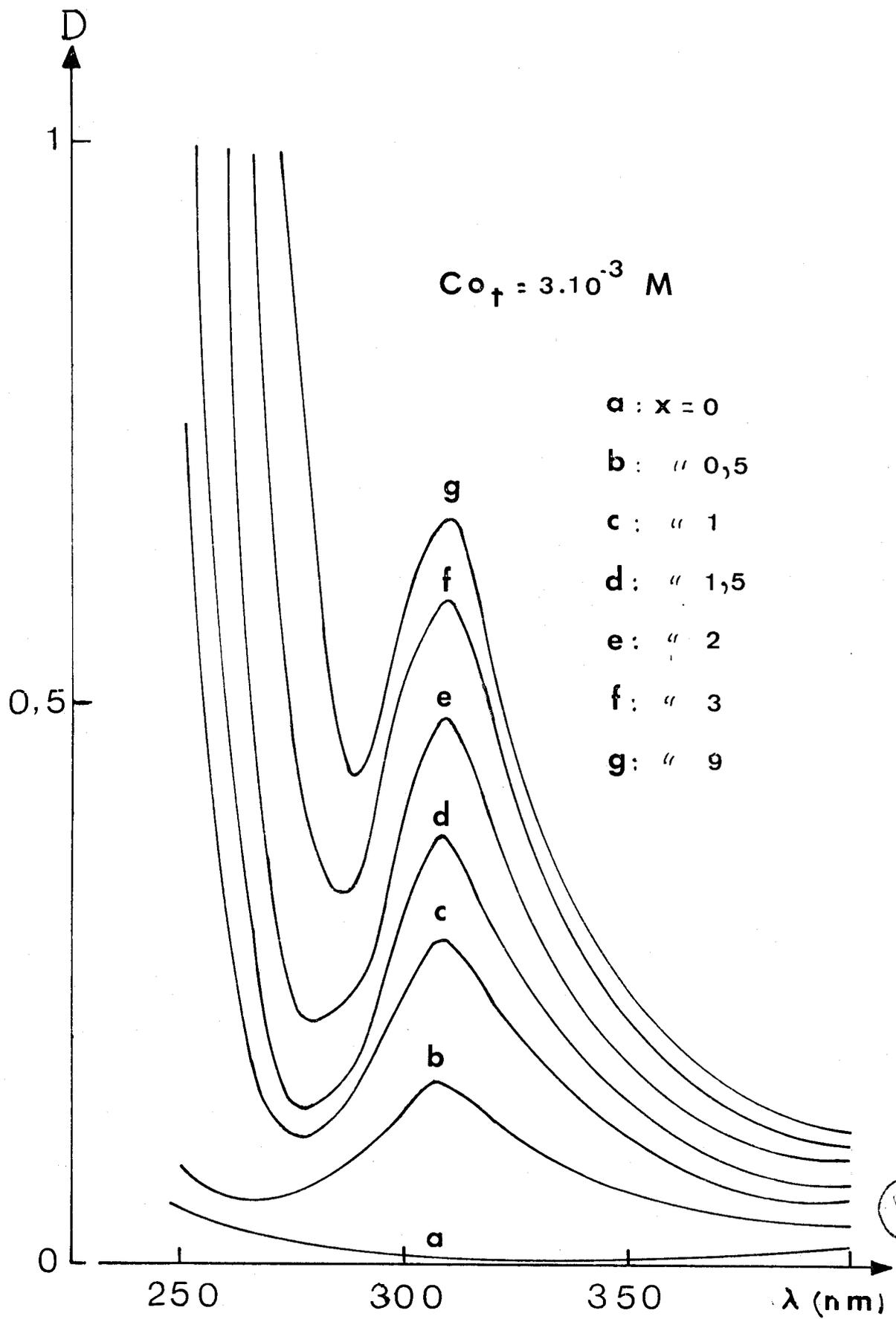
L'addition de thiourée à une solution de  $\text{Co}^{2+}$  provoque la formation d'un pic d'absorption dont le maximum se situe à 308 nm (Fig. 37); de même que pour les cations précédents, le spectre n'atteint jamais un aspect définitif. La teinte de la solution passe du bleu au vert. Lorsque les ions métalliques sont ajoutés au complexant, l'absorption due à la thiourée disparaît entièrement pour faire place au pic relevé précédemment.

Tracées à 308 nm, les courbes du rapport molaire (Fig. 38) et des variations continues mettent en évidence la formation d'un seul complexe de coordinence deux. S'avérant mononucléaire, le complexe a pour formule  $\text{Co}(\text{TU})_2^{2+}$

Sur les figures 29 et 30 sont reportées les représentations graphiques des méthodes des logarithmes et de la densité optique normalisée, la concentration des ions métalliques étant au départ de  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l. Avec 5 solutions, la méthode de dilution donne 10 valeurs de la constante de stabilité (Tableau XVIII).

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-6}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^3$	$K_{12}$ $\times 10^{-6}$
4	2	7,94	3	2,2	8,36
"	2,2	8,17	"	2,5	8,67
"	2,5	8,52	2,5	2,2	8,18
"	3	8,69	"	2	8,59
3	2	8,42	2,2	2	8,48

Tableau XVIII



BUS  
LILLE

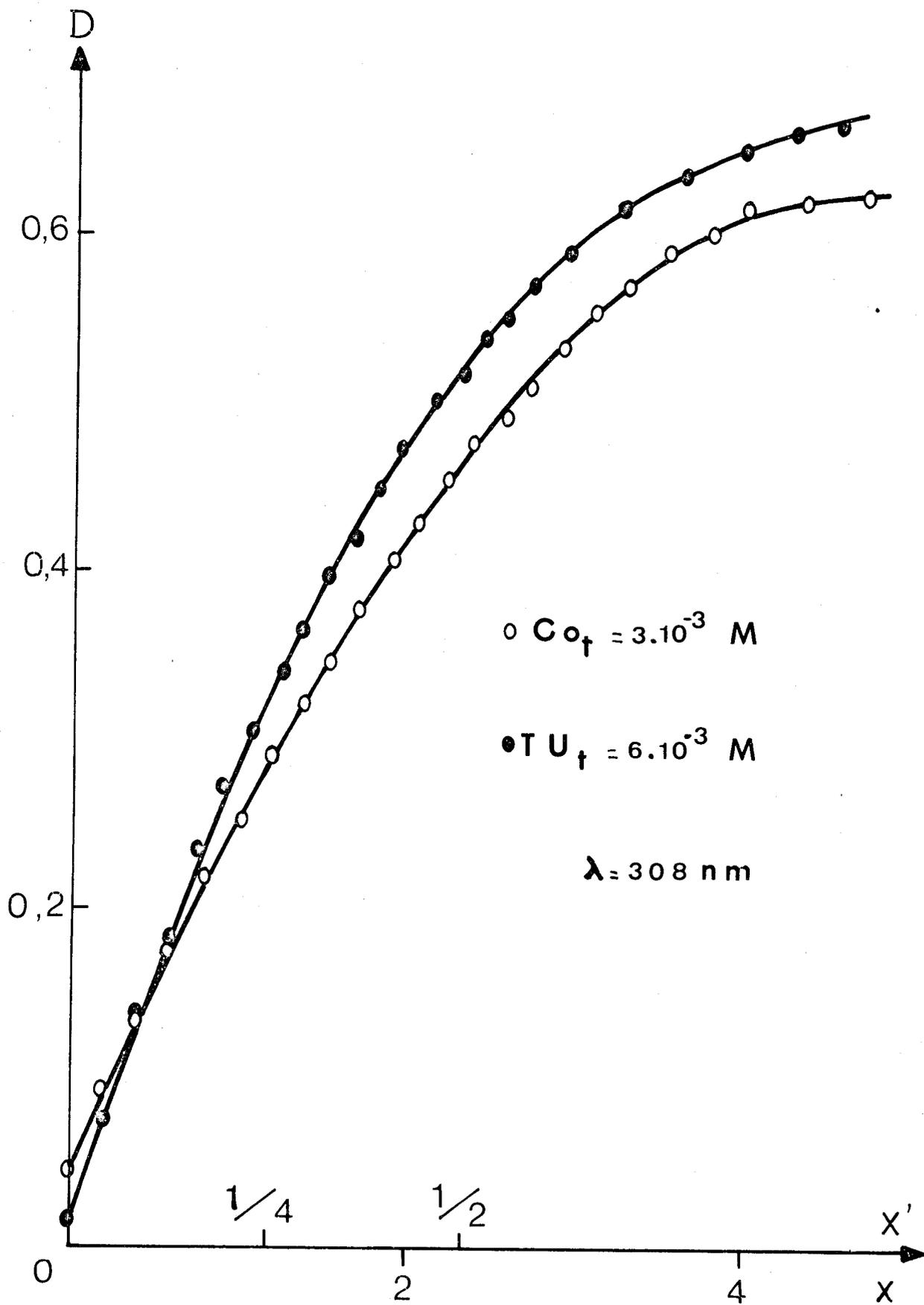


FIGURE 38



Pour n et  $K_{12}$  nous obtenons:

- méthode des logarithmes:  $2,01 \pm 0,06$  et  $8,5 \pm 0,5 \cdot 10^6$
- méthode de la densité:  $1,96 \pm 0,07$  et  $8,9 \pm 0,3 \cdot 10^6$
- méthode de dilution: 2 et  $8,3 \pm 0,4 \cdot 10^6$

Par spectrophotométrie, nous détectons la présence en solution du complexe  $\text{Co}(\text{TU})_2^{2+}$  avec un maximum d'absorption à 308 nm où le coefficient d'absorption est de 220 l/ion g, cm. La constante de stabilité du complexe est de  $8,65 \pm 0,4 \cdot 10^6 \text{ l}^2/(\text{ion g})^2$ .

## 2 - Etude électrochimique

Les ions cobalteux se réduisent à une électrode de platine tournante avec un potentiel de demi-vague de - 1,51V et la hauteur du palier de diffusion est sensiblement proportionnelle à la concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  présents en solution. La réaction électrochimique se fait avec échange de 2 électrons:



Le tableau XIX contient les résultats relatifs à la variation de  $E_{1/2}$  des ions  $\text{Co}^{2+}$  en présence d'un excès de thiourée. La concentration en ions cobalteux est de  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l.

[TU] (mole/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	log $K_{12}$
$8 \cdot 10^{-3}$	22	- 0,070	5,95
$10^{-2}$	21,5	- 0,085	6,12
$2 \cdot 10^{-2}$	21	- 0,095	5,77
$5 \cdot 10^{-2}$	22,5	- 0,140	6,10
$8 \cdot 10^{-2}$	21,5	- 0,140	5,70
$10^{-1}$	21	- 0,165	6,12
$2 \cdot 10^{-1}$	20,5	- 0,185	6,02
$5 \cdot 10^{-1}$	22	- 0,210	7,08

Tableau XIX

Par cette méthode, nous trouvons  $n = 1,96$  (Fig. 31). La valeur moyenne de  $K_{12}$  est:  $9,6 \pm 4 \cdot 10^5$ .

La formule du complexe déterminée par spectrophotométrie et par électrochimie est la même, mais les valeurs de la constante sont très différentes l'une de l'autre. L'imprécision des résultats électrochimiques est due à un dépôt métallique sur l'électrode.

La conductance des ions  $\text{Co}^{2+}$  est proportionnelle à leur concentration en solution. Les courbes conductimétriques et potentiométriques conduisent à la formule  $\text{Co}(\text{TU})_2^{2+}$ .

#### COMPLEXATION PAR L'ION THIOCYANATE

La diméthylsulfone ayant un pouvoir complexant beaucoup moins important que celui du thiocyanate et le solubilisant parfaitement, il nous a semblé très intéressant de déterminer la forme sous laquelle les cations métalliques sont solvatés par le thiocyanate de potassium fondu. Les constantes de stabilité des complexes thiocyanate peuvent, de plus, nous permettre de trouver un ordre de grandeur des constantes de formation des complexes étudiés dans KSCN fondu, à partir d'ions métalliques peu solvatés.

L'ion thiocyanate est introduit dans le solvant sous la forme de thiocyanate de potassium qui est très soluble et se dissocie en ions  $\text{K}^+$  et  $\text{SCN}^-$ ; il est évidemment stable à la température de travail, il ne colore pas la solution.

Entre 250 et 400 nm, il ne présente aucune absorption caractéristique, son coefficient d'absorption étant nul dans cette région de longueurs d'onde.

Les ions  $\text{SCN}^-$  ne sont que réduits dans le domaine d'électroactivité du solvant, à une électrode à gouttes de mercure le potentiel de demi-vague est  $-1,55\text{V}$  et de  $-1,30\text{V}$  à une électrode de platine tournante. Le fait que l'ion thiocyanate soit réductible électrochimiquement dans le solvant interdit toute étude de complexation par l'électrode de platine tournante, car les vagues de réduction des cations métalliques sont trop proches de celles du complexant, ou même, situées à des potentiels plus réducteurs. De plus, la

présence dans le solvant des ions  $\text{SCN}^-$  rend plus importants les dépôts métalliques sur l'électrode et ne permet pas des mesures convenables. Il faut donc effectuer l'étude électrochimique au moyen de l'électrode à gouttes de mercure.

Le thiocyanate de potassium étant entièrement dissocié, son introduction dans la solution fait varier notablement la conductance de celle-ci. Cette variation est linéaire en fonction de la concentration en KSCN.

## I - COMPLEXATION DU CUIVRE

Les ions cuivriques décomposant le thiocyanate, nous devons étudier le cuivre sous la forme  $\text{Cu}^+$  provenant de la dissociation du chlorure cuivreux dans la diméthylsulfone fondue. Les ions  $\text{Cu}^+$  colorent la solution en jaune verdâtre.

### 1 - Etude spectrophotométrique

L'ion cuivreux ne présente aucune absorption particulière dans le domaine de longueurs d'onde exploré. Le coefficient d'absorption moyen entre 250 et 400 nm est de 10  $\ell/\text{ion g.cm}$ .

L'addition de thiocyanate à une solution de cuivre change la teinte de la solution qui passe au jaune clair. En outre, nous observons l'apparition d'un pic d'absorption dont le maximum se situe à 290 nm. Le spectre a son aspect définitif lorsque 10 équivalents de  $\text{SCN}^-$  sont ajoutés (Fig. 39). La coloration de la solution et le spectre final ressemblent beaucoup à ceux obtenus lors de l'addition directe de  $\text{CuCl}$  à du thiocyanate de potassium fondu. Lors de la réaction inverse, apparaît un pic d'absorption identique au précédent, mais les ions  $\text{Cu}^+$  absorbant, ce pic se déforme quand les ions cuivreux sont en excès.

Les courbes du rapport molaire, tracées à 290 nm, présentent une cassure pour une valeur de  $n/m$  voisine de 4 (Fig. 40). Pour la même longueur d'onde, les courbes de Job ont un maximum situé vers 80% en  $\text{SCN}^-$ .

A partir de la figure 39, nous obtenons les droites représentatives des méthodes graphiques de détermination de constante (Fig. 41 et 42). Le tableau XX rassemble les résultats de la méthode de dilution.

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{14}$ $\times 10^{-6}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^3$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^4$	$K_{14}$ $\times 10^{-6}$
1,2	6	5,55	1,1	10	6,26
"	8	5,93	1	6	6,42
"	9	6,08	"	8	6,08
"	10	6,36	"	9	6,32
"	11	6,16	0,9	6	6,45
1,1	6	6,49	"	8	6,31
"	8	6,87	0,8	6	6,18
"	9	6,33			

Tableau XX

Respectivement pour n et  $K_{14}$  nous avons:

- méthode des logarithmes:  $4,03 \pm 0,06$  et  $6,7 \pm 0,8 \cdot 10^6$
- méthode de la densité:  $4,01 \pm 0,05$  et  $6,5 \pm 0,7 \cdot 10^6$
- méthode de dilution: 4 et  $6,2 \pm 0,5 \cdot 10^6$

Il apparaît donc à la lecture de ces résultats, qu'il se forme le complexe  $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$  dont le coefficient d'absorption à 290 nm est  $725 \text{ l/ion g.cm}$  et qui a une constante de stabilité égale à  $6,45 \pm 0,3 \cdot 10^6 \text{ l}^4/(\text{ion g})^4$ .

## 2 - Etude électrochimique

La réduction des ions  $\text{Cu}^+$  à une électrode à gouttes de mercure se produit avec un potentiel de demi-vague de  $-0,35\text{V}$ ; la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en  $\text{CuCl}$  du solvant. La réaction de réduction s'accompagne d'un échange de 1 électron (pente moyenne des droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$  égale à  $-0,078\text{V}$ ).



Pour une solution contenant  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l de  $\text{Cu}^+$ , nous suivons la variation du  $E_{1/2}$  en fonction de la concentration du complexant ajouté:

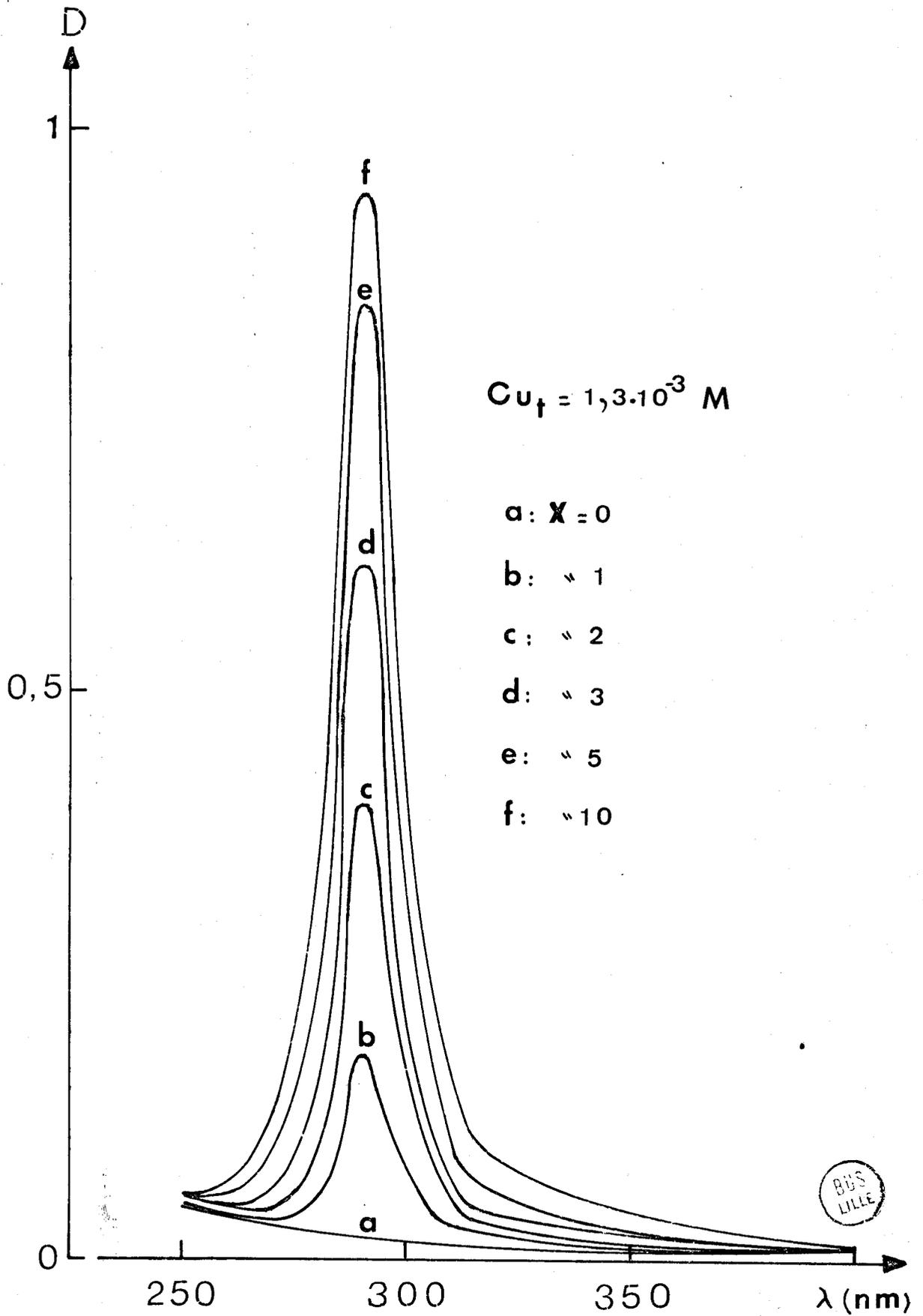


FIGURE 39

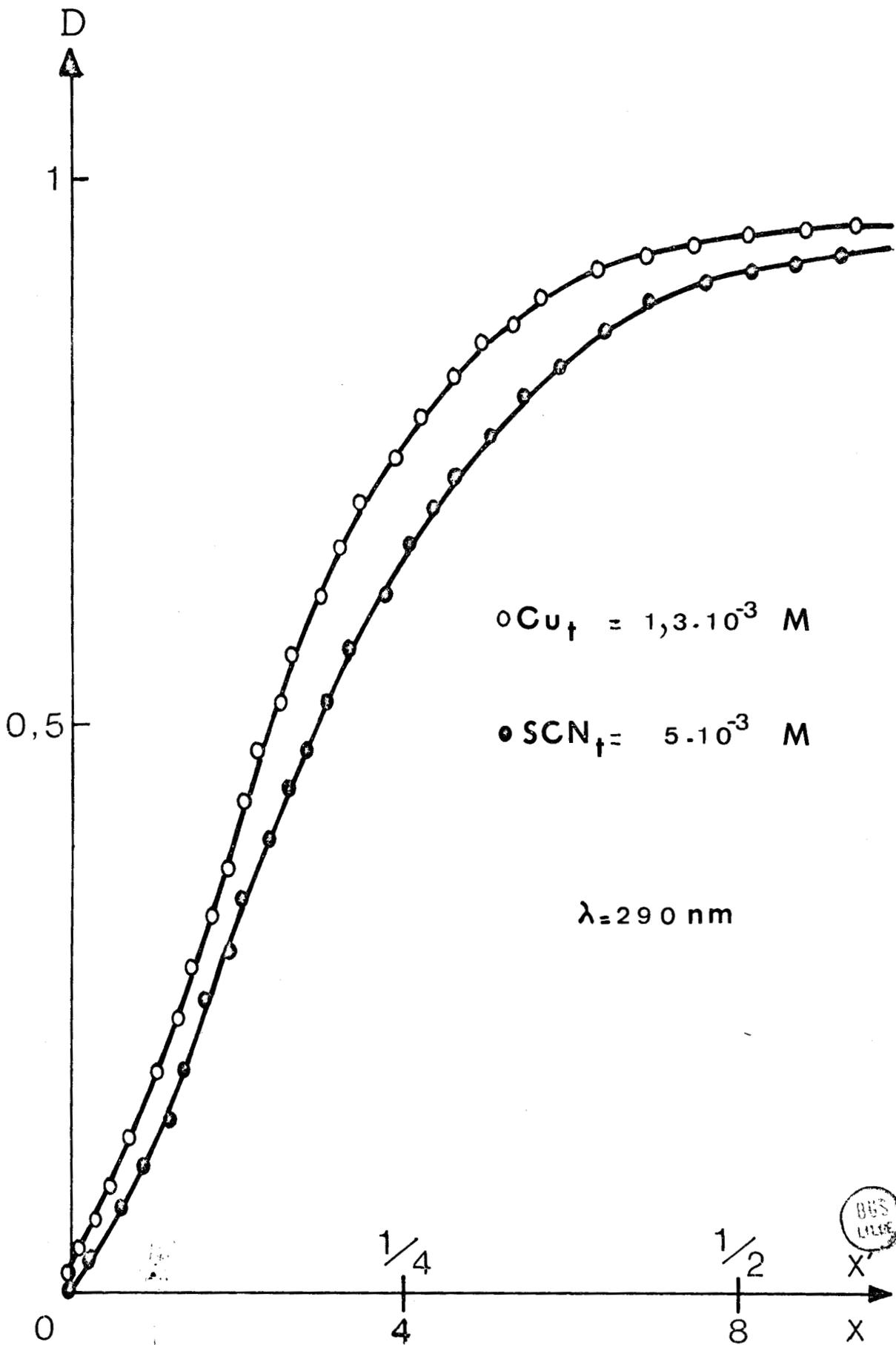


FIGURE 40



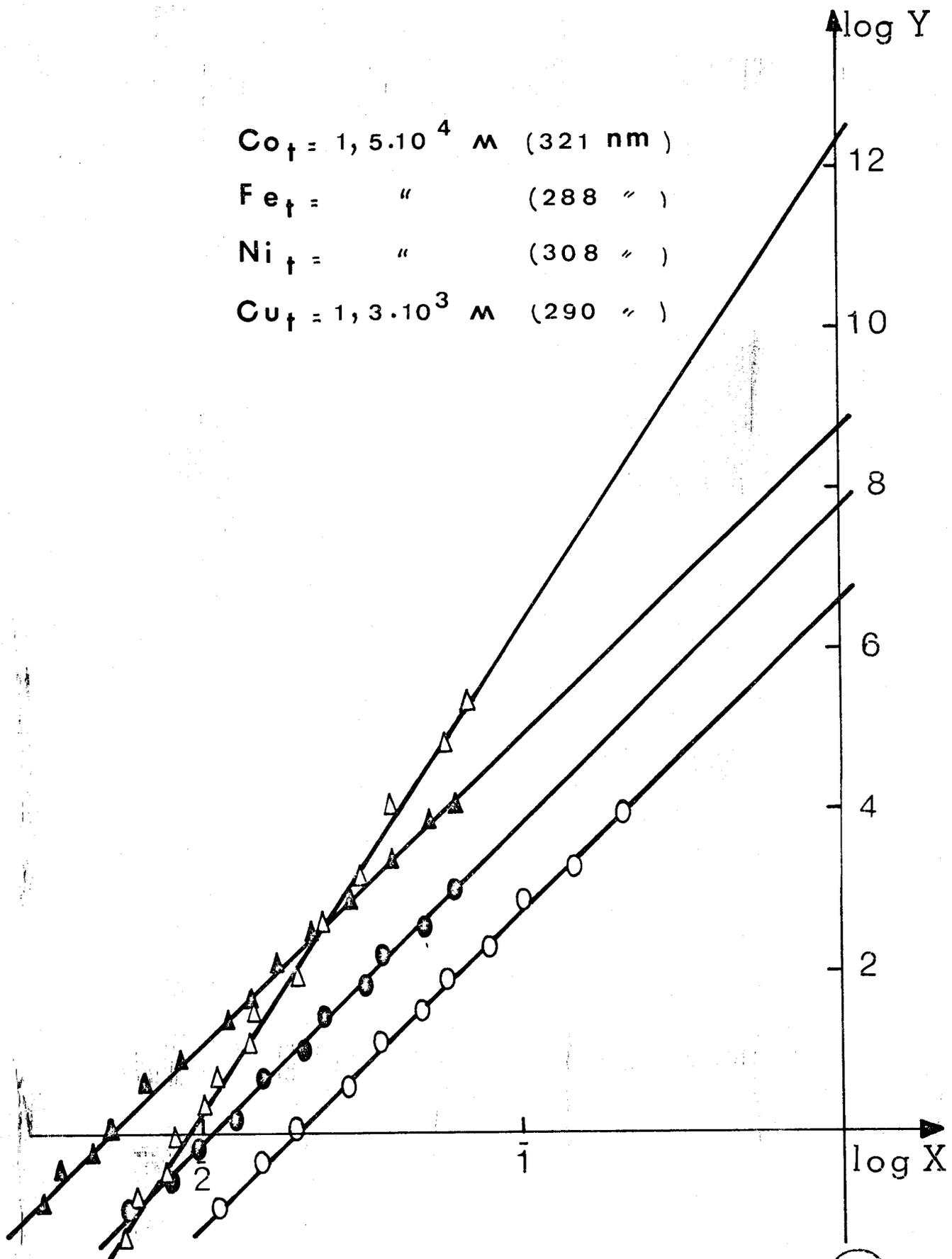


FIGURE 41



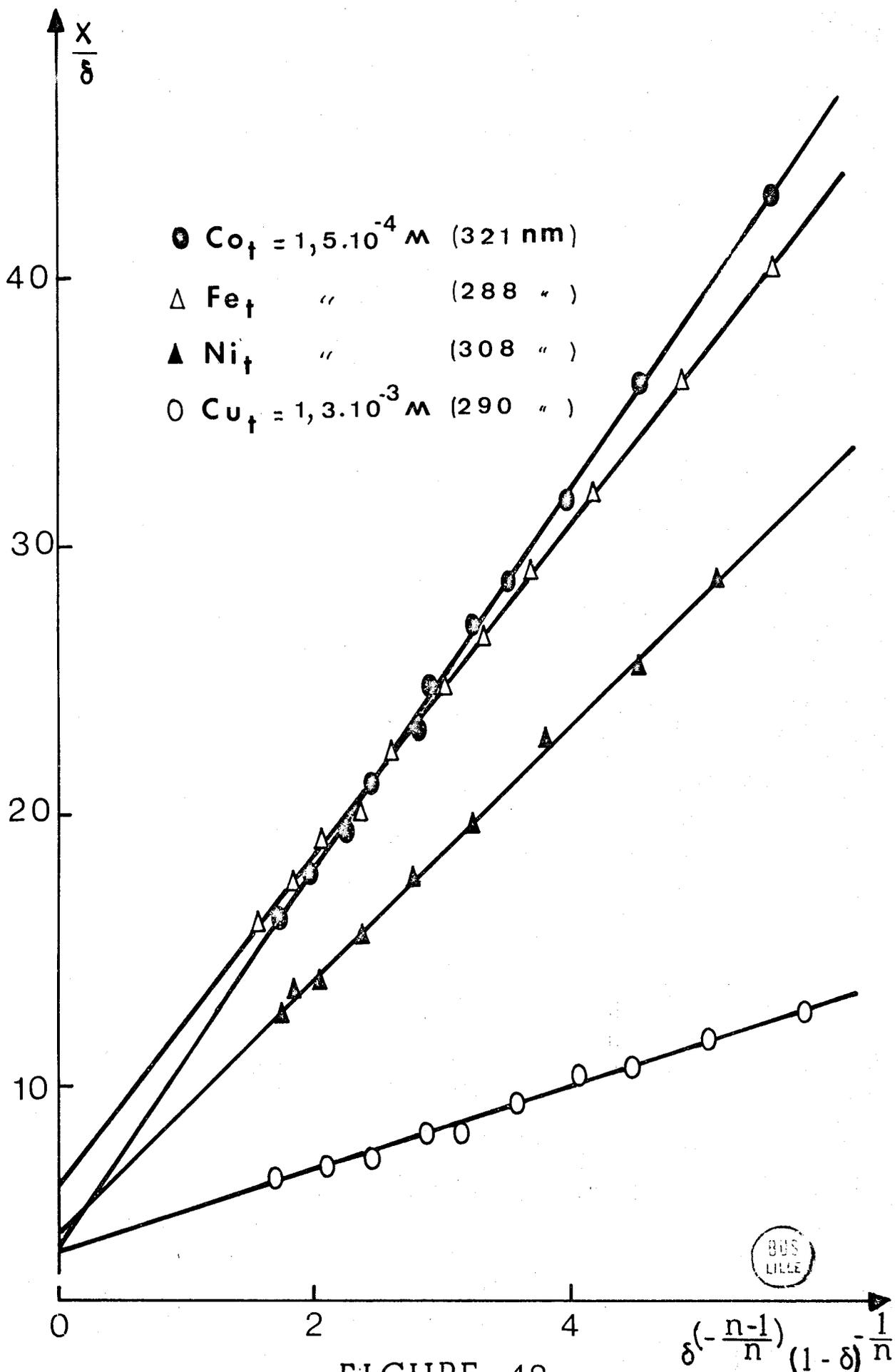


FIGURE 42

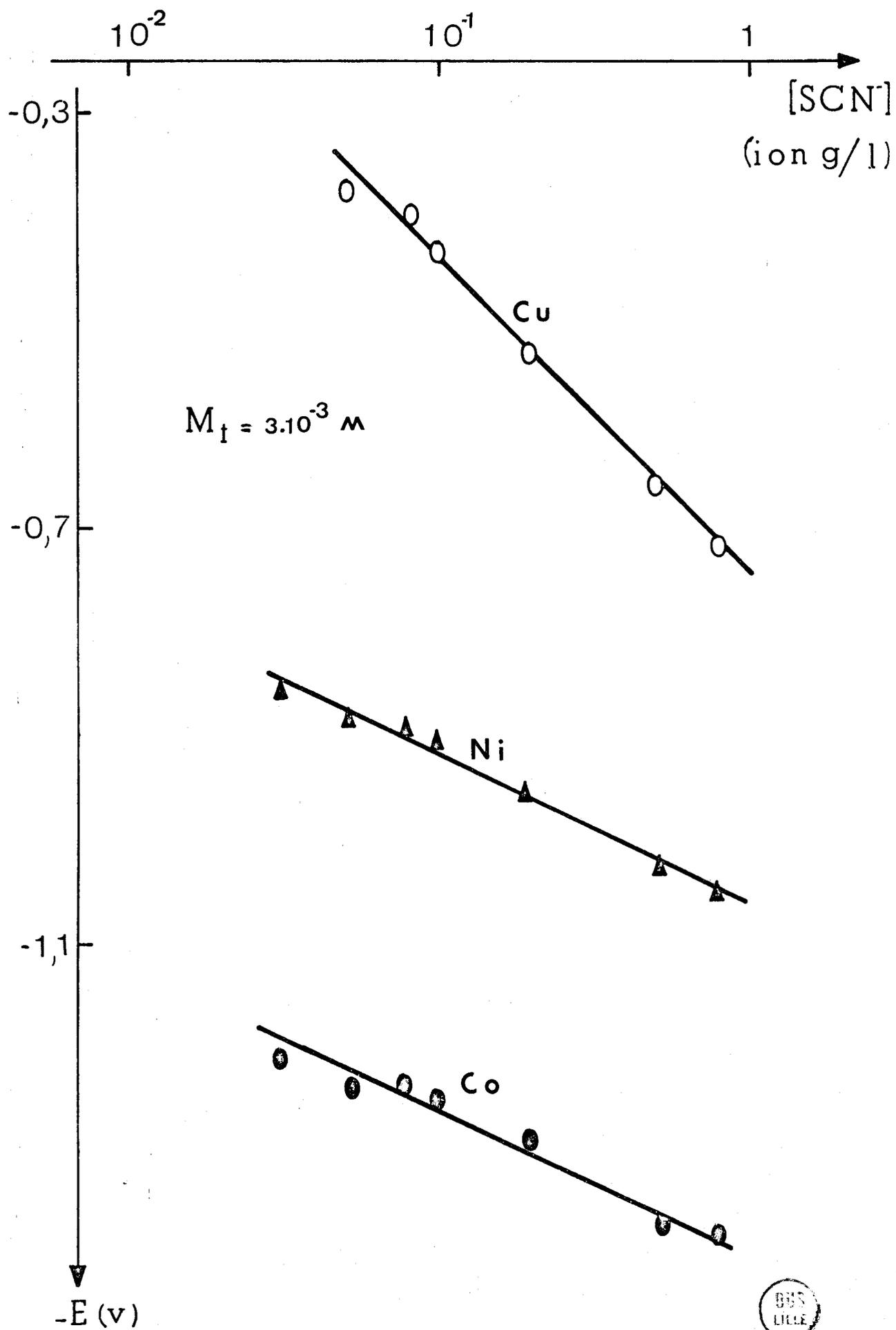


FIGURE 43

$[\text{SCN}^-]$ (iong/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{14}$
$5 \cdot 10^{-2}$	25	- 0,030	5,57
$8 \cdot 10^{-2}$	23,5	- 0,050	5,02
$10^{-1}$	24	- 0,085	5,06
$2 \cdot 10^{-1}$	24,5	- 0,175	4,99
$5 \cdot 10^{-1}$	23,5	- 0,305	5,01
$8 \cdot 10^{-1}$	23	- 0,370	5,03

Tableau XXI

La pente de la droite issue de ces mesures est de  $-0,161\text{V}$ , ce qui correspond à  $n = 4$ . La valeur moyenne de la constante de stabilité est:  $1,05 \pm 0,1 \cdot 10^5 \text{ l}^4/(\text{ion g})^4$ .

Par électrochimie, nous mettons en évidence le même complexe qu'en spectrophotométrie, mais encore une fois, la valeur de la constante est dans le deuxième cas largement inférieure à celle trouvée par la première technique.

Les courbes potentiométriques et conductimétriques confirment le rapport précédemment obtenu. De même que pour les autres cations métalliques, les ions cuivreux ont dans la diméthylsulfone une conductance qui varie linéairement avec leur concentration.

## II - COMPLEXATION DU NICKEL

### 1 - Etude spectrophotométrique

La réaction de  $\text{SCN}^-$  avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$  se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption dont le maximum se trouve à  $308 \text{ nm}$ . Le spectre de la solution prend, vers 12 équivalents, sa forme définitive (Fig. 44); le bain a alors une teinte jaune. L'aspect du spectre et la coloration de la solution sont très semblables à ceux observés pour les ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le thiocyanate de potassium fondu. Quand le perchlorate de nickel est ajouté, nous observons la bande d'absorption à  $308 \text{ nm}$ , mais qui se déforme en présence d'ions métalliques non complexés.

Tracées à 308 nm, les courbes de variations successives (Fig. 45) et continues mettent en évidence la présence d'un complexe de coordination 4. Celui-ci s'avérant mononucléaire, sa formule est  $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$ .

La concentration initiale en  $\text{Ni}^{2+}$  étant de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ion g/l, les figures 41 et 42 contiennent les droites représentatives des équations (II - 12) et (II - 18). Le tableau XXII regroupe les résultats de la méthode de dilution.

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{14}$ $\times 10^{-8}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{14}$ $\times 10^{-8}$
1,3	7	3,66	1,2	9	3,96
"	9	3,78	"	1,1	3,86
"	11	4,06	1,1	7	3,92
"	12	4,26	"	9	4,13
1,2	7	4,02	0,9	7	3,88

Tableau XXII

Ci-dessous se trouvent réunies les différentes valeurs de  $n$  et  $K_{14}$  obtenues par les trois méthodes:

- méthode des logarithmes:  $4,02 \pm 0,05$  et  $3,6 \pm 0,5 \cdot 10^8$
- méthode de la densité:  $3,99 \pm 0,03$  et  $4,2 \pm 0,9 \cdot 10^8$
- méthode de dilution 4 et  $3,9 \pm 0,6 \cdot 10^8$

L'existence du complexe  $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$  dont le maximum d'absorption est à 308 nm, le coefficient d'absorption  $y$  étant de 4990 l/ion g.cm, est prouvée par spectrophotométrie. La constante de stabilité a pour valeur:  $3,9 \pm 0,3 \cdot 10^8 \text{ l}^4/(\text{ion g})^4$ .

## 2 - Etude électrochimique

Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  sont réduits à une électrode à gouttes de mercure avec un  $E_{1/2}$  égal à  $-0,83\text{V}$  et le courant limite de diffusion est sensiblement proportionnel à la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  de la solution. La pente moyenne des

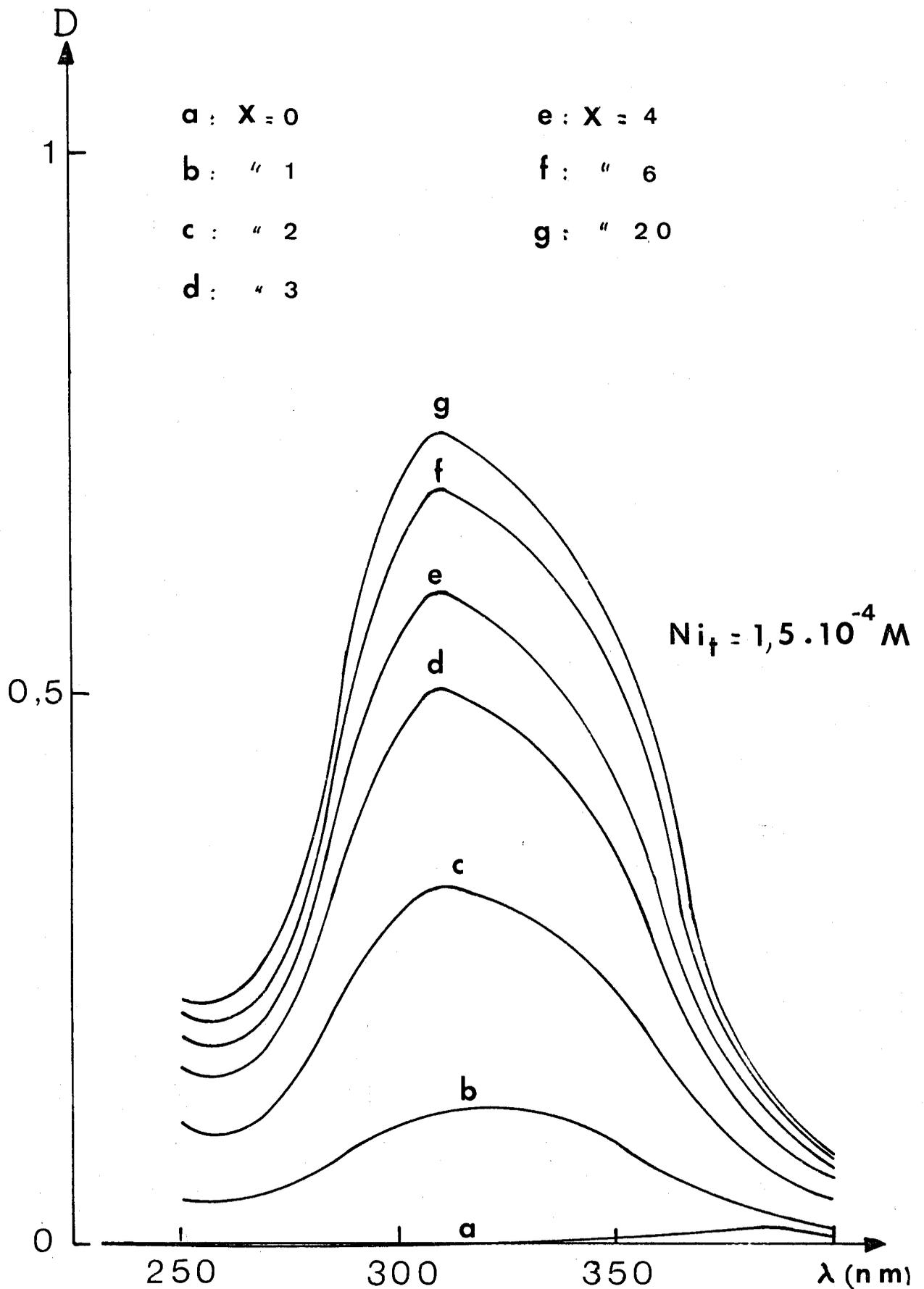


FIGURE 44



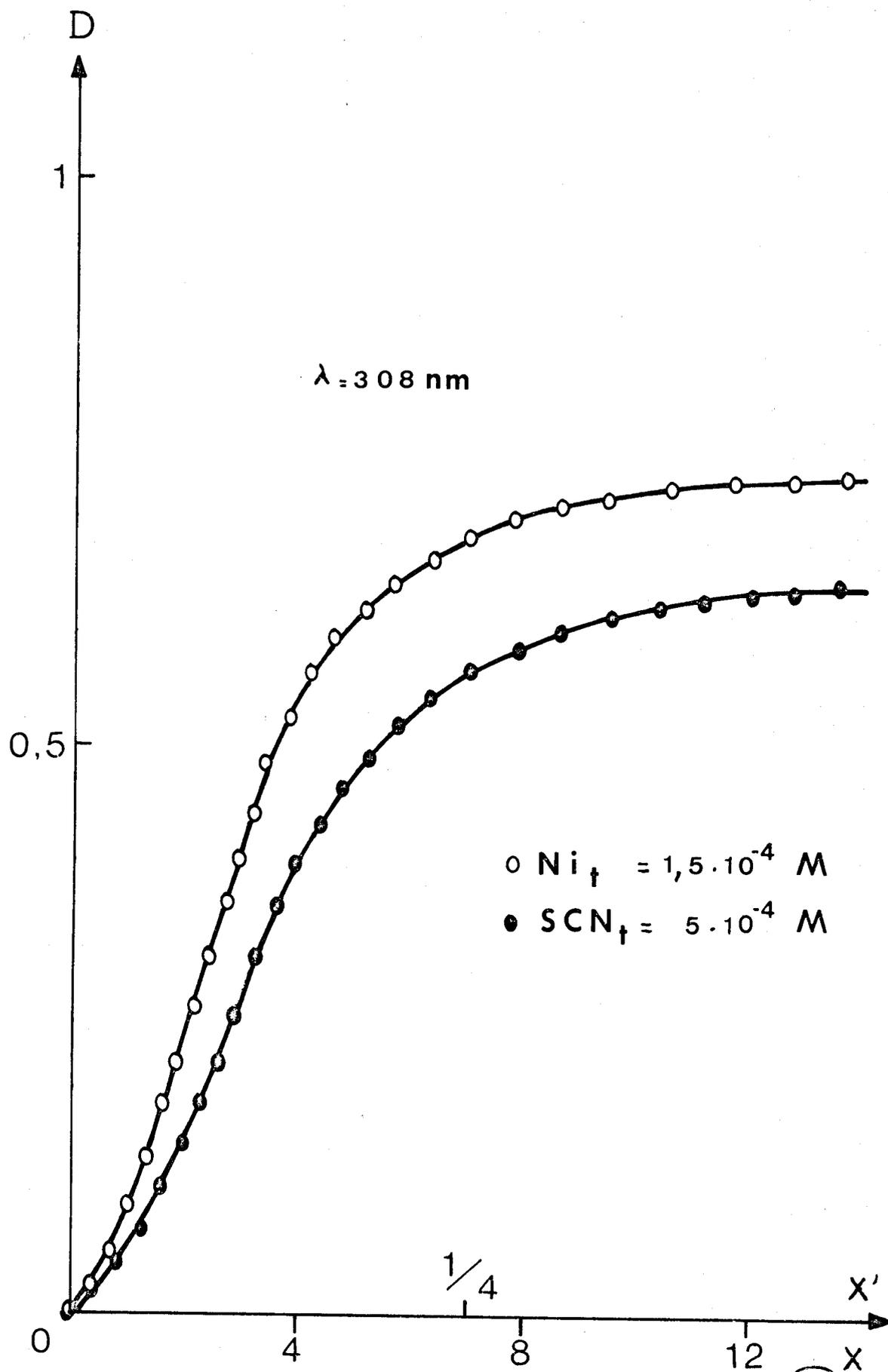


FIGURE 45



droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$  conduit à un échange de 2 électrons pour la réaction électrochimique:



Avec le nickel, l'amalgame ne se forme pas.

La variation du potentiel de demi-vague en présence d'un excès de  $\text{SCN}^-$  est suivie pour une solution à  $3 \cdot 10^{-3}$  ion g/l en  $\text{Ni}^{2+}$ .

$[\text{SCN}^-]$ (iong/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{14}$
$3 \cdot 10^{-2}$	25,5	- 0,050	7,34
$5 \cdot 10^{-2}$	26	- 0,055	6,58
$8 \cdot 10^{-2}$	25	- 0,065	6,01
$10^{-1}$	24,5	- 0,075	5,88
$2 \cdot 10^{-1}$	25,5	- 0,125	5,92
$5 \cdot 10^{-1}$	26	- 0,200	6,20
$8 \cdot 10^{-1}$	25,5	- 0,220	5,89

Tableau XXIII

Les deux premières valeurs de  $\log K_{14}$  ne sont pas en accord parfait avec les autres. La pente de la droite représentative de la figure 43 étant égale à - 0,163V, nous retrouvons bien  $n = 4$ .

Pour les cinq derniers résultats, la valeur moyenne de la constante est de  $9,5 \pm 3 \cdot 10^5$ ; la précision sur  $K_{14}$  ne semble pas dans ce cas excellente. En outre, la différence enregistrée entre les valeurs spectrophotométrique et électrochimique est très importante.

Par potentiométrie, nous mettons en évidence la formation d'un seul complexe; par contre, les courbes conductimétriques possèdent deux cassures correspondant à  $\text{Ni}(\text{SCN})^+$  et  $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2+}$  (Fig. 46). Le fait que le premier complexe n'apparaisse pas en spectrophotométrie peut être dû à ce qu'il n'absorbe absolument pas dans la zone de longueurs d'onde explorée ou à ce que sa

constante de stabilité est beaucoup trop faible pour qu'il puisse être décelé aux concentrations assez faibles auxquelles nous opérons. De toute façon, s'il existe, il ne se forme qu'en très petites quantités, car les méthodes de détermination des constantes de stabilité des complexes qui ne sont valables que dans le cas où il n'y a qu'un seul complexe dans la solution donnent toutes les trois des résultats tout à fait convenables. L'étude des courbes intensité-potentiel ne peut, non plus, donner des indications valables, car les variations du  $E_{1/2}$  dans les zones de concentrations où ce complexe peut se former, sont trop faibles par rapport à la précision des mesures. La grande conductibilité des ions thiocyanate dans la diméthylsulfone fondue par rapport à celle des cations métalliques peut expliquer la mise en évidence de ce complexe par conductimétrie.

### III - COMPLEXATION DU FER

#### 1 - Etude spectrophotométrique

Le spectre d'absorption des ions  $Fe^{2+}$  se modifie sensiblement lors de l'addition de KSCN à une solution de perchlorate de fer. Il apparaît un pic d'absorption avec un maximum à 288 nm et le spectre ne change plus lorsque le rapport molaire atteint 20 équivalents de  $SCN^-$  (Fig. 47). L'allure du pic d'absorption et la teinte finale de la solution -jaune verdâtre- sont très semblables à celles qui sont observées quand les ions ferreux sont en solution dans le thiocyanate de potassium fondu. La formation du pic s'observe également lorsque le complexant se trouve initialement dans la diméthylsulfone, mais le spectre se déforme continuellement avec l'apport des ions  $Fe^{2+}$ .

Les courbes des variations successives (Fig. 48) et continues, tracées à 288 nm, ne mettent en évidence qu'un seul complexe dont la formule exacte est difficilement décelable. Cependant, les méthodes de détermination de constante permettent de lever l'ambiguïté, c'est le complexe  $Fe(SCN)_6^{4-}$ .

Les représentations graphiques des méthodes des logarithmes et de la densité optique normalisée, pour une concentration en ions ferreux de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ion g/l, se trouvent dans les figures 41 et 42. Le tableau XXIV regroupe les résultats de la méthode de dilution.

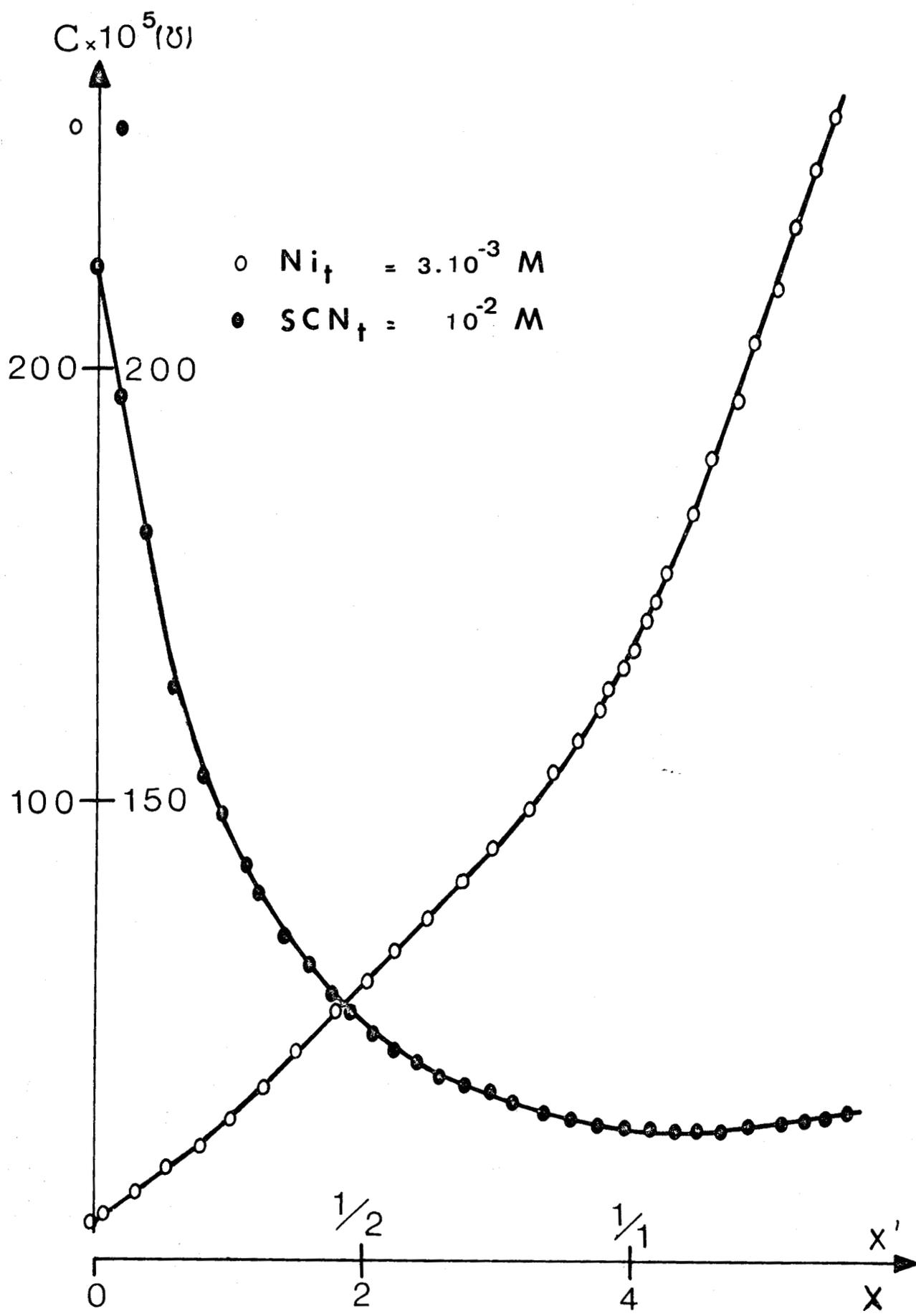


FIGURE 46



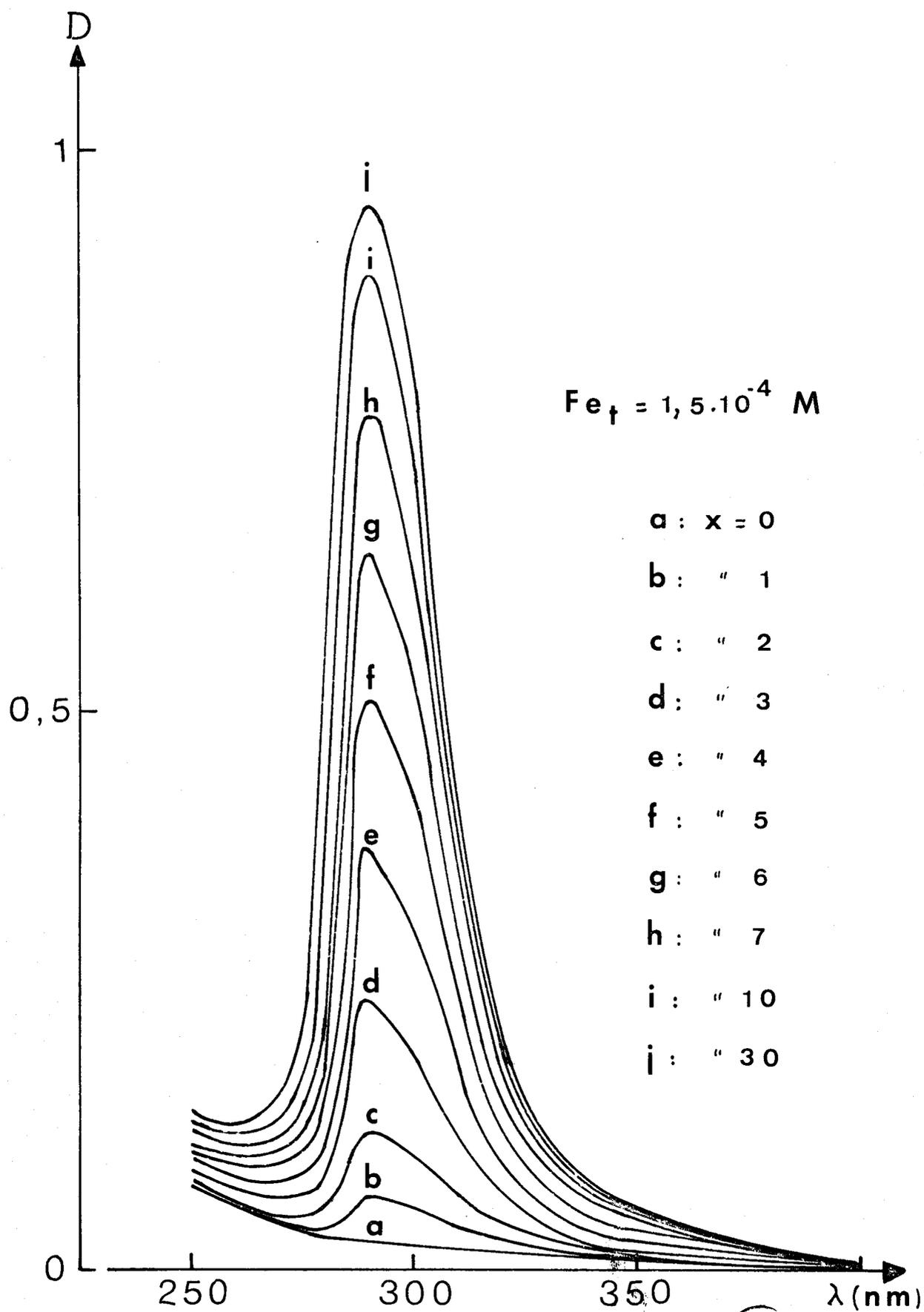


FIGURE 47



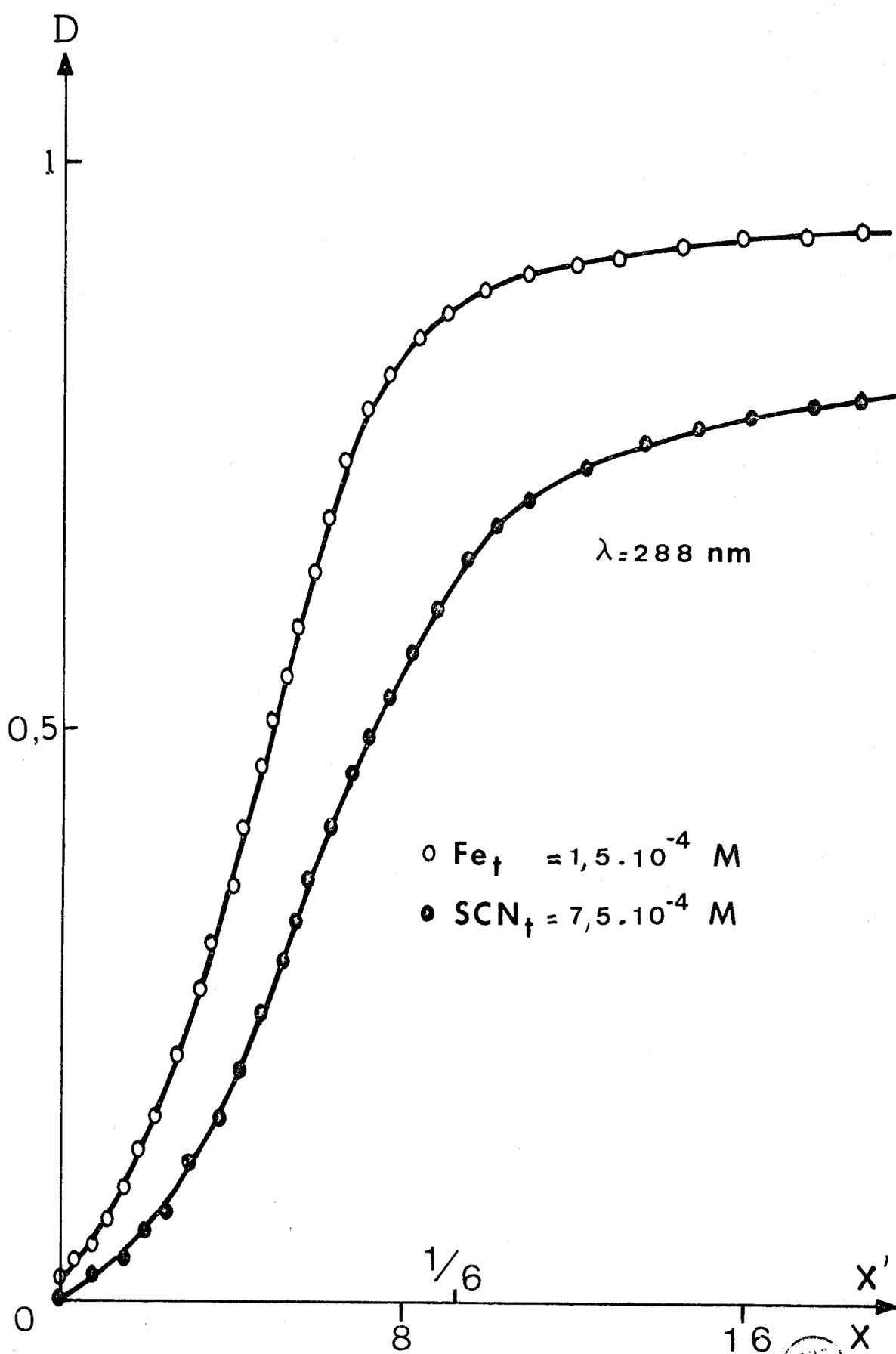


FIGURE 48



$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{16}$ $\times 10^{-12}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{16}$ $\times 10^{-12}$
1,2	5	1,45	1,1	10	2,89
"	7	2,68	1	5	2,44
"	9	2,82	"	7	1,98
"	10	2,04	"	9	3,60
"	11	3,18	0,9	5	2,56
1,1	5	2,27	"	7	2,72
"	7	2,44	0,7	5	2,86
"	9	2,78			

Tableau XXIV

Chaque méthode de détermination fournit une valeur moyenne pour  $n$  et  $K_{16}$  répertoriée ci-dessous:

- méthode des logarithmes:  $6,05 \pm 0,1$  et  $2 \pm 1.10^{12}$
- méthode de la densité:  $6,02 \pm 0,07$  et  $1,3 \pm 0,8.10^{12}$
- méthode de dilution: 6 et  $2,6 \pm 0,7.10^{12}$

Le complexe  $Fe(SCN)_6^{4-}$  a une constante de stabilité de  $2 \pm 0,7.10^{12}$   $l^6/(ion\ g)^6$ ; son maximum d'absorption se situe à 288 nm, longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption est de 6350  $l/ion\ g.cm$ .

## 2 - Etude électrochimique

A une électrode à gouttes de mercure, le potentiel de demi-vague pour la réduction des ions ferreux se trouve à -1,44V. La hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en  $Fe^{2+}$  et la variation de  $E$  en fonction de  $\log[(i_d - i)/i]$  est linéaire. La réaction électrochimique se produit avec échange de 2 électrons:



La trop grande proximité des vagues de réduction du cation métallique et du complexant interdit toute étude polarographique de la complexation.

Par potentiométrie et conductimétrie, nous mettons en évidence la formation de  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$ . La conductance des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution est proportionnelle à leur concentration.

#### IV - COMPLEXATION DU COBALT

##### 1 - Etude spectrophotométrique

L'addition de  $\text{SCN}^-$  à une solution contenant des ions  $\text{Co}^{2+}$  se traduit par la formation d'une bande d'absorption dont le maximum est à 321 nm. Le spectre acquiert son aspect définitif pour 13 équivalents de complexant (Fig. 49). Durant la réaction, la solution passe du rose au bleu. En fin de complexation, la couleur bleu intense et la forme de la bande d'absorption sont similaires à celles observées pour une solution d'ions cobalteux dans  $\text{KSCN}$  fondu. Lors de la réaction inverse, nous notons l'apparition de la même bande que ci-dessus, mais le spectre continue d'évoluer avec la concentration en ions  $\text{Co}^{2+}$  non complexés.

A 321 nm, les courbes du rapport molaire (Fig. 50) et de Job indiquent la présence en solution d'un complexe unique, dont le rapport complexant/métal est voisin de 4. Etant mononucléaire, il a pour formule:  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ .

Les équations (II - 12) et (II - 18) se trouvent représentées graphiquement dans les figures 41 et 42. La méthode de dilution donne 15 valeurs de la constante de stabilité rassemblées dans le tableau suivant:

Tableau XXV

$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{14}$ $10^{-7}$	$C_{0,i}$ (iong/l) $\times 10^4$	$C_{0,j}$ (iong/l) $\times 10^5$	$K_{14}$ $\times 10^{-7}$
1,6	8	8,52	1,4	12	9,36
"	9	8,93	1,2	8	8,89
"	10	7,99	"	9	8,72
"	12	8,26	"	10	9,12
"	14	9,32	1	8	9,06
1,4	8	9,06	"	9	8,93
"	9	8,98	0,9	8	9,21
"	10	9,12			

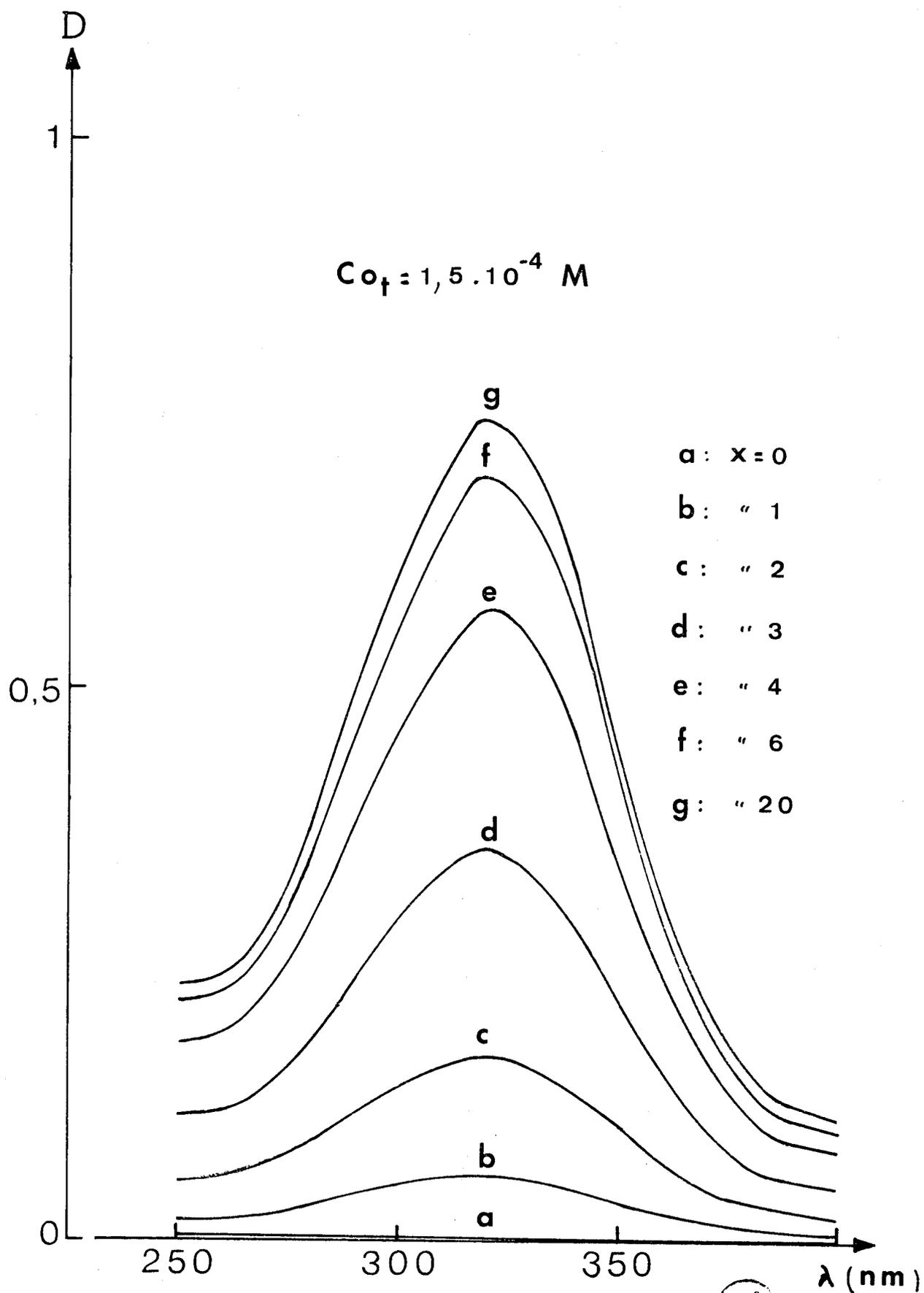


FIGURE 49



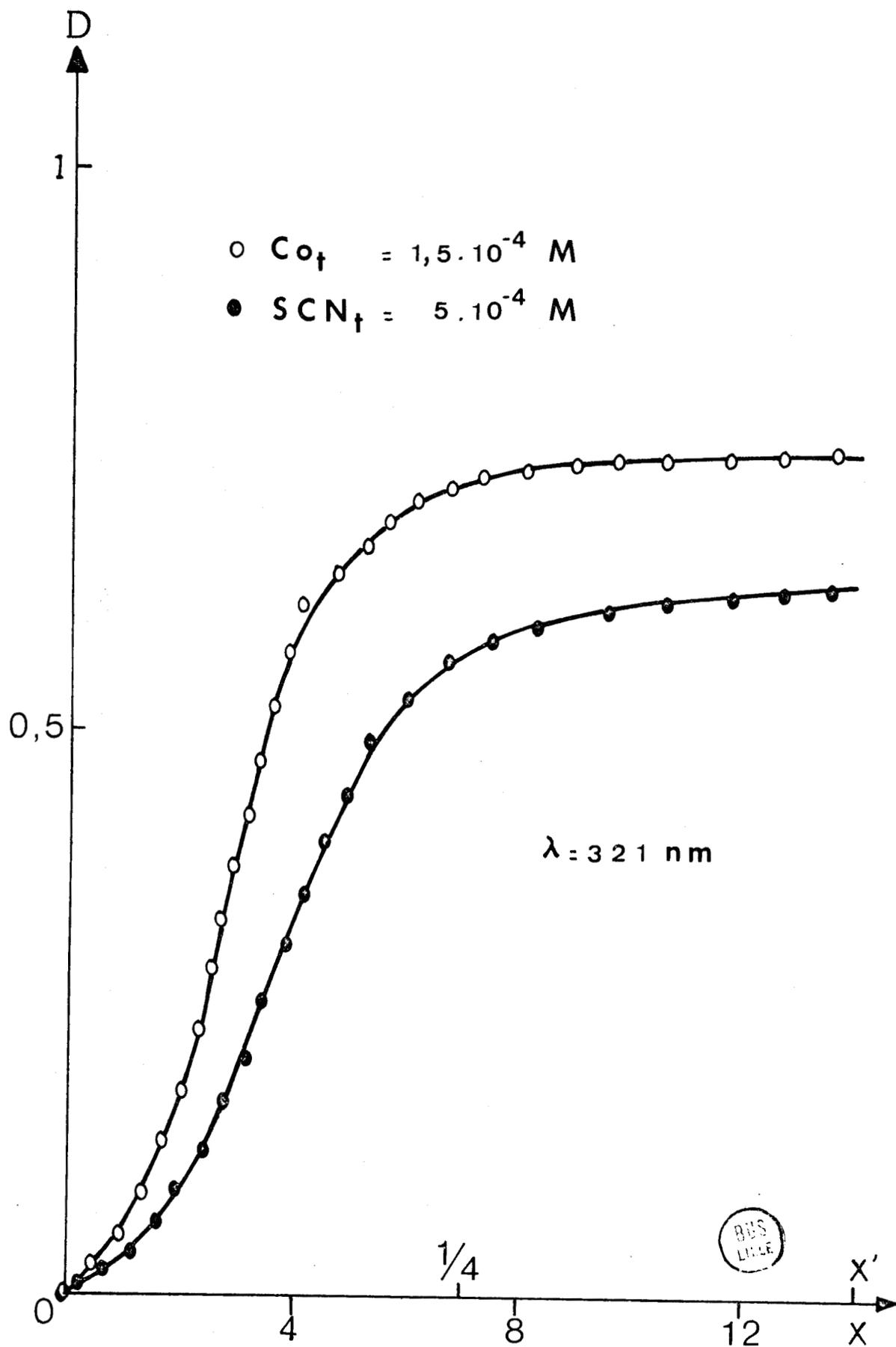


FIGURE 50

Pour  $n$  et  $K_{14}$ , les différents résultats obtenus sont:

- méthode des logarithmes:  $3,99 \pm 0,06$  et  $8,4 \pm 0,8 \cdot 10^7$
- méthode de la densité:  $4,00 \pm 0,05$  et  $8,1 \pm 0,7 \cdot 10^7$
- méthode de dilution: 4 et  $8,9 \pm 0,5 \cdot 10^7$

Le complexe  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  a pour coefficient d'absorption à 321 nm, maximum d'absorption,  $5000 \text{ l/ion g.cm}$ ; sa constante de stabilité est de:  $8,5 \pm 0,4 \cdot 10^7 \text{ l}^4/(\text{ion g})^4$ .

## 2 - Etude électrochimique

Le potentiel de demi-vague lors de la réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  à une électrode à gouttes de mercure, est de  $-1,18\text{V}$ . Le courant limite de diffusion est sensiblement proportionnel à la concentration de la solution en ions cobaltés. L'échange de 2 électrons se déduit de la pente moyenne des droites:  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$ .



Il n'y a pas d'amalgame formé avec le cobalt

Le tableau XXVI regroupe les résultats relatifs à la variation du  $E_{1/2}$  pour une concentration en ions métalliques de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ ion g/l}$ .

$[\text{SCN}^-]$ (iong/l)	$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$\log K_{14}$
$3 \cdot 10^{-2}$	18,5	- 0,030	6,85
$5 \cdot 10^{-2}$	19	- 0,060	6,7
$8 \cdot 10^{-2}$	18	- 0,055	5,77
$10^{-1}$	17,5	- 0,070	5,75
$2 \cdot 10^{-1}$	19	- 0,110	5,55
$5 \cdot 10^{-1}$	18,5	- 0,185	5,82
$8 \cdot 10^{-1}$	18,5	- 0,205	5,53

Tableau XXVI

Les deux premières valeurs de la constante sont très différentes des autres. La droite  $E_{1/2} = f([\text{SCN}^-])$  ayant une pente de  $-0,158\text{V}$  le nombre  $n$  est égal à 4. En ne tenant pas compte des deux premières mesures, la valeur moyenne de la constante devient:  $5 \pm 1,5 \cdot 10^5$ .

Cette fois-ci encore, nous retrouvons par électrochimie le même complexe que par spectrophotométrie, et des écarts sur les valeurs de la constante de stabilité.

Les courbes potentiométriques ne présentent qu'un seul saut de potentiel pour un rapport  $4\text{SCN}^- / 1\text{Co}^{2+}$ . Mais, de même que pour le nickel, les courbes conductimétriques (Fig. 51) possèdent deux cassures correspondant à  $\text{Co}(\text{SCN})^+$  et  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ . Les remarques faites dans ce cas semblent également valables pour celui-ci.

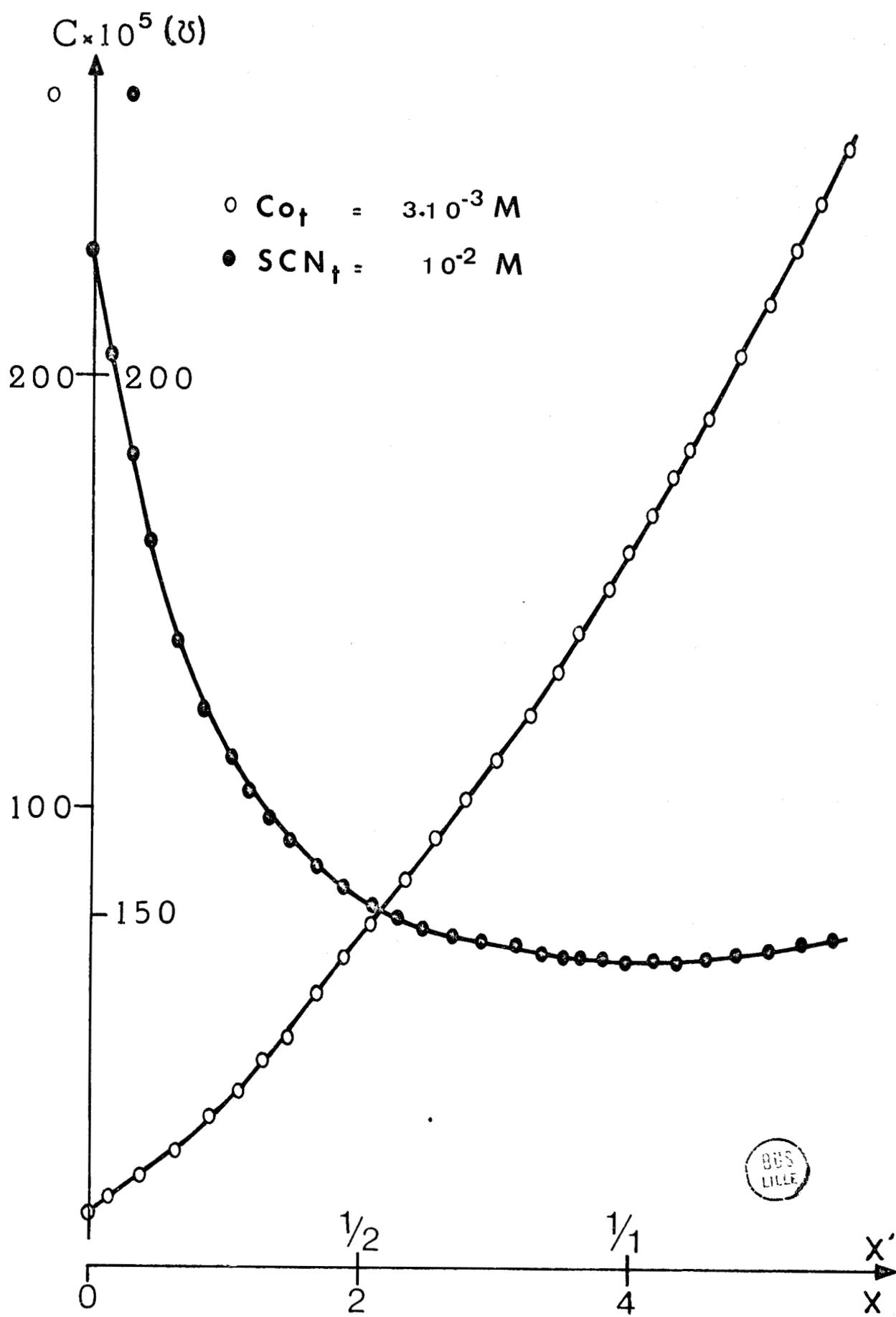


FIGURE 51

RESUME ET CONCLUSIONS

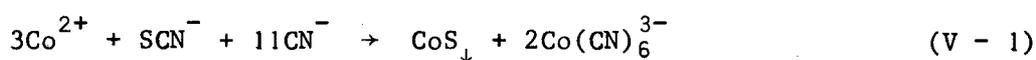
Les résultats obtenus lors de la complexation des ions métalliques dans le thiocyanate de potassium et la diméthylsulfone fondus, montrent que la spectrophotométrie ultra-violette s'applique, moyennant quelques modifications d'appareillage, aussi facilement aux milieux fondus qu'à la solution aqueuse pour étudier systématiquement ces phénomènes. Cette étude utilise les raisonnements issus directement de la chimie analytique classique.

Un des problèmes majeurs de ce travail a été la mise en place du four sur le spectrophotomètre sans nuire aux performances de ce dernier par suite, d'une part de contraintes mécaniques, d'autre part de rayonnements parasites produits par le four. Ce point particulier a nécessité une isolation thermique parfaite du compartiment réservé au four.

Le choix des méthodes de détermination de la formule et des constantes de stabilité des complexes a été dicté par le fait qu'il est impossible d'atteindre les concentrations exactes de toutes les espèces en solution. Elles se limitent aux cas où un seul complexe absorbe dans la zone de longueurs d'onde envisagée. Les techniques électrochimiques, largement employées dans ces solvants, ont servi à confirmer les résultats spectrophotométriques. Elles sont au nombre de trois: polarographie, potentiométrie et conductimétrie (cette dernière ne s'utilisant que pour un milieu fondu très peu conducteur.

Dans le thiocyanate de potassium fondu, les ions  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  ont été complexés successivement par les ions  $\text{CN}^-$  et  $\text{Y}^{4-}$ .

Avec l'ion cyanure, se forment les complexes  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ . Le ferrocyanure s'obtient avec passage intermédiaire par le sel ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  qui n'apparaît pas comme un second complexe. La formation de l'ion hexacyanocobaltate donne lieu à des réactions secondaires mettant en jeu le solvant suivant la réaction:



Un excès d'ions cyanure provoque la dissolution du sulfure cobalteux. Seules les constantes de stabilité des deux premiers complexes peuvent être déterminées; un ordre de grandeur de la constante de stabilité du ferrocyanure est calculé, mais pour le cobalt, il est évident que la précipitation du sulfure interdit toute approche de la constante.

L'ion éthylènediaminetétraacétate forme avec les cations métalliques des complexes dans un rapport égal à un.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus dans KSCN fondu.

Cation	Complexes	log K <sub>ln</sub>	
		spectrophotométrie	électrochimie
Cu <sup>+</sup>	Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7,27 ± 0,07	5,70 ± 0,07 (Hg)
	CuY <sup>3-</sup>	5,96 ± 0,04	3,97 ± 0,03 (Hg)
Ni <sup>2+</sup>	Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,45 ± 0,05	non déterminé
	NiY <sup>2-</sup>	5,77 ± 0,02	non déterminé
Fe <sup>2+</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	~ 22	~ 18 (Hg)
	Fe(Fe(CN) <sub>6</sub> ) <sup>2-</sup>		
	FeY <sup>2-</sup>	5,1 ± 0,1	3,6 ± 0,1 (Hg)
Co <sup>2+</sup>	Co(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	non déterminé	non déterminé
	CoY <sup>2-</sup>	5,35 ± 0,1	3,05 ± 0,1 (Hg)

Tableau XXVII

Dans la diméthylsulfone fondue, les ions Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> ont été complexés par CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> puis par SCN<sup>-</sup>; l'ion Cu<sup>+</sup> ne donnant pas de réaction avec la thiourée, est remplacé par Cu<sup>2+</sup> dans le premier cas, mais il reste utilisé dans la complexation par l'ion thiocyanate.

Avec la thiourée, nous avons mis en évidence  $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{TU})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{TU})_2^{2+}$  et  $\text{Co}(\text{TU})_2^{2+}$ , et déterminé leur constante de stabilité par spectrophotométrie et électrochimie.

L'ion thiocyanate donne avec les cations étudiés les complexes:  $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$ ,  $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$  et  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ ; les constantes de stabilité se déterminent également par les deux techniques, mais le complexe ferreux ne peut être étudié par polarographie, les courbes de réduction du cation métallique et du complexant étant trop proches l'une de l'autre.

Par conductimétrie, seules les formes  $\text{Ni}(\text{SCN})^+$  et  $\text{Co}(\text{SCN})^+$  sont mises en évidence.

Tous les résultats relatifs à ce solvant se retrouvent dans le tableau XXVIII:

Cation	Complexes	log $K_{1n}$	
		spectrophotométrie	électrochimie
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$	$11,38 \pm 0,04$	$10,10 \pm 0,08$ (Pt)
$\text{Cu}^+$	$\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$	$6,80 \pm 0,02$	$5,02 \pm 0,05$ (Hg)
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{TU})_2^{2+}$	$6,15 \pm 0,1$	$5,85 \pm 0,15$ (Pt)
	$\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$	$8,59 \pm 0,04$	$5,95 \pm 0,2$ (Hg)
	$\text{Ni}(\text{SCN})^+$	non mis en évidence	conductimétrie
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{TU})_2^{2+}$	$5,88 \pm 0,03$	$5,5 \pm 0,15$ (Pt)
	$\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$	$12,3 \pm 0,2$	non déterminé
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}(\text{TU})_2^{2+}$	$6,94 \pm 0,04$	$5,98 \pm 0,03$ (Pt)
	$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$7,93 \pm 0,03$	$5,7 \pm 0,15$ (Hg)
	$\text{Co}(\text{SCN})^+$	non mis en évidence	conductimétrie

Tanleau XXVIII

L'observation de ces résultats permet de faire les remarques suivantes:

1) Les complexes présents dans les solvants fondus existent en solution aqueuse pour la plupart. Seuls  $\text{CuY}^{3-}$  et  $\text{Fe}(\text{TU})_2^{2+}$  ne sont pas mentionnés dans la littérature (34, 35); il faut toutefois noter que le complexe  $\text{CuY}^-$  se forme dans l'eau, mais que les ions cuivriques oxydent le thiocyanate de potassium fondu dans lequel ne se rencontre que le degré d'oxydation 1 pour le cuivre.

2) Le nombre des espèces présentes en solution aqueuse est plus élevé qu'en milieu fondu, notamment en ce qui concerne les complexes cyanure et thiocyanate. Ceci peut s'expliquer, pour les complexes cyanure par le fait que  $\text{KSCN}$  solvate fortement les cations métalliques.

3) L'ordre de stabilité des complexes en milieu fondu et dans l'eau est le même en ce qui concerne le cyanure, l'EDTA et la thiourée. Dans le cas du thiocyanate, le manque de données en littérature ne permet pas d'effectuer la comparaison.

4) L'ordre de grandeur des constantes de stabilité dans le thiocyanate de potassium fondu est nettement inférieur à celui de la solution aqueuse, ce qui est dû à la fois au phénomène de complexation par le solvant des cations métalliques et à l'élévation de la température. Au contraire dans la diméthylsulfone fondue, la stabilité des complexes formés semblent bien supérieure à celle qui existe dans l'eau, surtout pour les complexes thiocyanate; cependant, c'est le contraire qui se produit pour  $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$ .

5) Les écarts enregistrés entre les valeurs des constantes de stabilité obtenues par spectrophotométrie et par électrochimie, sont toujours dans le même sens (valeurs spectrophotométriques plus fortes). BECK (36) fait la même constatation en solution aqueuse et en attribue la cause à la fois à la meilleure adaptation de la spectrophotométrie à la détermination des constantes et à une certaine irréversibilité des réactions électrochimiques (confirmée dans notre étude par la valeur, toujours plus forte que la théorique, de la pente des droites  $E = f(\log[(i_d - i)/i])$ ). En outre, les écarts sont plus importants avec une électrode à gouttes de mercure qu'avec une électrode de platine tournante.

La comparaison des spectres des cations métalliques dans le thiocyanate de potassium fondu et ceux des complexes thiocyanate de ces mêmes ions dans la diméthylsulfone fondue, permet d'affirmer que ce sont les mêmes composés qui existent dans les deux solvants. Les légers écarts entre les maxima (déplacés vers les longueurs d'onde inférieures dans le deuxième cas) et les coefficients d'absorption (plus faibles dans le premier cas) sont dûs à la différence de température entre les deux bains (37).

L'existence de pics et de bandes d'absorption pour certains complexes métalliques avec des coefficients d'absorption importants permet d'envisager une chimie analytique de dosages spectrophotométriques de métaux dans les sels fondus.



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D.M. GRUEN; Nature, 178, 1181 (1956)
- 2 - B.R. SUNDHEIM et J. GREENBERG; Rev. Sci. Instr. 27, 703 (1956)
- 3 - G. METZGER; Rapport C.E.A. N° R 2566 (1964)
- 4 - A. ELUARD et B. TREMILLON; J. Electroanal. Chem. 13, 208 (1967)
- 5 - C.R. BOSTON et G.P. SMITH; J. Phys. Chem. 62, 409 (1958)
- 6 - J.P. YOUNG et J.C. WHITE; Anal. Chem. 31, 1892 (1959)
- 7 - H. LUX et NIEDERMAIER; Z. Anorg. Chem. 285, 248 (1956)
- 8 - G. DELARUE; Rapport C.E.A. N° 1847 (1961)
- 9 - K. MOMOKI, J. SEKINO, H. SATO et N. YAMAGUCHI; Anal. Chem. 41, 1286 (1969)
- 10 - J. CANONNE, G. NOWOGROCKI et G. TRIDOT; C.R. Acad. Sci. 270, 934 (1970)
- 11 - G. CHARLOT et R. GAUGUIN; Les méthodes d'analyse des réactions en solution  
Masson Paris (1951)
- 12 - J.J. LINGANE; Chem. Rev. 29, 1 (1941)
- 13 - I.U. DELIMARSKII et B.F. MARKOV; Electrochemistry of fused salts (traduction)  
The Sigma Press Publishers New-York (1961)
- 14 - E. KORDES, W. BERGMANN et W. VOGEL; Z. Elektrochem. 55, 600 (1951)
- 15 - R.A. BAILEY et A. STEGER; J. Chromatog. 11, 122 (1963)
- 16 - E. RHODES et A.R. UBBELOHDE; Proc. Roy. Soc. 251, 156 (1959)
- 17 - G. HARRINGTON et B.R. SUNDHEIM; Ann. New-York Acad. Sci. 79, 950 (1960)
- 18 - H.C. EGGHART; J. Phys. Chem. 73, 4014 (1969)
- 19 - J. HENNION, J. NICOLE et G. TRIDOT; C.R. Acad. Sci. 267, 831 (1968)
- 20 - R. PELLERIAUX, J. HENNION, J. NICOLE et G. TRIDOT; C.R. Acad. Sci.  
269, 1290 (1969)
- 21 - J. HENNION, J. NICOLE et G. TRIDOT; Analisis, 1, 48 (1972)
- 22 - E. PATERNO et A. MUZZUCHELLI; Gazz. Chim. Ital. 38, 137 (1908)
- 23 - H. LUX et H. ANSLIGER; Chem. Ber. 94, 1161 (1961)
- 24 - Y. DOUCET, R. BAILLEUX et A. LACROIX; C.R. Acad. Sci. 259, 1403 (1964)
- 25 - R.E. PANZER et J. SCHAER; J. Electrochem. Soc. 111, 796 (1964)
- 26 - C.H. LIU, L. NEWMAN et J.C. HASSON; Inorg. Chem. 7, 1868 (1968)
- 27 - C.H. LIU, J.C. HASSON et G.P. SMITH; Inorg. Chem. 7, 2244 (1968)
- 28 - T.R. GRIFFITHS; Chem. Commun. 23, 1222 (1967)
- 29 - T.R. GRIFFITHS et R.V. SCARROW; Trans Faraday Soc. 65, 2567 (1969)
- 30 - C. AUERBACH et D.K. Mc GUIRE; J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2659 (1966)

- 31 - B. BRY et B. TREMILLON; J. Electroanal. Chem. 30, 457 (1971)
- 32 - H. LUMBROSO et R. PASSERINI; Bull. Soc. Chim. Fr. 10, 1179 (1955)
- 33 - G.P. SMITH, C.H. LIU et T.R. GRIFFITHS; J. Am. Chem. Soc. 86, 4796 (1964)
- 34 - L.G. SILLEN et A.E. MARTELL; Stability Constants of metal-ion complexes  
Special publication n° 17. The chemical society London (1964)
- 35 - L.G. SILLEN et A.E. MARTELL; Stability Constants of metal-ion complexes  
Supplement n°1 to special publication n°17. The chemical society  
London (1971)
- 36 - M.T. BECK; Chemistry of complex equilibria, Van Nostrand Reinhold Company  
London (1970)
- 37 - J.R. MORREY; J. Phys. Chem. 66, 2169 (1962)

