

50376
1979
56

N° ordre : 237

50376
1979
56

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Thèse présentée par

MICHEL RAOUL

Ingénieur I.C.A.M.

Pour obtenir le diplôme de :

DOCTEUR - INGENIEUR

ETUDES ELECTROCHIMIQUES
DU CUIVRE(I) ET DE L'ARGENT(I)
EN VUE DE L'ELECTROAFFINAGE DU CUIVRE



M. HEUBEL, Président
M. DEMORTIER, Rapporteur
M. NICOLE, Examineurs
M. BLANQUET,

Lille, le 25 Septembre 1979

A la mémoire de ma Mère

A mon Père

Le travail a été réalisé au laboratoire des surfaces et interfaces de Lille (CNRS LA 253), dirigé par Monsieur le Professeur Gérard Lepoutre. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie particulièrement Monsieur Antoine Demortier, chargé de recherche du C.N.R.S. et Monsieur Gérard Billaud, ingénieur C.N.R.S., qui m'ont suivi sur ce sujet et dont les conseils m'ont permis de mener à bien cette étude.

Ce travail a été grandement facilité par l'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent au laboratoire ; que tous mes collègues reçoivent l'assurance de ma sincère amitié.

J'exprime mes remerciements à Mademoiselle Mady Lemaire, à qui je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

L'étude qui suit à été réalisée en étroite collaboration avec S. Lourdudoss (Master of Sciences). En raison d'une forte intéraction de nos travaux et d'un désir de clarté scientifique, il nous a paru préférable de rédiger en commun ce mémoire, présenté une première fois en Juillet 1979 à l'Institut Catholique de Lille par S. Lourdudoss pour l'obtention du titre de docteur de l'Université Catholique de Lille.

Nous pouvons répartir grossièrement ce travail : la potentiométrie et l'étude des diagrammes de phases ont davantage retenu l'attention de S. Lourdudoss ; la voltampérométrie et l'étude des courbes Intensité-potentiel ont été ma préoccupation principale.

P L A N

INTRODUCTION

page 1

I PARTIE : ETUDE DES COMPLEXES DE L'ARGENT (I)

ET DU CUIVRE (I)

1 - 0 - Introduction	4
1 - 1 - Potentiométrie	7
1-1-1- Equation fondamentale	7
1-1-2- Détermination de q dans le complexe $Mq X p^{(p-q)-}$ et résultats	8
1-1-3- Détermination de p dans le complexe $Mq X p^{(p-q)-}$ et résultats - méthode des ajouts d'eau - méthode des changements de solutions	10
1-1-4- Expérimentation	12
- préparation des solutions	
- préparation des électrodes	
- appareillage	
- remarques expérimentales	
1 - 2 - Voltampérométrie	14
1-2-1- Equation fondamentale	14
1-2-2- Détermination de q dans le complexe $Mq X p^{(p-q)-}$ et résultats	15
1-2-3- Détermination de p dans le complexe $Mq X p^{(p-q)-}$	17

1-2-4- Partie expérimentale	page	22
- Choix de la méthode expérimentale		
- Exploitation des courbes Intensité-Potentiel		
- Appareillage		
- Validité de la méthode voltampérométrique		
 1 - 3 - Discussion		26
1-3-1- Justification des hypothèses		26
1-3-2- Comparaison avec les résultats antérieurs		33
 1 - 4 - Séparation électrolytique des métaux		37
1-4-1- Rappels théoriques		37
1-4-2- Raffinage du cuivre par une solution de sulfate acide		40
1-4-3- Electrodéposition et électroraffinage du cuivre à partir de solutions de cuivre monovalent (Bibliographie)		42
- Chlorure de cuivre		
- Solution ammoniacale de cuivre		
- Iodure de cuivre		
- Thiocyanate de cuivre		
- Solution de thiosulfate		
- Conclusion bibliographique		
1-4-4- Application des données thermodynamiques à la séparation électrolytique du cuivre et de l'argent		46
1-4-5- Stabilité des bains à l'air		46
1-4-6- Conclusion		53

II PARTIE : ANNEXES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES	page
2 - 1 - Etude des courbes Intensité - Potentiel	55
2-1-0- Introduction	55
2-1-1- Courbes Intensité - Potentiel d'un système simple	56
2-1-2- Comparaison avec les courbes expérimentales	61
2-1-3- Essai d'interprétation	61
2-1-4- Justification de la méthode de détermination de E_{eq}	67
2 - 2 - Diagramme de phases du système KI - CuI - H ₂ O	73
2-2-0- Introduction	73
2-2-1- Rappels sur les diagrammes ternaires	73
2-2-2- Méthode analytique	74
- Principe	
- Détermination de la composition des solutions saturées	
- Résultats	
2-2-3- Méthode potentiométrique	78
- Solutions saturées en CuI	
- Solutions saturées en KI	
- Résultats	
2-2-4- Conclusion	85
III PARTIE : CONCLUSION	86
ANNEXES - COURBES	87
ANNEXES - TABLEAUX	117
BIBLIOGRAPHIE	123

LISTE DES TABLEAUX

N° 1 - Détermination de q dans le complexe $Cu_q I_p^{(p-q)-}$ par potentiométrie	page 9
2 - Détermination de p dans le complexe $M_q X_p^{(p-q)-}$ par potentiométrie	9
3 - Détermination de p dans le complexe $Ag_q X_p^{(p-q)-}$ par voltampérométrie	20
4 - Détermination de p dans le complexe $Cu_q X_p^{(p-q)-}$ par voltampérométrie	21
5 - Justification des hypothèses par les mesures potentiométriques	29
6 - Justification des hypothèses par les mesures voltampérométriques	30
7 - Constantes de stabilité apparentes obtenues par les mesures potentiométriques	34
8 - Constantes de stabilité apparentes obtenues par les mesures voltampérométriques	34
9 - Comparaison de la stabilité des complexes de cuivre (I) et d'argent (I) suivant les ligands	35
10 - Teneurs théoriques d'argent dans la cathode obtenues par électrolyse de solutions complexantes de titre 1.0M	50
11 - Pentes expérimentales obtenues par la transformée lagarithmique	64
12 - Détermination du diagramme de phases $CuI - KI - H_2O$ par la méthode analytique	76

13 - Détermination du diagramme de phases CuI - KI - H ₂ O par la méthode potentiométrique	84
--	----

(Bibliographie en annexe) -

Constantes de stabilité des complexes d'argent	117
--	-----

Constantes de stabilité des complexes de Cuivre (I)	120
---	-----

LISTE DES FIGURES

N° 1 - Cellule d'électrolyse	page 1
2 - Courbes I - E expérimentale et théorique	16
3 - Détermination de q dans le complexe $Ag_q I_p^{(p-q)-}$ par voltampérométrie	18
4 - Cycle "dépôt-destruction" du film métallique	23
5 - Potentiels cathodique (E_c) et anodique (E_a) pour une densité de courant $j = I_c = I_a$	38
6 - Potentiels standards des métaux par rapport au cuivre divalent en milieu sulfate	41
7 - Variation des potentiels du cuivre et de l'argent par rapport aux solutions de leur sel complexé par le bromure	47
8 - Variation des potentiels du cuivre et de l'argent par rapport aux solutions de leur sel complexé par l'iode	48
9 - Variation des potentiels du cuivre et de l'argent par rapport aux solutions de leur sel complexé par le thiocyanate	49
10 - Courbes I - E théoriques et normalisées : influence de la valeur du rapport I_{lim}/I_0 sur leur allure	59
11 - Transformées logarithmiques des courbes I - E de la figure 10	60
12 - Comparaison des courbes expérimentale et théorique (système Cu Br)	62
13 - Variation de l'étendue de la zone de blocage de l'électrode	65

N°14 - Courbes théoriques avec inflexion	page 66
15 - Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur l'allure de la courbe I - E au voisinage de l'inflexion	68
16 - Influence de la vitesse de balayage sur l'allure de l'inflexion	69
17 - Transformée logarithmique des courbes 1 et 4 de la figure 14	71
18 - Transformée logarithmique d'une courbe expérimentale	72
19 - Détermination du diagramme de phases CuI- KI - H ₂ O par la méthode analytique	75
20 - Diagramme de phases du système CuI - KI - H ₂ O (à 20° C)	77
21 - Détermination du diagramme de phases du système CuI - KI - H ₂ O par potentiométrie - parcours exécuté pour la dissolution du CuI solide	79
22 - Variation de potentiel correspondante à l'expérimentation décrite figure 21	80
23 - Détermination du diagramme de phases du système CuI- KI - H ₂ O par potentiométrie - parcours exécuté par la dissolution du KI solide	82
24 - Variation de potentiel correspondante à l'expérimentation décrite figure 23	83
25 - Détermination de q dans le complexe $Cu_q I_p^{(p-q)-}$ par potentiométrie	87
26 - Détermination du complexe iodo-cuivreux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)	88

N°27 - Détermination du complexe iodo-cuivreux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)	89
28 - Détermination des complexes bromo-cuivreux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)	90
29 - Détermination du complexe bromo-cuivreux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)	91
30 - Détermination du complexe bromo-argenteux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)	92
31 - Détermination du complexe bromo-argenteux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)	93
32 - Détermination du complexe iodo-argenteux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)	94
33 - Détermination des complexes iodo-argenteux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)	95
34 - Détermination du complexe iodo-cuivreux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	96
35 - Détermination du complexe iodo-cuivreux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)	97
36 - Détermination des complexes bromo-cuivreux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	98
37 - Détermination du complexe bromo-cuivreux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)	99
38 - Détermination du complexe thiocyanato-cuivreux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	100

N°39 - Détermination du complexe thiocyanato-cuivreux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)	page 101
40 - Détermination des complexes iodo-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	102
41 - Détermination des complexes iodo-argenteux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)	103
42 - Détermination du complexe bromo-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	104
43 - Détermination du complexe bromo-argenteux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)	105
44 - Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul) - utilisation du thiocyanate de potassium	106
45 - Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par voltampérométrie (ancienne hypothèse) - utilisation du thiocyanate de potassium	107
46 - Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul) - utilisation du thiocyanate de sodium	108
47 - Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul) - utilisation du thiocyanate de sodium	109
48 - Détermination du complexe sulfito-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	110
49 - Détermination du complexe amino-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	111

N°50 - Détermination du complexe sulfito-cuivreur par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)	page 112
51 - Famille de courbes I - E du système $\text{CuI} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	113
52 - Comparaison des courbes expérimentale et théorique (système $\text{Cu} - \text{SCN}$)	114
53 - Comparaison des courbes expérimentale et théorique (système $\text{Ag} - \text{Br}$)	115
54 - Comparaison des courbes expérimentale et théorique (système $\text{Ag} - \text{SCN}$)	116

INTRODUCTION

Le cuivre est un élément peu répandu dans la nature (1) et connu depuis la préhistoire ; recueilli à l'état natif, sa métallurgie est fort simple. Les civilisations très anciennes l'employèrent à la fabrication de nombreux objets. Très tôt, l'homme eut l'idée de l'allier à l'étain pour en faire le bronze, métal dur et résistant, plus adéquat à la fabrication d'outils.

Jusqu'au siècle dernier, le cuivre à usage mécanique, métallurgique ou décoratif ne nécessitait pas une pureté extrême. Les méthodes de raffinage, de nature chimique, dépendaient de l'origine et de la composition du minerai. La découverte de l'électricité et surtout, plus tard, la création des réseaux de distribution donnèrent au cuivre une nouvelle et importante application. Très bon conducteur à l'état pur (2), ses caractéristiques mécaniques et électriques sont très affectées par la présence d'impuretés. L'affinage chimique devenu insuffisant fut, à partir de cette époque, suivi d'un affinage électrochimique.

Très simple dans son principe, le raffinage électrochimique se schématise de la façon suivante.

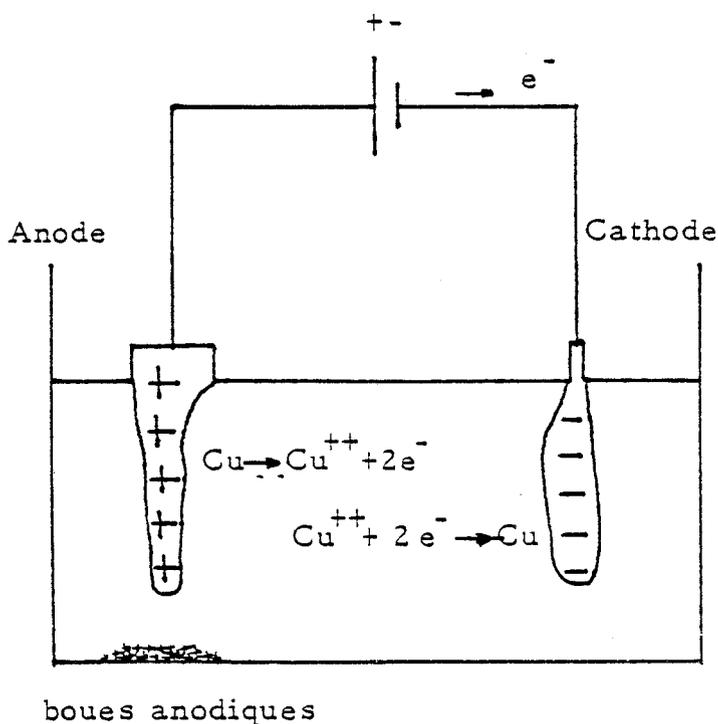


figure 1 : Cellule d'électrolyse

Dans une cuve, contenant une solution acidulée de sulfate de cuivre, plongent deux électrodes de cuivre entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée à l'aide d'un générateur. Celui-ci "pompe" les électrons d'une des électrodes, alors chargée positivement et appelée anode, pour les transférer à l'autre électrode, alors chargée négativement appelée cathode. Les ions Cu^{++} , en solution, attirés par la cathode viendront en son contact prendre chacun deux électrons et formeront un dépôt métallique. L'anode cèdera à l'électrolyte les ions Cu^{++} qui libèrent les électrons que le générateur transfère à la cathode. Ainsi il y a un double transfert : les électrons par le circuit extérieur et les ions Cu^{++} par l'électrolyte ; le résultat global est le déplacement de métal d'une électrode à l'autre. Seul le cuivre dans ce bain effectue ce passage ; les autres métaux présents dans l'anode se solubilisent sans se déposer à la cathode ou plus simplement tombent au fond de la cuve à l'état de boue métallique. (Nous reviendrons sur ce point dans un de nos chapitres).

A l'origine de l'électroraffinage, seuls les bains de cuivre divalent étaient utilisés. Parmi les nombreux bains décrits en détail par Safranek (3), seuls les bains de fluoborate et surtout de sulfate sont très largement usités de nos jours.

Plusieurs tentatives d'électroraffinage à l'aide de solutions de cuivre monovalent ont eu lieu surtout dans l'entre deux guerres (4-8). Le transfert d'un atome de cuivre ne nécessite plus qu'un seul électron et l'intérêt devient évident quand on sait qu'actuellement la dépense d'énergie électrique occasionnée dans cette phase représente 40 % du coût de revient total. Les sels de cuivre monovalent sont moins maniables que les sels divalents. Insolubles dans l'eau, il est possible par complexation d'atteindre les concentrations requises pour l'électroraffinage ou l'électrodéposition. La littérature relative à ces tentatives révèle que la principale cause d'échec est la difficulté de séparer l'argent du cuivre anodique. Le métal précieux séparé facilement par l'électrolyse d'un bain de cuivre divalent est récupéré dans les boues anodiques (400 à 500 kg par tonne de boues).

Une partie appréciable de la production mondiale d'argent provient d'ailleurs de l'affinage du cuivre. Il est par conséquent impératif que l'électroraffinage par une solution de cuivre monovalent permette la récupération des métaux précieux qui par leur seule valeur rentabilisent en partie l'opération.

Notre étude sera donc une contribution à la mise au point d'un électrolyte de cuivre monovalent en solution complexante, le but à atteindre étant la réduction de la dépense énergétique. La partie principale de notre travail sera l'étude des complexes de Cu(I) et Ag(I) en solutions complexantes très concentrées. Seule la connaissance de la nature et de la stabilité de ces complexes nous permettra de prévoir la séparation électrolytique éventuelle du cuivre et de l'argent. Une seconde partie réunira des annexes théoriques et expérimentales : étude des courbes intensité potentiel, diagramme de phases du mélange ternaire CuI-KI-H₂O.

I PARTIE

ETUDE DES COMPLEXES
DE L'ARGENT(I) ET DU CUIVRE(I)

1 - 0 - Introduction

La connaissance des techniques d'étude des complexes est principalement due à Bodländer (9, 10). La potentiométrie lui a permis de faire une première approche de la structure des complexes Ag(I) et Cu(I). A l'origine il a expérimenté en présence d'un grand excès de ligand et a postulé l'existence d'un seul complexe. A la même époque, l'existence de plusieurs complexes du mercure (II) a été prouvée par Morse (11) et Sherrill (12). Cette découverte n'a été acceptée qu'en 1915 quand Bjerrum (13) démontra la formation des complexes par étapes successives.

Initialement les chimistes cherchèrent à déterminer la nature des complexes plutôt que leurs constantes de stabilité. Ensuite, l'éventualité d'applications des complexes dans divers domaines nécessita la connaissance de leurs grandeurs thermodynamiques qui furent l'objet d'un grand nombre de recherches. Alors de nouvelles techniques sont venues seconder la potentiométrie : polarographie (14), solubilité (11, 15), extraction par un solvant (11), spectrophotométrie (16, 17), échange cationique (18, 19), méthodes cinétiques (20, 21). Les principes et les équations fondamentales qui permettent l'interprétation des mesures expérimentales sont expliquées par Fronaeus (22).

La détermination des constantes de stabilité pose le problème de la connaissance des coefficients d'activité des espèces en présence. On peut assimiler l'activité d'un ion à sa concentration tant que la solution reste très diluée. Si l'on reste dans les limites de validité de la loi de Debye - Hückel ($10^{-3}M$), les coefficients sont calculables de façon relativement correcte. Au delà de cette limite, aucune théorie générale ne permet de calculer les coefficients d'activité spécifiques ni même le coefficient d'activité ionique moyen d'une solution. Néanmoins si les espèces sont encore peu concentrées ($<1.0M$) il est possible de remédier à cet inconvénient en ayant recours au principe dit de force ionique constante. La présence d'un sel neutre en grand excès par rapport aux espèces actives aura pour effet de stabiliser les interactions de ces espèces avec leur milieu. Leurs coefficients d'activité, reflets de leurs

intéactions seront constants tout en restant d'ailleurs inconnus. Il est alors possible d'évaluer la constante de stabilité du complexe à un facteur près qui dépendra de la nature et de la concentration du sel support, autrement dit de la force ionique choisie.

Grossmann (23) fut le premier utilisateur de cette technique avant même que Lewis n'introduise les concepts d'activité et de force ionique. Elle devint d'une pratique très courante avec Bronsted (24) et Leden (25). Malheureusement elle est inapplicable au sens strict pour l'étude des complexes en solutions très concentrées en ligands ioniques ; n'oublions pas qu'elle n'est valable que si la concentration du sel neutre est plusieurs fois supérieure à celle du ligand.

Dans cette circonstance plusieurs auteurs ont pensé qu'une honnête approximation de la force ionique constante serait de maintenir la concentration globale en compensant la variation de concentration des espèces actives par un sel neutre de caractéristique voisine. La supposition sous-jacente est que tous les sels ont le même comportement à toutes concentrations du point de vue des interactions ioniques. En admettant cette hypothèse, il est possible d'appliquer les méthodes de Leden (26), Bjerrum (27) et Fronaeus (28) souvent citées dans la littérature. Ces trois méthodes reposent sur la même équation générale qui permet par dérivations, de déterminer les constantes successives de complexation. L'équation générale est fonction des concentrations des espèces, il est donc indispensable de travailler à force ionique constante. De plus, il est nécessaire que le sel métallique soit soluble en absence de ligand. Sullivan et Hindman ont développé et comparé ces trois méthodes (29).

Pouradier et ses collaborateurs (30) ont proposé une nouvelle hypothèse de calcul permettant d'interpréter leurs mesures potentiométriques effectuées en solution très concentrées de ligands sans avoir recours au principe de la force ionique constante. Il y a des restrictions à l'emploi de cette méthode et qui sont les suivantes : prédominance d'un complexe, grande stabilité de ce complexe et enfin la concentration de celui-ci doit rester faible devant celle du ligand pour que ce dernier puisse être

considéré sel support vis-à-vis du complexe. Dans ces conditions, il suppose que le coefficient d'activité du complexe est proportionnel à celui du ligand et que le coefficient d'activité du ligand est égal au coefficient d'activité ionique moyen du sel.

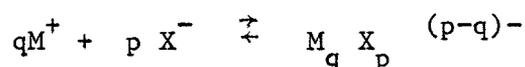
Cette méthode de calcul a donc retenu plus particulièrement notre attention car elle correspond aux conditions de notre étude. Cependant nous verrons que les résultats obtenus de cette façon sont peu satisfaisants et nous serons amenés à proposer une nouvelle hypothèse de calcul ; celle ci sera discutée lors de la présentation des résultats.

De très nombreuses études des complexes de Ag(I) et de Cu(I) ont été entreprises dans différents milieux complexants. Mais en général la diversité des conditions expérimentales rend difficile la comparaison des résultats thermodynamiques. A quelques exceptions près, elles sont différentes de celles que nous avons choisies pour domaine d'étude : zone de concentration différente, présence d'un sel neutre. Ce travail a donc pour but la détermination d'un ensemble de données thermodynamiques évaluées à partir d'une même hypothèse de calcul dans des conditions expérimentales identiques. Pour ce faire nous avons mis en oeuvre deux méthodes expérimentales : une première très classique qui est la potentiométrie ; et une seconde, également électrochimique et qui est la voltampérométrie. L'électrode à disque tournant a été jusqu'ici très peu appliquée à l'étude des complexes. Nous montrerons la validité de cette méthode, nous définirons son champ d'application et nous constaterons la parfaite concordance avec les résultats potentiométriques. Un ensemble cohérent de résultats nous permettra de faire une première sélection des électrolytes pour une éventuelle application à l'électroraffinage.

1 - 1 POTENTIOMETRIE

1-1-1- Equation fondamentale

La complexation d'un ion métallique M^+ par un ligand ionique X^- selon l'équation générale :



est caractérisée par la constante de stabilité globale β_{pq}

$$\beta_{pq} = \frac{a_{\text{comp}}}{(a_{X^-})^p \times (a_{M^+})^q} = \frac{\gamma_{\text{comp}} \times C_{\text{comp}}}{(\gamma_{X^-})^p \times (C_{X^-})^p \times (a_{M^+})^q} \quad (1)$$

où a , C et γ représentent l'activité, la concentration et le coefficient d'activité des espèces indiquées en indice. En supposant l'existence d'un seul complexe, et si β_{pq} est très grande la concentration du complexe est reliée à la concentration analytique M du métal C_M par la relation :

$$C_{\text{comp}} = \frac{1}{q} C_M \quad (2)$$

L'activité de l'ion métallique, a_{M^+} , peut être déterminée à l'aide d'une électrode de métal M plongeant dans la solution. Cette électrode prend le potentiel donné par la loi de Nernst.

$$E_{\text{eq}} = E_{M^+/M}^{\circ} + 58,14 \log a_{M^+} \quad (3)$$

si $T = 20^{\circ}\text{C}$ et si les potentiels sont exprimés en mV.

La substitution de (1) et (2) dans (3) donne

$$\log C_M = \frac{q}{58,14} E_{\text{eq}} + (p \log \gamma_{X^-} + p \log C_{X^-} - \log \gamma_{\text{comp}} + \log q - \frac{q E^{\circ}}{58,14} + \log \beta_{pq}) \quad (4)$$

Les mesures du potentiel d'équilibre pour différentes conditions expérimentales permettent de calculer les coefficients q et p .

1-1-2- Détermination de q et résultats

Si le terme entre parenthèses est maintenu constant, la relation (4) se réduit à une équation du type $Y = qX + \frac{E}{58,14} C$.
On détermine alors q en traçant $\log C_M$ en fonction de $\frac{E}{58,14}$

Le terme sera constant si la concentration en ligand est maintenue constante et si la concentration en complexe reste petite devant celle du ligand (on peut alors confondre C_X^- avec la concentration analytique). La force ionique du milieu est alors fixée et par conséquent γ_{comp} et γ_{X^-} .

L'expérimentation conduisant à la détermination de q est fort simple : il suffit d'ajouter, par petites fractions, à une solution MX-KX, une solution de même titre en KX. On note le potentiel d'équilibre d'une électrode de Métal M par rapport à une électrode de référence au calomel saturé à chaque dilution de MX.

Seul le système CuI-KI a été étudié. Les résultats sont représentés sur la figure 25 et indiqués dans le tableau 1. Nous pouvons conclure que le cuivre dans les solutions d'iodure est présent sous forme de complexe mononucléaire. Le même résultat a également été obtenu pour l'argent par la méthode voltampérométrique.

Tableau 1 : Détermination de q dans le complexe $Cu_qI_p^{(p-q)}$ -
par potentiométrie (voir Fig. 25 en Annexe)

Concentration de KI en molarité	Concentration de CuI en molarité	q
3,36	0,049 - 0,080	1,07
4,23	0,033 - 0,067	0,91
5,41	0,034 - 0,068	1,02
5,88	0,137 - 0,285	1,02
5,88	0,342 - 0,684	1,00

Tableau 2 : Détermination de p dans le complexe $M_qX_p^{(p-q)}$ -
par potentiométrie

Système	Rapport $\frac{KX}{MX}$	Zone d'existence du complexe (M)	P	Fig. en annexe
CuBr-KBr	534	0,9-2,0 2,0-4,35	2,90 3,94	28
AgNO ₃ -KBr	503	2,32-4,16	5,12	30
CuI-KI	500	1,40- 5,0	4,02	26
AgNO ₃ -KI	variable 500-1630	0,5-1,63	3,88	32



1-1-3- Détermination de p et résultats

Pour déterminer p, nous pouvons reclasser les termes de la relation (4) pour qu'elle apparaisse à nouveau sous une forme linéaire $Y = pX + C$. Les expressions varieront suivant la technique expérimentale utilisée.

- Méthode des ajouts d'eau

A un mélange (solide initialement) KX-MX nous ajoutons par petites fractions de l'eau soigneusement désoxygénée. Le rapport KX/MX est fixé et reste invariable au cours de l'expérience bien que les concentrations varient. La relation (4) doit être alors réarrangée ainsi :

$$\log a_M + \frac{q}{58,14} E_{eq} = p \log a_X + \left(\log q - \frac{qE^\circ}{58,14} + \log \beta_{pq} \right) \quad (5)$$

Les masses de KX et MX et le volume d'eau sont parfaitement connus ; par contre le volume total obtenu ne l'est pas. Il faut donc exprimer les concentrations en molalité ou en fraction molaire sauf si la quantité de MX mise en jeu est suffisamment faible pour que l'on puisse identifier la densité de la solution présente à celle d'une solution KX-H₂O de même titre. Cette dernière circonstance nous permet alors d'exprimer les concentrations en molarité, unité particulièrement intéressante. L'avantage de la méthode des ajouts est que pendant toute la durée de l'expérience l'électrode indicatrice reste en contact du milieu d'étude. Elle est la seule possible pour l'étude des complexes de cuivre, métal dont le potentiel standard varie avec l'état de surface (pour le cuivre, il n'est connu qu'à plusieurs millivolts près).

- Méthode des changements de solutions

Si une électrode a par contre un potentiel d'équilibre reproductible, c'est le cas de l'argent, il est permis pour effectuer les mesures de transporter l'électrode d'une solution à une autre en perdant le contact liquide. Cette procédure permet d'exprimer les

concentrations en molarité ; chaque mélange MX-KX est dissous et étendu à un volume déterminé et une partie de cette solution est introduite dans la cellule de mesure. Si la concentration de MX est maintenue constante, la relation (4) s'arrange de la façon suivante :

$$\log \gamma_{\text{comp}} - \frac{q}{58,14} E_{\text{eq}} = p \log a_{\text{X}^-} + \left(\log q - \frac{qE^\circ}{58,14} + \log \beta_{\text{pq}} - \log C_{\text{M}} \right) \quad (6)$$

Dans l'introduction (1.0) nous avons mis l'accent sur le problème que pose la connaissance des coefficients d'activité pour la détermination de p. Pour l'instant, nous supposerons le rapport $(\gamma_{\text{X}^-})^p / \gamma_{\text{comp}}$ constant dans tout le domaine d'étude. La relation (5) devient :

$$\log C_{\text{M}} - \frac{q}{58,14} E_{\text{eq}} = p \log C_{\text{X}^-} + \left(\log q - \frac{q E^\circ}{58,14} + \log \gamma_{\text{pq}} + \log \frac{(\gamma_{\text{X}^-})^p}{\gamma_{\text{comp}}} \right)$$

les concentrations sont exprimées ici en molarité.

Le Tableau 2, regroupe des résultats obtenus pour des rapports KX/MX grands. Les trois premiers systèmes CuBr, AgBr et CuI, sont étudiés par la méthode des ajouts ; le dernier, AgI, par les changements de solutions. Nous ferons des commentaires sur les nombres de complexation, le choix de l'hypothèse de calcul dans la discussion qui suivra l'exposé de l'étude voltampérométrique et de ses résultats (Voir 1-3-1-).

1-1-4- Expérimentation

- Préparation des solutions

Les réactifs, Merck ou Prolabo, qualité "pour analyses", ont été utilisés sans purification. L'eau, bi-permutée et distillée est désoxygénée et décarbonatée par ébullition et refroidissement sous azote. Elle est conservée sous atmosphère inerte. Ces indications concernent également la voltampérométrie.

- Préparation des électrodes

Les électrodes de cuivre, de qualité électrolytique, sont décapées, avant emploi, par dissolution anodique dans un bain d'acide phosphorique (31). Elles sont ensuite conservées dans une solution concentrée d'iodure de potassium. Les électrodes d'argent, sous forme de disque serti dans un embout de téflon, sont préparées par un polissage mécanique à la pâte diamant 3 μ . L'électrode de référence au calomel saturé est séparée du compartiment mesure par un tube se terminant en capillaire.

- Appareillage

Les différences de potentiels sont mesurées au moyen d'un voltmètre numérique à haute impédance d'entrée (Aries 20.000 - Tacussel). De plus le potentiel est enregistré afin d'en contrôler la stabilité. La cellule de mesure est thermostatée à $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$. Pour éviter les phénomènes d'oxydation un balayage d'azote, saturé en eau, est maintenu au-dessus de la solution.

- Remarques expérimentales

Le temps de stabilisation du potentiel est variable selon le métal et le complexant. Il est court pour le système AgI-KI (quelques minutes) et quasiment nul pour le système AgBr - KBr. Pour le cuivre, la

première stabilisation est très longue ; généralement on a dû prévoir une nuit. Après chaque ajout, le temps de stabilisation est très variable (de 15 à 90 minutes).

1 - 2 - Voltampérométrie

1-2-1- Equation fondamentale

L'Etude des complexes par la voltampérométrie tout comme la potentiométrie consiste à déterminer leur structure et définir leur stabilité par le glissement que provoquent les variations de concentration de complexants et de complexes.

L'expression du potentiel que nous avons utilisée en potentiométrie est basée sur la loi de Nernst. On démontre que cette loi, valable à l'équilibre, peut dans certaines conditions être applicable en dehors de l'équilibre. Pour cela, il faut que le système M^+/M soit rapide et le balayage des potentiels suffisamment lent pour que nous puissions admettre que l'état stationnaire est atteint en chaque point de la courbe Intensité-Potentiel (I-E). Le potentiel pour un état stationnaire en zone cathodique a pour expression dans le cas d'une réduction d'une espèce insoluble,

$$E = E^{\circ} + 58,14 \log (a_{ox})_{x=0}$$

où $(a_{ox})_{x=0}$ représente l'activité de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode, les potentiels E et E° sont exprimés en millivolts à 20 °C.

On démontre également à partir de cette relation que le potentiel d'équilibre, E_{eq} s'exprime ainsi :

$$E_{eq} = E_{M^+/M}^{\circ} - \frac{58,14}{q} \log \beta_{pq} + \frac{58,14}{q} \log C_{comp} - \frac{p}{q} 58,14 \log C_x - 58,14 \log \frac{\gamma_{comp}}{(\gamma_x)^p} + \frac{58,14}{q} \log q$$

où β_{pq} représente la constante de stabilité du complexe $M_q X_p^{(p-q)-}$;
 C_{comp} : la concentration du complexe ; C_{X^-} : la concentration du complexant ;
 γ_{comp} : le coefficient d'activité du complexe et γ_{X^-} : le coefficient d'activité du complexant.

D'une manière générale, les courbes I - E du cuivre et de l'argent présentent, au voisinage du potentiel à courant nul, une inflexion ; de ce fait le potentiel d'équilibre théorique, E'_{eq} pour un système rapide diffère du potentiel d'équilibre expérimental, E_{eq} de plusieurs millivolts voire plusieurs dizaines de millivolts (voir fig. 2). Cette différence dépend à la fois du métal et du complexant elle est moins prononcée pour l'argent que pour le cuivre. Nous reviendrons sur cette particularité lors de l'étude des courbes I - E. (voir 2-1).

1-2-2- Détermination de q et résultats

Le potentiel d'équilibre s'écrit de façon condensée

$$E_{eq} = \frac{58,14}{q} \log C_{comp} - \frac{p}{q} 58,14 \log C_{X^-} + \frac{58,14}{q} \log \frac{\gamma_{comp}}{(\gamma_{X^-})^p} + \text{constante}$$

En maintenant constante la concentration de complexant, nous rendons constant le terme $(p/q)58,14 \log C_{X^-}$. De plus si la concentration de complexe reste toujours faible devant celle du complexant, la force ionique peut-être considérée fixée, ce qui fixe du même fait γ_{comp} et γ_{X^-} . Ainsi la variation de E_{eq} en fonction de la variation du logarithme de la concentration de complexe à concentration donnée de complexant est

$$\frac{\partial E_{eq}}{\partial \log C_{comp} X^-} = \frac{1}{q} 58,14$$

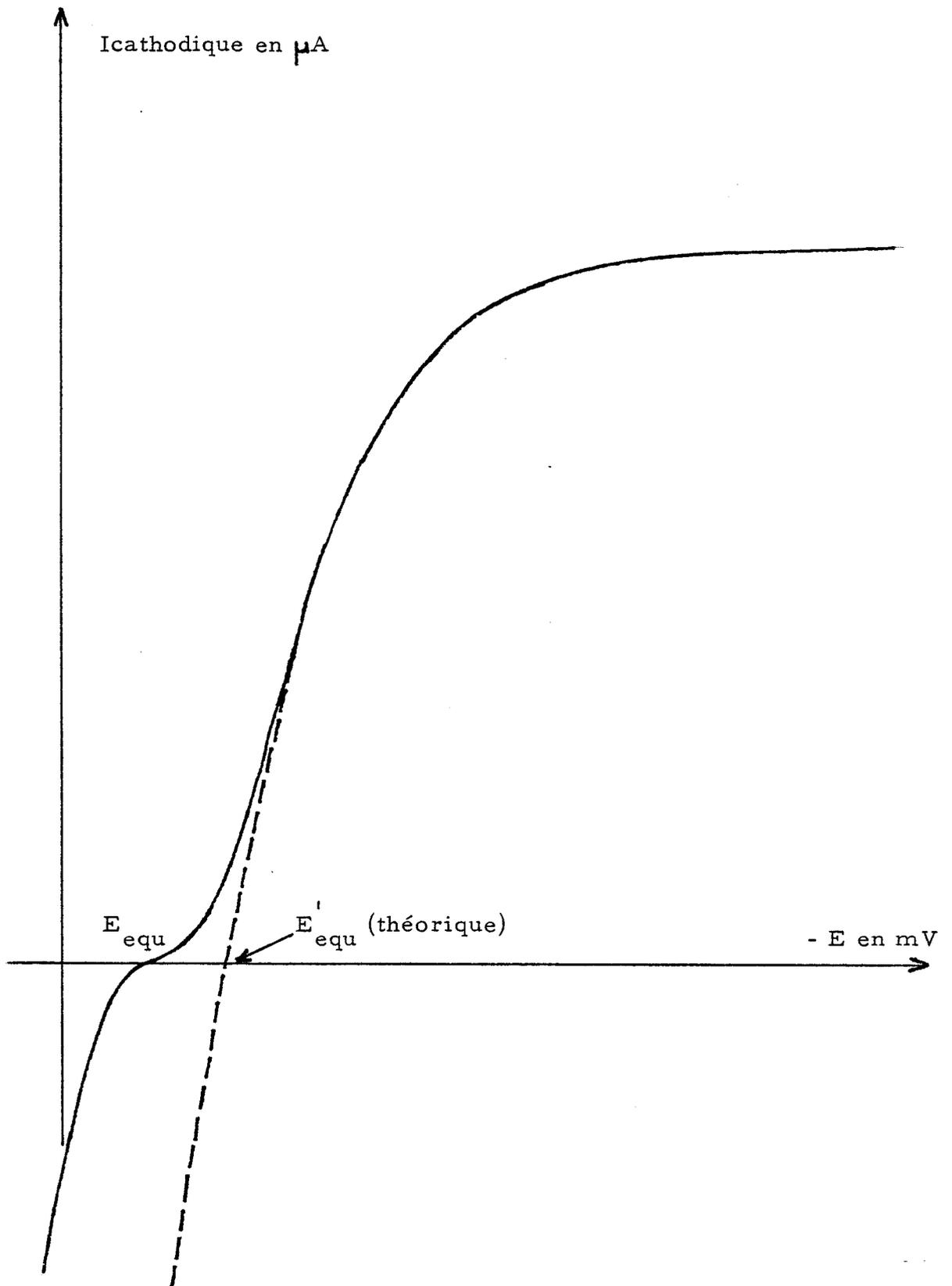


Figure 2 : - en trait plein : courbe I-E expérimentale
 - en pointillé : courbe I-E théorique



Pour réaliser cette manipulation nous pouvons procéder par ajouts, à une solution déterminée, de quantités données d'une autre solution de même concentration en complexant et de concentration différente en complexe. L'unité des concentrations est la molarité.

Signalons que le domaine d'étude possible en voltampérométrie avec une électrode à disque tournant est plus restreint que celui possible par la potentiométrie. Aux faibles concentrations, le courant résiduel n'est plus négligeable devant le courant limite de diffusion, ce qui entraîne une imprécision sur la détermination du potentiel d'équilibre. Aux plus fortes concentrations, nous ne pouvons plus affirmer que la force ionique est fixée à cause d'une part de la complexation qui absorbe une quantité de complexant libre de plus en plus conséquente, et d'autre part du fait que l'influence du complexe dans la force ionique au milieu n'est plus négligeable (il est porteur de plusieurs charges électrostatiques). Expérimentalement la plage d'étude va de 5×10^{-4} M à 0,1 M pour le métal si la concentration de complexant est très forte (de l'ordre de 5,0 M).

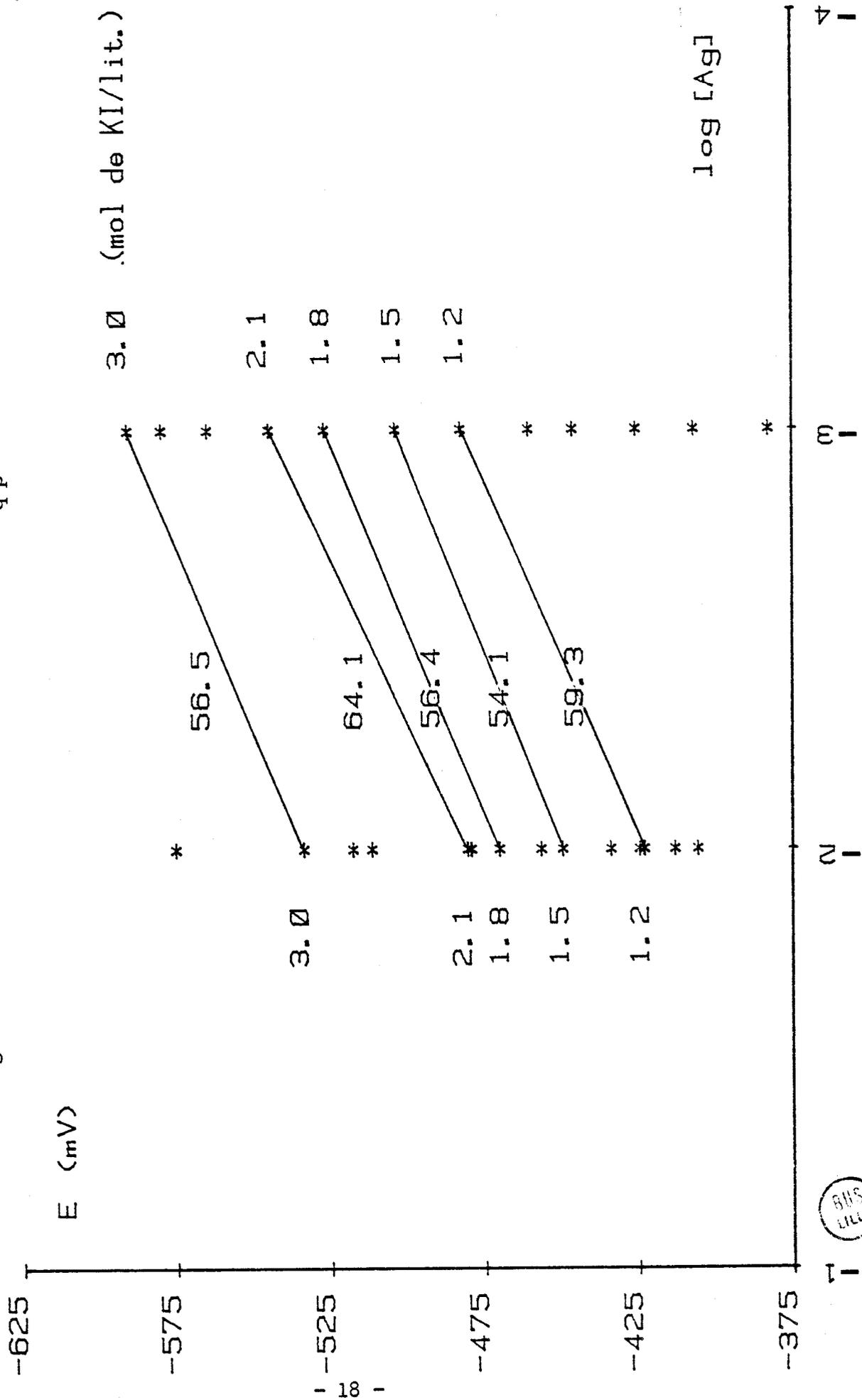
Nous avons limité notre expérimentation aux complexes d'iodure d'argent. Il est clair d'après la figure 3 que dans ce cas q est égal à 1 aux incertitudes d'expériences près. Nous n'avons pas jugé nécessaire de vérifier cette valeur prévisible de q dans d'autres milieux complexants.

1-2-3- Déterminations de p et résultats

L'évaluation du rapport p/q est possible par interprétation de la variation du potentiel d'équilibre, à concentration donnée de métal, avec la concentration de complexants. q étant déterminé précédemment ($q = 1$), l'expression de E_{eq} se réduit à :

$$E_{eq} = 58,14 p \log C_X^- + 58,14 \log \left(\frac{\gamma_{comp}}{(\gamma_{X^-})^p} \right) + \text{constante}$$

Fig. 3 : Détermination de q dans le complexe $\text{Ag I}_{(p-q)-}$ par voltampérométrie



BMS
LILLE

Il apparaît que ce potentiel dépend des coefficients d'activité du complexe et du complexant, coefficients indéterminables expérimentalement. Comme pour la présentation des résultats potentiométriques nous supposons que le rapport $\gamma_{\text{comp}}/\gamma_{\text{X}}^{-p}$ est constant. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans notre discussion. (voir 1-3-1-).

Alors la variation du potentiel par rapport au $\log X^-$ en molarité est

$$\frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial \log X^-} = 58,14 p$$

C_{comp}

L'Etude expérimentale réalisée à partir de solutions de molarités connues nous impose le changement de solution pour chaque mesure. La méthode des ajouts (voir potentiométrie) n'est pas applicable de manière rigoureuse pour une étude expérimentale d'un système ternaire $\text{MX-KX-H}_2\text{O}$ dont les densités ne sont pas connues précisément.

Les nombres de coordination des complexes de cuivre et d'argent ont été déterminés dans de nombreux milieux. Les Tableaux 3 et 4 regroupent la totalité des résultats. Ces tableaux renvoient aux figures classées en annexe. Sur ces figures, les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé et les pentes inscrites sont p et non $58,14 p$. Pour le système cuivre-thiosulfate, nous avons préféré présenter les courbes $I - E$ qui montrent que la réduction du thiosulfate suit immédiatement celle du cuivre, et que pour les solutions concentrées nous avons une réduction simultanée. Cet inconvénient rend possible la formation de sulfure de cuivre à la cathode et empêche l'emploi de ce complexant pour la composition de bain d'électrodéposition ou d'électroraffinage. L'utilisation de sels de sodium, au lieu de potassium a posé quelques problèmes qui nous ont contraints à nous servir des potentiels d'équilibre expérimentaux et non théoriques. Ce problème sera abordé dans la seconde partie. (voir 2-1-4-).

ARGENT (I)

Sel Complexant	Plage d'exploration en molarité	Domaine d'existence du complexe en molarité	Nombre de coordination	Remarques	Fig. en annexe
KI	0,45 - 4,3	0,45 - 1,4 1,4 - 4,3	4,05 5,00		40
KBr	1,6 - 3,9	1,6 - 4,1	4,95		42
KSCN	0,21 - 1,70	0,21 - 1,0	3,98	au-dessus de 1,0M ev. du comp. 5	44
NaSCN	0,27 - 4,00	0,27 - 1,8	3,91	étude par E_{eq} exp.	46
Na_2SO_3	0,15 - 1,35	0,15 - 0,7	1,97	étude par E_{eq} exp.	48
NH_3	0,2 - 5,1	0,2 - 5,1	2,04	électrolyte support: $NaNO_3$ - 2,0 M	49

Tableau 3 : Détermination de p dans le complexe $Ag_q X_p^{(p-q)-}$ par voltampérométrie



CUIVRE (I)

Sel Complexant	Plage d'exploration en molarité	Domaine d'existence du complexe en molarité	Nombre de coordination	Remarques	Fig. en annexe
KI	0,5 - 5,7	0,5 - 5,7	4,02	au-dessus de 4,0M ev. du comp. 5	34
KBr	0,6 - 3,6	0,6 - 1,6 1,6 - 3,6	3,07 3,85		36
KSCN	0,75 - 3,1	0,75 - 3,1	4,09		38
Na ₂ SO ₃	0,15 - 1,35	0,15 - 0,6	2,13	étude par E _{eq} exp.	50
Na ₂ S ₂ O ₃	0,1 - 0,9	0,1 - 0,9	4	étude par E _{eq} exp.	51

Tableau 4 : Détermination de p dans le complexe $Cu X_{q(p-q)} p$ par voltampérométrie



1-2-4- Partie Expérimentale

Choix de la méthode expérimentale

Le tracé des courbes I - E peut être réalisé par deux méthodes qui diffèrent par la nature de l'électrode de travail : la goutte de mercure et l'électrode solide à disque tournant. La polarographie permet d'obtenir une bonne reproductibilité parce que la surface de l'électrode est sans cesse renouvelée et sans histoire. Cette méthode est en réalité inutilisable car elle nécessite la connaissance des énergies d'amalgamation et parce que la zone d'électroactivité du mercure est parfois insuffisante du côté oxydation. L'utilisation de l'électrode solide à disque tournant n'est pas sans poser de problème car tout passage de courant entraîne une dissolution ou un dépôt susceptible de modifier la structure de l'électrode, sa surface et en définitive sa réponse. L'embout métallique, préalablement poli puis soumis à des balayages de potentiel en zone cathodique et anodiques, s'altère d'autant plus rapidement que les densités de courant appliquées sont importantes. La comparaison des courbes I - E enregistrées à partir d'une même solution montre que les embouts de cuivre ou d'argent massifs ne nous permettent pas d'atteindre un niveau suffisant de reproductibilité. Le problème a été résolu par utilisation d'une électrode de platine poli sur laquelle nous effectuons un dépôt fin de cuivre ou d'argent au sein même de la solution de complexe à l'étude. Nous appliquons, par balayage lent (2 mV/sec), des potentiels jusqu'à des valeurs suffisamment négatives pour déclencher le dépôt d'argent ou de cuivre sur une électrode tournante de platine et ainsi transformer l'électrode de platine en une électrode de métal étudié. Quand l'intensité du courant correspondant au palier de diffusion est atteinte nous inversons le sens de balayage et nous enregistrons l'évolution du courant jusqu'au potentiel à courant nul. Puis, par dissolution anodique, nous détruisons le film métallique que nous venions de déposer pour retrouver la surface propre et surtout inchangée du platine poli. La répétition du cycle "dépôt-dissolution" permet d'apprécier la bonne reproductibilité de la méthode. L'ensemble de ce cycle peut être schématisé en trois étapes, représentées sur la Fig. 4, qui sont les suivantes.

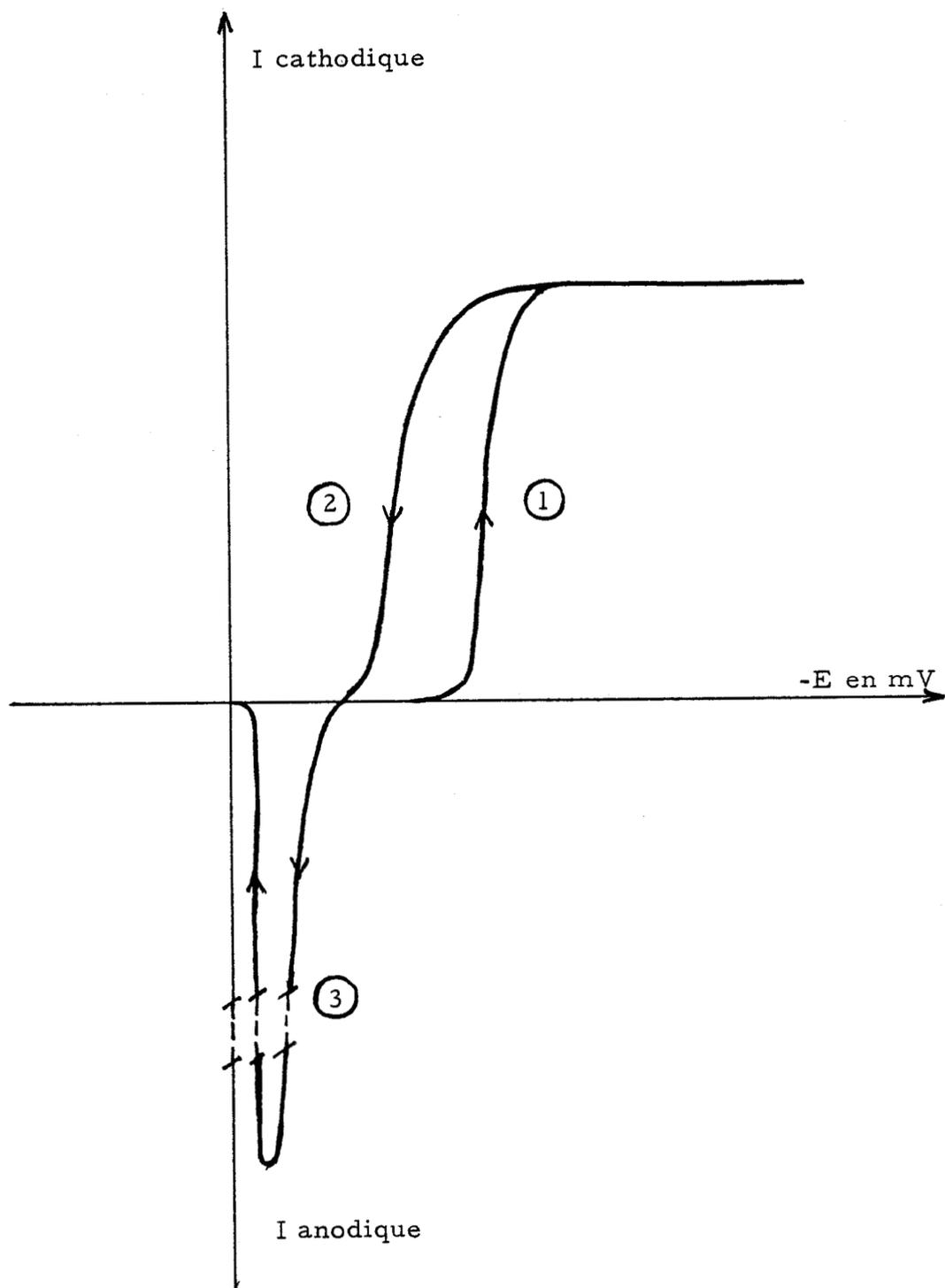


Figure 4 : Cycle "dépot-destruction" du film métallique



- (1) Dépôt du film métallique
- (2) Zone cathodique (partie enregistrée uniquement)
- (3) Zone anodique et dissolution du film

Exploitation des courbes Intensité - Potentiel

Nous nous sommes intéressés essentiellement à la zone (2) dont la position dans l'échelle des potentiels est significative des concentrations en complexe et en complexant. Pour chaque système étudié, nous avons le potentiel d'équilibre théorique E'_{eq} en extrapolant jusque zéro la droite $\log i_1/(i_1 - i) = f(E)$. Nous justifierons cette procédure dans la deuxième partie. (voir 2-1-4).

Appareillage

Le montage expérimental est le montage classique à trois électrodes. L'électrode de travail est une électrode à disque tournant (modèle EDI, Tacussel). La contre électrode est une tige de cuivre électrolytique, d'argent ou de platine. L'électrode de référence, au calomel saturé est séparée du compartiment mesures par un tube fermé par un fritté et contenant la même solution que le compartiment central. L'ensemble est agencé dans une cellule fermée dans laquelle est prévu un balayage d'azote.

Le montage est couplé à un potentiostat - galvanostat (P.A.R. modèle 173) piloté par le programmeur universel (P.A.R. modèle 175). L'enregistrement des courbes I - E est effectué sur une table traçante X - Y (IFELEC modèle IF 3802).

Validité de la méthode voltampérométrique

Cette méthode dynamique n'est valable que si le système est rapide. Nous verrons par l'étude des courbes I - E (comparaison des courbes théoriques et expérimentales) que le système Ag^+/Ag est rapide et que le système Cu^+/Cu est quasi rapide. L'étude des complexes d'argent par cette méthode est donc parfaitement valable. Pour le cuivre, le fait de considérer le système rapide n'entraîne qu'une petite erreur de l'ordre de 2 à 3 mV sur le potentiel d'équilibre.

1 - 3 - Discussion

1-3-1- Justification des hypothèses

Dans le premier point nous avons évoqué le problème que pose les coefficients d'activité quand il n'est pas possible de travailler à force ionique constante. Pouradier (30), lors de son étude des complexes bromo-argenteux par potentiométrie, dans des conditions semblables aux nôtres a fait une double supposition. En effet, pour interpréter ses résultats il a supposé d'abord que $\gamma_{\text{comp}} = k\gamma_{\text{Br}^-}$.

D'une manière plus générale cela veut dire $\gamma_{\text{comp}} = k\gamma_{\text{X}^-}$. Ensuite il a identifié le coefficient d'activité du bromure libre Br^- au coefficient d'activité ionique moyen γ_{\pm} du sel KBr . L'extension de cette hypothèse est $\gamma_{\text{X}^-} = \gamma_{\pm}$. Pour calculer les constantes de stabilité des complexes Ag Br_3^{2-} et Ag Br_5^{4-} il a supposé $k = 1$.

Que signifient ces deux suppositions ? D'abord les complexes, quelqu'ils soient, ont le même comportement et les mêmes interactions que l'ion bromure avec le même milieu. Ensuite que les interactions de Br^- sont les mêmes que celles de K^+ puisque $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{Br}^-} \times \gamma_{\text{K}^+}}$. En résumé, toutes les espèces chargées ont les mêmes interactions et par conséquent le même coefficient d'activité.

La première supposition est peu réaliste. En effet, nous savons que les interactions ion - ion dont le reflet est le coefficient d'activité sont essentiellement du type électrostatique. Alors une espèce porteuse d'une seule charge négative, ici Br^- , ne peut soumettre et subir les mêmes attractions et répulsions coulombiennes de la part des espèces chargées environnantes qui constituent son milieu, qu'un complexe tel Ag Br_5^{4-} porteur de quatre charges négatives.

Dans nos expériences, la concentration de complexe est toujours faible devant celle du complexant. Alors on admet que ce dernier, principal composant de la solution, fixe la force ionique du milieu. C'est dans cette

circonstance que Pouradier a postulé la relation $\gamma_{\text{comp}} = k\gamma_{\pm}$.

Ce n'est pas ce qu'il faut entendre par force ionique fixée. Si le complexe ne contribue que de manière très faible dans la force ionique du milieu une variation de la concentration du complexe n'intervient pas sur le γ_{\pm} . C'est cette propriété que nous utilisons pour déterminer q . Cette approximation est la seule légitime et la force ionique constante ne définit en aucune manière les interactions spécifiques. Si une espèce a une interaction importante individuellement, elle n'aura qu'une influence globale faible dans la force ionique si sa concentration reste négligeable par rapport à une autre espèce dont l'influence individuelle peut être plus faible. On peut uniquement dire que γ_{comp} , γ_{Br^-} et γ_{K^+} sont inconnus, différents l'un de l'autre et de γ_{\pm} , moyenne pondérée des contributions de chaque espèce.

Pour interpréter nos résultats, il est néanmoins nécessaire dans les conditions expérimentales choisies d'émettre une hypothèse. Le rapport $\frac{\gamma_{\text{comp}}}{(\gamma_{\text{X}^-})^p}$ apparaît dans l'expression du potentiel ; nous avons

$$\frac{\gamma_{\text{comp}}}{(\gamma_{\text{X}^-})^p}$$

alors supposé que ce rapport est constant et même égal à 1 pour le calcul de la constante de stabilité. Que signifie cette relation ? Il faut remarquer que γ_{\pm} étant inférieur à 1, on aura γ_{X^-} également inférieur à 1 et $(\gamma_{\text{X}^-})^p$ lui sera inférieur dans tous les cas. γ_{comp} inférieur à γ_{X^-} veut dire que l'interaction du complexe avec le milieu est plus grande que celle de X^- . C'était ce que nous prévoyons puisque le complexe est une espèce plus chargée. Cette relation attribue des interactions différentes à des complexes différents et ces interactions sont d'autant plus fortes que le degré de coordination est élevé. De plus elle se suffit à elle-même car il n'est plus nécessaire de relier les coefficients d'activité spécifiques aux coefficients d'activité moyen, et la valeur réelle de tous ces coefficients peut d'ailleurs être ignorée. Bien sûr cette hypothèse est indémontrable, mais il nous a paru intéressant de confronter les interprétations auxquelles nous conduit cette hypothèse à celles, auxquelles conduit la supposition de Pouradier.

Le Tableau (5) est relatif à la potentiométrie et le suivant (6), à la voltampérométrie. Avant d'entamer la comparaison nous avons quelques remarques à formuler. Dans le cas de la voltampérométrie, et de l'étude du complexe iodo-argenteux par potentiométrie, les manipulations sont réalisées à concentration constante de métal. Le rapport $\frac{\text{(complexant)}}{\text{(complexe)}}$ est variable, toujours grand et presque toujours supérieur à 500 sauf pour le thiocyanate où il descend pratiquement à 200. Pour les autres manipulations potentiométriques, la méthode est celle des ajouts de solvant au mélange solide MX-KX. Les raisons du choix de cette méthode sont exposées dans le chapitre potentiométrie. En conséquence le rapport est cette fois invariable ; pour les trois systèmes nous l'avons choisi voisin de 500. Il est possible alors d'assimiler les densités des solutions MX-KX-H₂O à celle de KX-H₂O - approximation nécessaire pour traduire les molarités en concentrations molaires. Tous les commentaires qui suivent sont relatifs, au niveau actuel de la discussion, aux solutions ayant un rapport $\frac{\text{(complexant)}}{\text{(complexe)}}$ grand (plusieurs centaines).

Si nous examinons la colonne "pente (1)" du tableau (5), nous constatons que toutes les pentes sont très voisines d'un nombre entier. L'écart le plus grand est 0,12. La colonne correspondante sur le tableau (6) montre un ensemble de 9 valeurs également entières à 0,15 près (5 d'entre elles le sont à 0,05 près). Quels commentaires inspirent ces valeurs? D'abord une remarquable concordance des deux méthodes expérimentales, ensuite, un nombre entier est significatif de la prédominance d'un complexe ; c'est une condition que nous avons posé au départ dans nos équations générales. Pour deux systèmes (CuBr et AgI) on observe deux complexes et on s'aperçoit que le passage d'un complexe au suivant se produit dans une faible gamme de concentration petite ; la zone d'existence simultanée de deux complexes est très étroite ; ce qui va dans le sens de la remarque précédente.

L'examen des deux colonnes "pente (2)" montre une nouvelle fois le bon accord des deux méthodes ; les coefficients d'activité moyens utilisés ont été établis par Robinson (92, 93). On constate cependant que

Tableau 5 : Justifications des hypothèses par les mesures potentiométriques.

Système	Domaine d'existence du complexe en molarité	$\log C_{\text{comp.}} - E/58$ = f ($\log C_{X^{-}}$)		$\log C_{\text{comp.}} + \log \delta_{\pm} - E/58$ = f ($\log a_{X^{-}}$)	
		pen- te (1)	fig. en annexe	pen- te (2)	fig. en annexe
CuI - KI	1,4 - 5,0	4,02	26	3,13	27
CuBr - KBr	0,9 - 2,0	2,90	28	2,91	29
	2,0 - 4,35	3,94	28	3,42	29
AgNO ₃ -KBr	2,32 - 4,16	5,12	30	4,37	31
AgI - KI	0,5 - 1,63	3,88	32	3,83	33



Tableau 6 : Justification des hypothèses par les mesures voltampérométriques.

Système	Domaine d'existence du complexe en molarité	$\log C_{\text{comp.}} - E/58$ = f (log C _{comp})		$\log C_{\text{comp}} + \log \gamma_{\pm} - E/58$ = f (log a _{comp})	
		pente (1)	fig en annexe	pente (2)	fig. en annexe
CuI-KI	0,5 - 5,7	4,02	34	3,92	35
				2,89	
CuBr-KBr	0,6 - 1,6 1,6 - 3,6	3,07	36	3,31	37
		3,89			
CuSCN-KSCN	0,75 - 3,1	4,09	38	4,03	39
AgI-KI	0,45 - 1,4 1,4 - 4,3	4,05	40	4,23	41
		5,00			
AgNO ₃ -KBr	1,6 - 4,1	4,95	42	4,40	43
AgNO ₃ -KSCN	0,21 - 1,0	3,98	44	4,26	45
AgNO ₃ -NaSCN	0,27 - 1,8	3,91	46	3,74	47

les pentes calculées par la méthode de Pouradier (car on obtient encore des droites) sont en général très différentes d'un nombre entier. Une telle pente a pour interprétation un mélange de complexes de compositions constante pour toute la zone de concentration du complexant. Sachant que chacun d'eux a une stabilité propre, on imagine mal, physiquement comment la proportion des complexes puisse rester la même. Le système CuI-KI appelle un commentaire particulier. En effet nous obtenons deux pentes 3,92 et 2,89 (tableau 5) ; le complexe CuI_4^{3-} prédominerait à faibles concentrations d'iodure (pente 3,92) tandis que CuI_3^{2-} (pente 2,89) serait dominant aux fortes concentrations. Si ces deux complexes existent simultanément, on sait qu'ils sont liés par l'équilibre $\text{CuI}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{CuI}_3^{2-} + \text{I}^-$. L'augmentation de la concentration de I^- à concentration totale de complexe constante ne pourra que favoriser la formation de CuI_4^{3-} aux dépens de CuI_3^{2-} . Or c'est à l'interprétation inverse et illogique que conduit l'application de la méthode de calcul de Pouradier. Le système argent thiocyanate appelle également un commentaire spécial. On remarque que le remplacement du cation K^+ par Na^+ change la pente de 4,26 à 3,74 ! Cette variation provient de la différence des coefficients d'activité ioniques moyens des solutions de KSCN et de NaSCN (93). Par contre, en appliquant l'hypothèse que nous suggérons on s'aperçoit que les deux pentes trouvées sont les mêmes (3,98 et 3,91), ce qui est normal car on s'attend à la formation du même complexe.

Nous pouvons avancer d'autres arguments en faveur de notre hypothèse. Pour une concentration donnée en sel d'argent nous avons toujours observé le même potentiel d'équilibre pour des concentrations identiques en NaSCN et KSCN alors que l'activité ionique varie fortement d'une solution à l'autre. D'autre part nous avons réalisé des expériences de complexation de l'argent dans des mélanges KI- KNO_3 de concentration totale constante et pour une concentration donnée en KI en présence de quantités croissantes de KNO_3 . Tous ces essais ont montré que le potentiel varie linéairement en fonction de la concentration en complexant et non en fonction de l'activité du milieu. Ces observations soutiennent notre hypothèse.

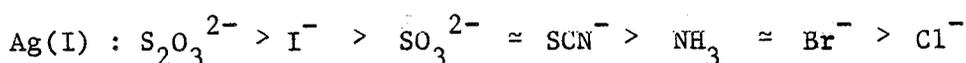
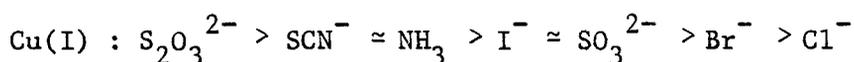
Le parallèle que nous venons d'établir tend à donner une préférence pour notre hypothèse de calcul. La supposition de Pouradier (30) conduit à des interprétations souvent difficiles à soutenir voire parfois illogiques. A cela nous avons à opposer un ensemble de résultats sans ambiguïté dans les interprétations. Les résultats par eux-mêmes et cette confrontation des hypothèses tient lieu de justification de notre choix . Toutes les expériences sur lesquelles s'appuie cette discussion ont une particularité à savoir que le rapport des concentrations (complexant) (complexe) est toujours grand (généralement supérieur à 500). De nombreuses expériences pour des rapports inférieurs à 100 ont été réalisées en potentiométrie, méthode qui se prête mieux que la voltampérométrie à l'étude des solutions concentrées. La méthode des ajouts, utilisée pour appliquer l'hypothèse de Pouradier (30), et les changements de solutions, possibles pour l'étude des complexes d'argent et préférables pour une interprétation selon notre hypothèse, ont été expérimentés. L'exploitation de ces expériences est difficile car les hypothèses simplificatrices ne sont plus valables. Les résultats sont peu nets et ne permettent pas d'obtenir des nombres de complexation ; c'est pourquoi nous n'en faisons pas mention.

1-3-2- Comparaison avec les résultats antérieurs

Après avoir déterminé la nature des complexes il est possible d'utiliser l'équation (4) pour calculer les constantes de stabilité, à condition de connaître les coefficients d'activité du complexe et du ligand. Nous avons vu que ces coefficients sont des grandeurs inaccessibles expérimentalement. Mais comme nous avons montré que pour un milieu donné le rapport $\gamma_{\text{comp}} / (\gamma_X)^p$ ne variait pas avec la concentration nous pouvons supposer que ce rapport restera le même pour tous les milieux. En posant arbitrairement ce rapport égal à 1, nous pouvons calculer des constantes de stabilité apparentes. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux 7 et 8.

De nombreux auteurs ont étudié la complexation de Cu(I) et Ag(I) par différents ligands par des méthodes et dans des conditions expérimentales variées. Les résultats ont été rassemblés par Sillen et Martell (40) ; nous en indiquons les principaux en annexe. Bien que la comparaison soit difficile car les méthodes utilisées et les milieux étudiés varient d'un auteur à l'autre, nos résultats correspondent aux données de la littérature. Les nombres de coordination maximum que nous avons obtenus coïncident avec ceux mentionnés par les différents auteurs. Les constantes de complexation sont du même ordre que celles déterminées en milieu plus diluée.

Les constantes de stabilité données en annexe nous permettent de classer, pour le cuivre et l'argent, les ligands par ordre de pouvoir de complexation décroissant. Nous obtenons les séries suivantes :



Ces séquences ont été établies à l'aide des constantes de stabilité correspondant au nombre de coordination 2 ; toutefois l'ordre ne varie

Tableau 7 : Constantes de Stabilité Apparentes obtenues par les mesures potentiométriques

Complexant	Argent(I)		Cuivre(I)	
	Complexe	$\log \beta$	Complexe	$\log \beta$
KI	AgI_4^{3-}	14,05	CuI_4^{3-}	9,32
KBr	AgBr_5^{4-}	8,74	CuBr_3^{2-}	6,78
			CuBr_4^{3-}	6,72

Tableau 8 : Constantes de Stabilité Apparentes obtenues par les mesures voltampérométriques

Complexant	Argent(I)		Cuivre(I)	
	Complexe	$\log \beta$	Complexe	$\log \beta$
KI	AgI_4^{3-}	14,47	CuI_4^{3-}	10,32
	AgI_5^{4-}	14,32		
KBr	AgBr_5^{4-}	8,67	CuBr_3^{2-}	7,17
			CuBr_4^{3-}	7,01
KSCN	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	11,12	$\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$	12,36
NaSCN	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	10,93		
Na_2SO_3	$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	8,29	$\text{Cu}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	8,92
Na_2SO_3 223			$\text{Cu}(\text{SO}_3)_4^{7-}$	15,4
NH_3	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	7,95		



pas si l'on considère la complexation maximum.

Dans les séquences nous constatons que, pour les ions halogénures l'ordre de complexation croissante ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) est l'inverse de l'ordre observé pour l'ensemble des métaux de transition. Dans le cas des ions métalliques de configuration électronique d^{10} , la levée de dégénérescence des orbitales due au champ de ligand n'est plus un facteur de stabilité mais le terme le plus important devient la polarisabilité des ligands. Dans le cas des ions halogénures celle-ci augmente dans l'ordre $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Cet ordre de variation est également observé pour les ions Cd^{2+} et Hg^{2+} de configuration d^{10} . De même l'ion Ag^+ est plus polarisable que l'ion Cu^+ du fait du rayon ionique plus grand ; les complexes de l'argent sont plus stables que ceux du cuivre.

Dans les séquences du cuivre et de l'argent on constate des inversions pour NH_3 et SCN^- ; alors qu'ils sont complexants plus forts que I^- dans le cas du cuivre, pour l'argent ces ions donnent des complexes moins stables que I^- . Cette inversion peut s'interpréter par la théorie des accepteurs-donneurs durs et mous (44).

On peut également classer les ligands en comparant la constante de stabilité des complexes avec l'argent et le cuivre. On obtient alors le tableau suivant :

Ag(I) > Cu(I)	Ag(I) ≈ Cu(I)	Ag(I) < Cu(I)
Br^-	Cl^-	SCN^-
I^-	SO_3^{2-}	NH_3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		

Tableau 9 : Comparaison de la stabilité des complexes de Cu(I) et Ag(I) suivant les ligands

A cause de l'inversion observée pour SCN^- et NH_3 , les constantes de stabilité des complexes d'argent sont plus faibles que pour les complexes de cuivre monovalent. Nous verrons que cette caractéristique est un facteur favorable pour le but final de cette étude, l'électro-raffinage du cuivre.

1 - 4 - Séparation électrolytique des métaux

1-4-1- Rappels théoriques

Considérons une solution aqueuse d'un métal M d'activité a_M . Le potentiel d'équilibre E d'une électrode métallique M par rapport à cette solution est défini par la loi de Nernst.

$$E = E_{M^+/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_M$$

$$E = E_{M^+/M}^{\circ} \text{ si nous choisissons } a_M = 1$$

Considérons la figure (5) qui représente l'allure de la courbe intensité-potential pour le système M^+/M . Si entre deux électrodes métalliques M de surfaces unitaires, nous appliquons la différence de potentiel $E_c - E_a$, nous électrolysons avec une densité de courant $j = i_c = i_a$. Autrement dit le potentiel de la cathode sera E_c et celui de l'anode E_a .

Dans un processus de raffinage (du cuivre par exemple), la solution d'électrolyse ne contient des impuretés métalliques M_i^{n+} , qu'à l'état de traces. Ainsi d'après l'équation de Nernst, toute électrode métallique M_i prendra un potentiel d'équilibre E_i plus négatif que E. Au début de l'électrolyse, le potentiel E_a , appliqué à l'anode, plus positif que E et par conséquent que E_i , permettra la dissolution de M et des traces de métal M_i contenus dans l'anode. Le potentiel cathodique E_c plus négatif que E et plus positif que E_i autorise uniquement le dépôt du métal M. Toutes les impuretés contenues dans l'anode sont donc dissoutes et s'accumulent dans le bain électrolytique. Le potentiel E_i se déplace progressivement vers E.

A partir du moment où E_i devient égal ou légèrement plus positif que E_c , le dépôt de l'impureté métallique M_i devient tout juste possible alors que la dissolution de moins en moins favorisée se

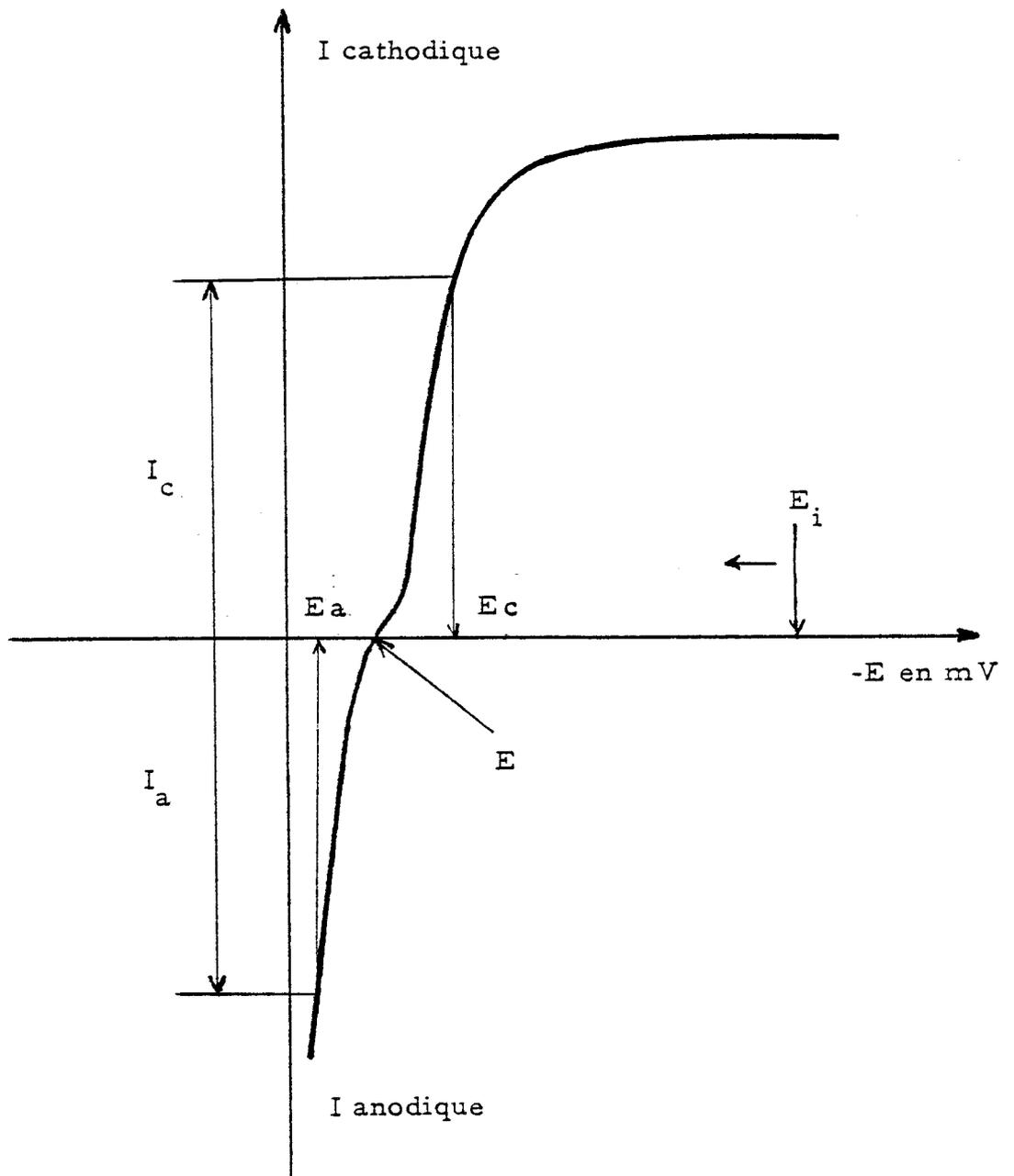


Fig. 5 : Potentiels cathodique (E_c) et anodique (E_a) pour une densité de courant $j = I_c = I_a$



poursuit néanmoins. Cette dernière continue de provoquer le glissement progressif du potentiel E_i vers des valeurs plus positives, ce qui favorise de plus en plus le dépôt de l'impureté tandis que sa dissolution s'amenuise. Finalement E_i se stabilisera à un potentiel compris entre E_c et E_a , pour lequel la quantité d'impureté dissoute sera égale à celle déposée. Si les courbes intensité-potential de M et M_i sont semblables on peut estimer que E_i sera très voisin de E.

E° étant le potentiel standard du métal M à purifier, examinons le comportement des impuretés suivant la position de leurs potentiels standards E_i° par rapport à E° .

1 - E_i° est nettement plus négatif que E° , nous aurons la dissolution continuelle de M_i sans dépôt à la cathode. La purification de M sera bonne mais la contamination du bain sera maximale. Si l'ion métallique M_i^{n+} ne précipite pas de lui-même en sel, en maintenant sa concentration à un niveau faible, il faudra prévoir une régénération périodique du bain.

2 - Si E_i° est beaucoup plus négatif que E° , la dissolution de l'impureté M_i présente dans l'anode sera faible. A l'état stationnaire le potentiel E_i sera égal à E. Le rapport des concentrations en M_i^{n+} en solution sera :

$$\frac{(M_i^{n+})}{(M^{n+})} = \exp \left(- \frac{(E_i^\circ - E^\circ) nF}{RT} \right)$$

A la cathode M_i et M se déposeront dans la même proportion. Si le rapport $\frac{M_i}{M}$ dans l'anode est supérieur au rapport des concentrations

en solution, seule une faible partie de M_i sera oxydée, la majeure partie se retrouvera sous forme métallique dans les boues anodiques. Au cours de l'électrolyse il se produira une purification du métal M sans contamination du bain électrolytique. L'effet de purification sera d'autant plus grand que E_i° sera plus positif que E° .

3 - Si E_i est voisin de E , la purification de M est généralement compromise.

1-4-2- Raffinage du cuivre par une solution de sulfate acide

Dans les solutions de sulfate, utilisées industriellement, le cuivre divalent ainsi que les métaux contenus dans l'anode ne se complexent pas. Les potentiels normaux des couples ion-métal sont directement applicables pour réaliser leur classement. Le classement de la figure (6) montre que les métaux nobles Au, Pt, Pd, Ag ainsi que Te et Se sont plus positifs que le cuivre et même, sauf pour Te, beaucoup plus positifs. On peut donc prévoir la non solubilisation de ces métaux. Par contre pour les autres métaux : Pb, Sn, Co, Fe et Zn les potentiels normaux sont beaucoup plus négatifs que celui du cuivre et seront donc solubilisés, mais les différences entre les potentiels standards sont tels que des dépôts simultanés ne peuvent avoir lieu. Les impuretés se concentreront dans le bain.

Les analyses de la cathode, des boues anodiques et de l'électrolyse ont totalement confirmé ces prévisions (67). Apparemment, il pourrait exister un problème pour le tellure, mais en réalité dans l'anode il est combiné au cuivre en un composé insoluble Cu_2Te . Le sélénium est également combiné au cuivre de la même façon. Les deux composés se déposent dans les boues anodiques.

Trois métaux : Bi, As et Sb ont des potentiels standards légèrement plus positifs que celui du cuivre et si leurs concentrations en solution deviennent importantes il est alors possible de les réduire à la cathode. Le bismuth et l'antimoine qui ont une influence très importante dans les caractéristiques électriques et mécaniques du cuivre même en faible teneur (quelques dizaines de p.p.m) sont précipités par un chlorure. L'arsenic demande un traitement plus élaboré qui sort du cadre de notre étude.

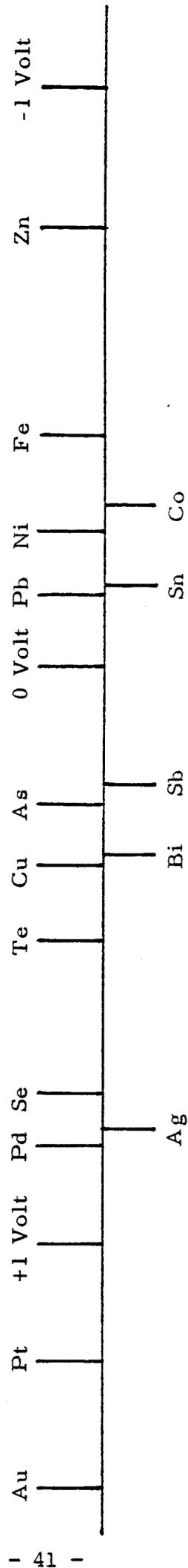


Figure 6 : Potentiels standards des métaux par rapport au cuivre divalent en milieu sulfate



1-4-3- Electrodéposition et électroraffinage du cuivre à partir de solutions de cuivre monovalent (Bibliographie)

Les bains électrolytiques utilisés pour le raffinage sont donc des solutions aqueuses de sulfate de cuivre acidifiées par l'acide sulfurique. Le transport d'un atome de cuivre de l'anode à la cathode nécessite donc deux électrons. Le même travail pourrait être exécuté avec un seul électron par utilisation d'un bain électrolytique de cuivre monovalent. De telles solutions ont retenu l'attention de nombreux chercheurs. L'ensemble de leurs travaux et conclusions concernant l'électrodéposition et l'électroraffinage sont rassemblés ci-dessous d'une manière condensée.

- Chlorure de cuivre

Engelhardt et Hosenfeld se sont intéressés dès 1924 au raffinage du cuivre à l'aide d'une solution de cuivre monovalent (69). Ils préconisèrent, pour obtenir un dépôt de qualité satisfaisante d'utiliser la composition suivante : 30 % de NaCl, 2 % de CuCl, 1 % de HCl et 1,5 g de gélatine par Kg de cuivre déposé. Les principales conclusions de leur étude sont les suivantes. Le bain est très sensible à l'oxygène de l'air et il est nécessaire de le protéger ; l'isolation est correcte en le recouvrant d'une couche d'huile. Les diverses analyses ont montré que les boues anodiques étaient composées de platine, de l'or, de sélénium, de Tellure ainsi que de Cu_2O et de Cu_2S . Le nickel, le cobalt, le zinc et le fer sont solubilisés et ne se déposent pas à la cathode à condition que leurs concentrations restent faibles. Par contre l'argent présent dans l'anode est solubilisé et déposé à la cathode.

HANSEL (5), l'année suivante, s'est heurté sans succès aux mêmes difficultés : oxydation du bain et passage de l'argent de l'anode à la cathode. Il conclut que les solutions de chlorure cuivreux ne donnent pas la qualité de raffinage atteinte par les solutions de sulfate.

Kameyama, de 1928 à 1935, a étudié le problème plus profondément. Il chercha d'abord les conditions optimales de raffinage (70), (71). Puis après une étude des potentiels d'équilibre et des tensions de polarisation (72), il s'intéressa au comportement des impuretés métalliques (73, 6). Après avoir mis au point une pompe de circulation empêchant tout contact de la solution avec l'oxygène de l'air (74), Kameyama a effectué une électrolyse de longue durée suivie d'un dosage complet de la cathode (75). Les résultats sont les suivants : Au : néant ; Ag : 0,032 % ; As : 0,00013 % ; Sb : 0,00011 % ; Bi : 0,0015 % ; Fe : 0,00023 % ; Ni : 0,00052 % ; Zn : 0,0023 % et Pb : 0,0011 %. Kameyama conclut son étude en rappelant l'importance fondamentale d'isoler le bain d'électrolyse pour éviter son oxydation (76). (Nous montrerons dans le paragraphe "stabilité à l'air des solutions de cuivre monovalent" que certaines solutions et en particulier celle du chlorure sont instables en présence d'oxygène). Il termine en comparant la qualité de raffinage obtenue avec une solution de sulfate à celle obtenue par utilisation d'une solution de chlorure cuivreux (77). Le second procédé occasionne une dépense d'énergie plus faible, mais la difficile élimination de l'argent rend le système inexploitable.

- Solution ammoniacale de cuivre

Hansel s'est intéressé également au raffinage du cuivre par électrolyse d'une solution ammoniacale de son ion monovalent. Il a obtenu un dépôt cathodique dur et compact, un bon rendement coulométrique sous une densité de courant de l'ordre de 250 A/m^2 (78, 79). Plus tard Schimmel (7) se pencha sur ce procédé et l'étudia plus profondément d'un point de vue qualitatif. Il aboutit aux conclusions suivantes : l'or, l'argent, le plomb et le zinc sont complètement éliminés par l'électrolyse et absents dans la cathode. Le fer, le nickel, l'arsenic et l'antimoine sont présents dans la cathode et leur pourcentage peut atteindre 0,01 % ; le résultat est donc bien moins satisfaisant voire inacceptable. L'or et l'argent sont insolubles et sont récupérés dans les boues anodiques. Le bismuth, le plomb et le fer forment des hydroxydes ; le nickel et le

zinc des complexes. La contamination de l'électrolyte n'affecte pas la pureté du cuivre à condition qu'elle ne dépasse pas 3g/l pour le nickel et 0,65 g/l pour le zinc. L'arsenic et l'antimoine sont solubilisés mais peuvent être adsorbés par un précipité frais d'hydroxyde hydraté de fer ou d'aluminium.

- Iodure de cuivre

Pour réaliser l'électrolyse ou le raffinage du cuivre, les producteurs de cuivre du Chili ont employé dès 1930 une solution de cuivre monovalent en milieu complexant d'iodure (80, 81). Sous une tension de polarisation de 300 mV il est possible d'atteindre une densité de courant de l'ordre de 400 A/m^2 (82). Ogata fait remarquer que l'anode a tendance à se passiver si la densité de courant devient importante (83).

La littérature nous révèle peu sur l'électroraffinage du cuivre par les solutions d'iodure. En particulier nous n'avons pas d'analyses quantitatives de la cathode qui nous permettraient d'apprécier la qualité du raffinage. C'est pour ces raisons que nous avons analysé en détail la complexation des ions Cu^+ et Ag^+ dans ces milieux.

- Thiocyanate de cuivre

Schlotter a utilisé des solutions de thiocyanate de cuivre monovalent, d'argent, de cadmium et d'or pour déposer des alliages ou des métaux purs (84). La solution de cuivre monovalent serait instable. Nishioka a remarqué qu'elle avait tendance à noircir et que durant l'électrolyse il y a formation d'ion Cu^{++} (85). Nous ne confirmerons pas ces conclusions (Voir le paragraphe "stabilité des solutions").

- Solution de thiosulfate

Gernes a étudié la possibilité d'utiliser les bains de thiosulfate pour déposer électrolytiquement des métaux (86). Il obtint un dépôt brillant de cuivre, à partir d'une solution aqueuse de chlorure cuivreux et de thiosulfate de sodium, à condition de ne pas dépasser une certaine densité de courant limite. Au dessus de cette limite, il se forme un dépôt noir de Cu_2S , alors que pour les dépôts brillants l'efficacité du courant voisine 100 % (87). Nous avons signalé lors de l'étude du système $\text{CuI} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (voltampérométrie) que l'allure des courbes intensité - potentiel prouve effectivement que nous avons une réduction simultanée du cuivre et du complexant rendant possible la formation de sulfure de cuivre à l'électrode.

- Conclusion bibliographique

La littérature est pauvre au sujet de l'électroraffinage par les solutions de complexes cuivreux, la majorité des travaux étant anciens. Seuls les bains de chlorure et d'ammoniaque ont fait l'objet d'études relativement complètes avec analyses de la cathode qui prouvent d'ailleurs l'inefficacité de ces bains vis-à-vis de certaines impuretés. Pour les autres complexants (iodure, thiocyanate, thiosulfate), les renseignements que nous avons recueilli sont plutôt relatifs à l'électrodéposition et quand ces complexants sont utilisés en raffinage, il n'y a pas de publication sur la qualité du cuivre cathodique ; nous savons quand même que le bain de thiosulfate est inutilisable. Il y a un absent dans la liste des complexants : le bromure. Apparemment il n'aurait jamais été utilisé en électroraffinage.

1-4-4- Application des données thermodynamiques à la séparation électrolytique du cuivre et de l'argent

Les figures 7, 8, 9 représentent la variation du potentiel d'une électrode d'argent et de cuivre plongeant dans une solution 10^{-3} M en ion métallique et de concentration variable en complexant Br^- , I^- ou SCN^- . On constate que le milieu le plus favorable au raffinage sera le milieu thiocyanate car le potentiel de l'électrode d'argent est toujours plus positif (350 mV) que celui de l'électrode de cuivre ; par contre les milieux iodure et bromure seront plus favorables car la séparation des potentiels est faible.

Pour les complexants étudiés nous avons calculé le potentiel normal apparent :

$$E^{\circ}_{\text{app}} = E^{\circ} - \frac{2,3 RT}{F} \log \beta_p$$

Comme nous l'avons vu précédemment, le pourcentage d'argent déposé avec le cuivre dépend des potentiels normaux apparents. Nous pouvons donc en déduire les teneurs théoriques en argent dans le cuivre électrolytique. Les résultats sont reportés dans le Tableau 10.

1-4-5- Stabilité des bains à l'air

Il est important qu'une solution qui peut trouver une application à l'échelon industriel soit stable à l'air. Ainsi les précautions d'isolation qui entraîneraient des complications techniques et des difficultés d'exploitation ne sont pas nécessaires.

La solution de chlorure cuivreux est instable à l'air (cf étude bibliographique). Le chlorure cuivreux est quasiment insoluble dans les solutions neutres et concentrées d'un chlorure alcalin. En milieu acide, la solubilité croît substantiellement et l'action de l'oxygène dans le processus d'oxydation se résume à l'équation chimique suivante :

Fig. 7 : Variation des potentiels du cuivre et de l'argent par rapport aux solutions de leur sel (0,001 M) complexé par le bromure

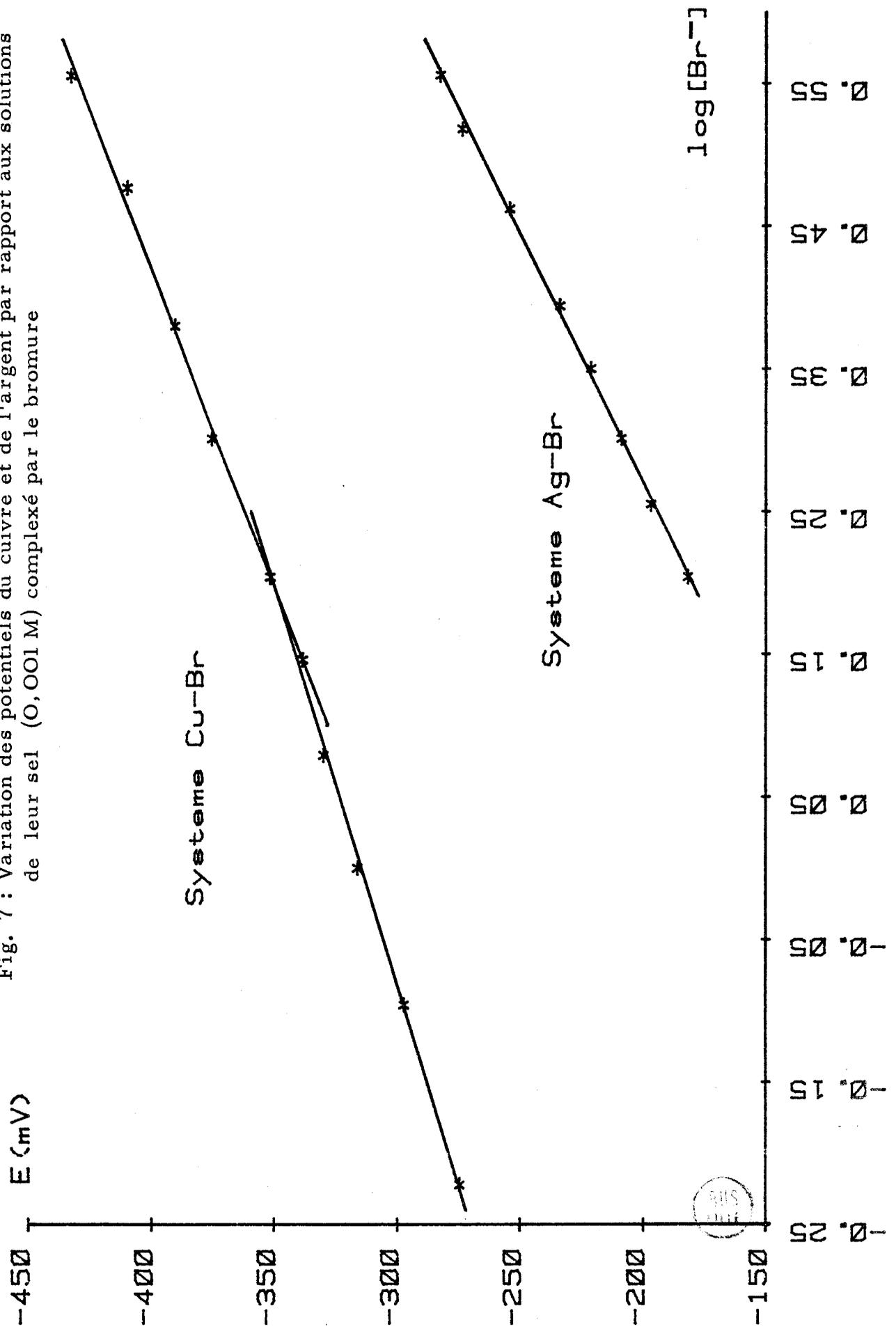


Fig. 8 : Variation des potentiels du cuivre et de l'argent par rapport aux solutions de leur sel (0,01 et 0,001 M) complexé par l'iodure

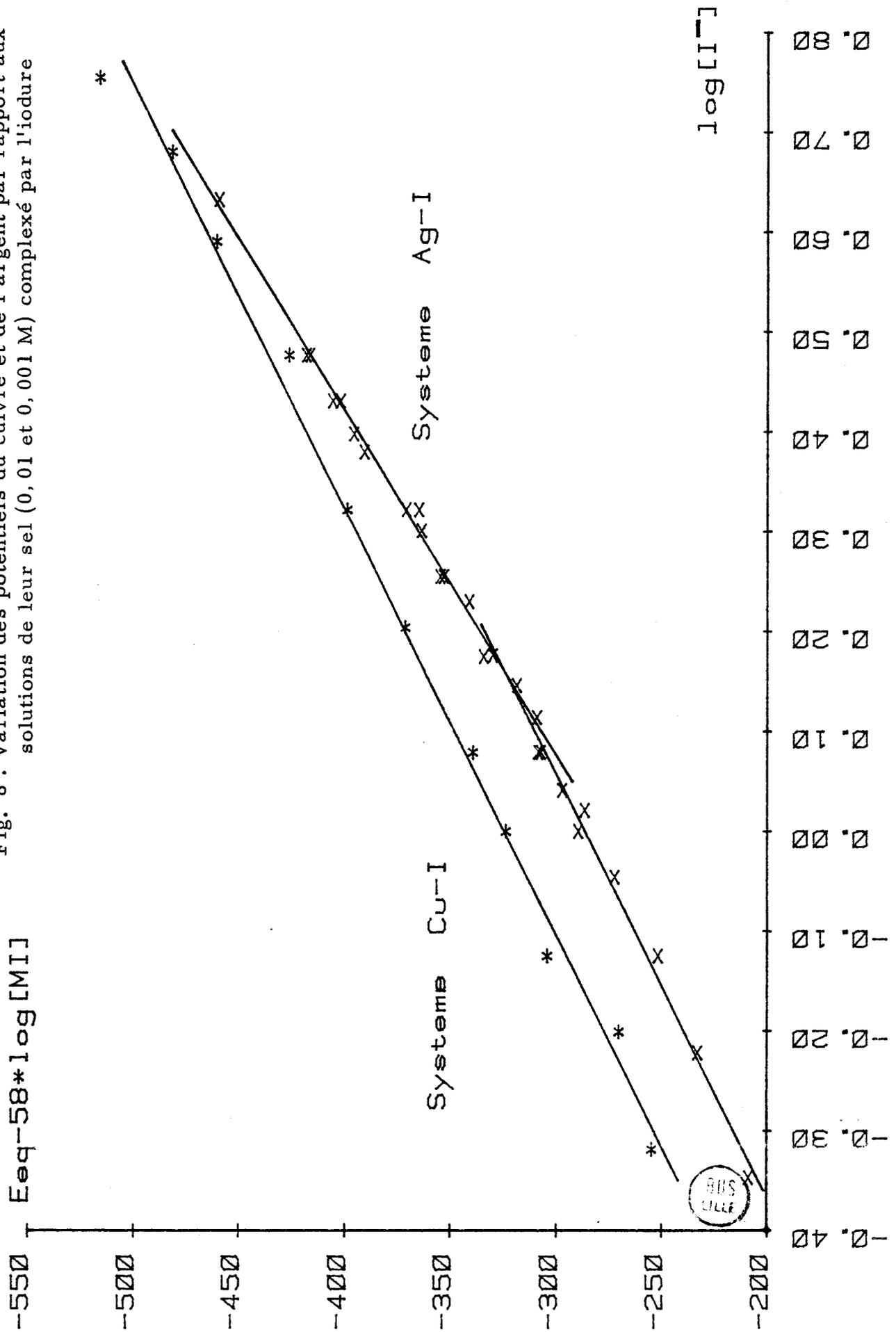


Fig. 9 : Variation des potentiels du cuivre et de l'argent par rapport aux solutions de leur sel (0,001 M) complexé par le thiocyanate

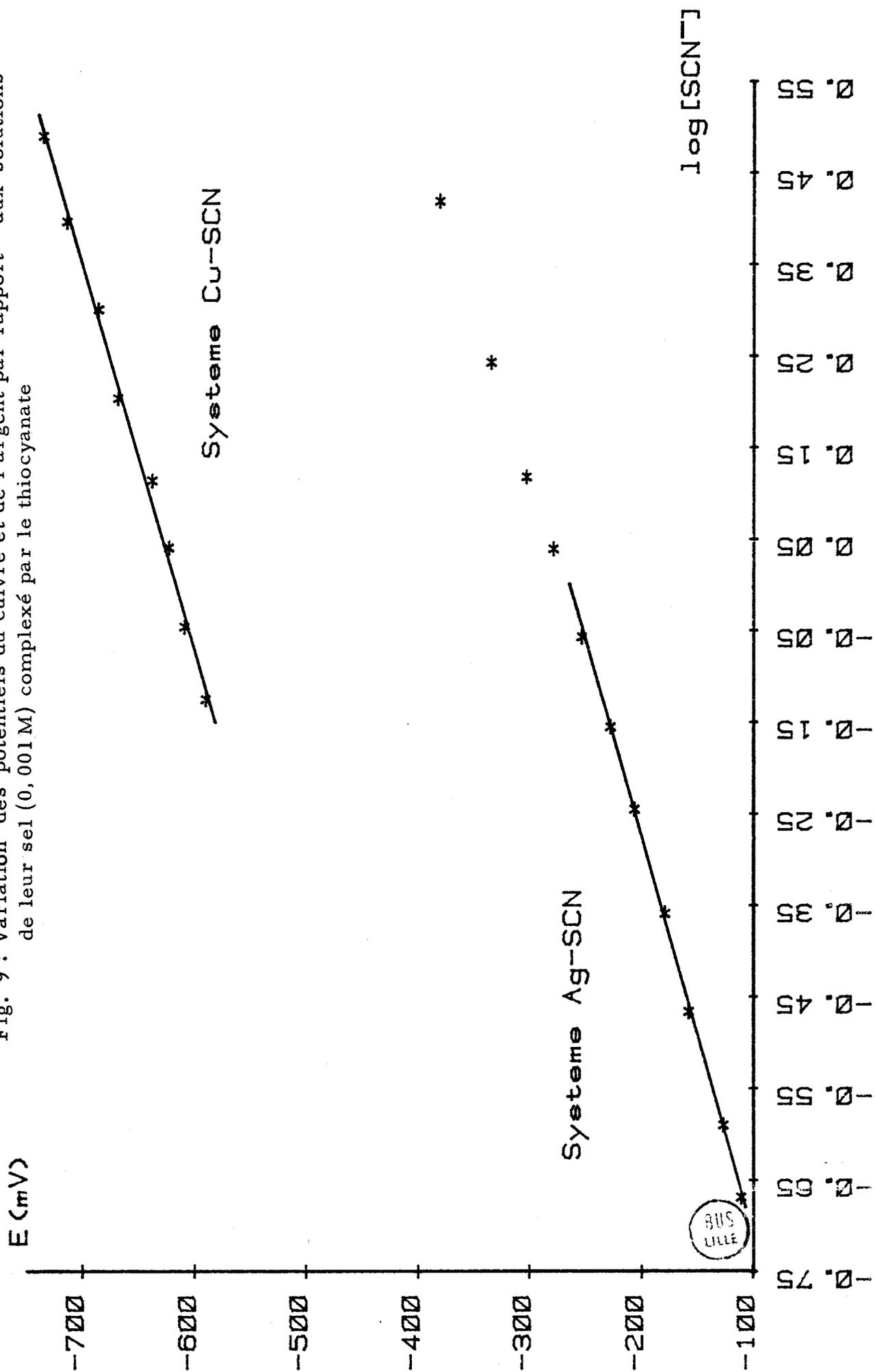
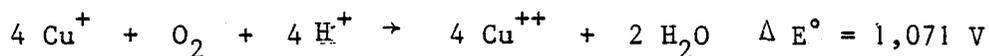


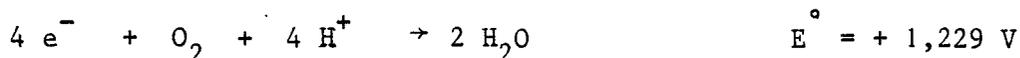
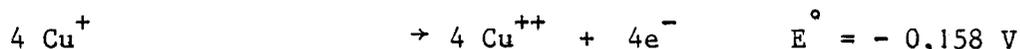
Tableau 10 : Teneurs théoriques d'argent dans la cathode obtenues par électrolyse de solutions complexantes de titre 1,0 M

Ligands	Argent (I)		Cuivre (I)		$E_{Ag} - E_{Cu}$ (mV)	Estimation de la proportion d'argent dans la cathode
	log p	E_{Ag}/E_{H_2} (mV)	log p	E_{Cu}/E_{H_2} (mV)		
Cl ⁻	5,3 [§]	492	5,65 [§]	192	300	6,7 p.p.m.
Br ⁻	8,67	297	7,01	113	184	672 p.p.m.
I ⁻	14,32	- 30	10,32	- 79	49	14 %
SCN ⁻	11,12	155	12,36	-197	352	0,9 p.p.m.
SO ₃ ²⁻	8,29	319	8,92	3	316	3,5 p.p.m.
NH ₃	7,95	345	10,87 [§]	-110	455	14x10 ⁻³ p.p.m.

§ : Valeurs moyennes relevées dans la littérature



somme des deux réactions



Cette première phase d'oxydation du Cu^+ est très favorable. Voyons maintenant si le Cu^{++} formé peut être réduit en Cu^+ par action du cuivre métallique en contact avec la solution, ou par action directe des chlorures libres.

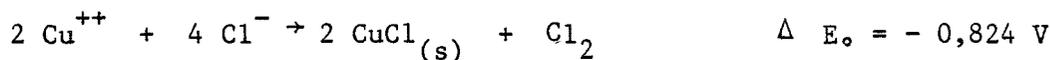
Premier processus :



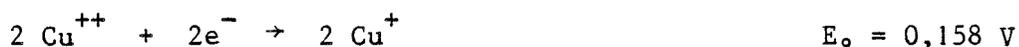
Somme des réactions partielles



La réduction du cuivre de cette manière n'est pas réalisable thermodynamiquement. Le second processus est le suivant :

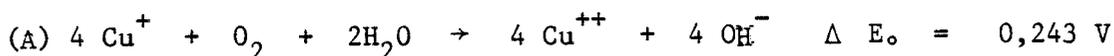


réaction globale somme de ces trois réactions

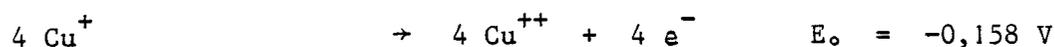
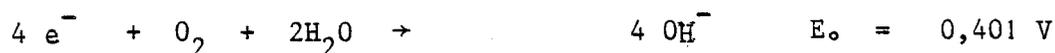


On aboutit à nouveau par ce second procédé à une instabilité. On peut donc conclure qu'une solution de chlorure cuivreux est instable quand elle est en contact avec l'air, même en présence de cuivre métallique.

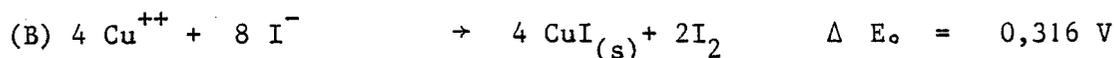
Prenons maintenant l'exemple de l'iodure de cuivre. Cette fois la solution d'iodure alcalin dissout une quantité notable de CuI à pH neutre. L'action de l'oxygène diffère du cas précédent et est celle-ci.



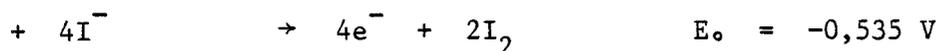
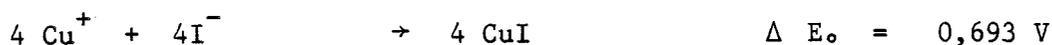
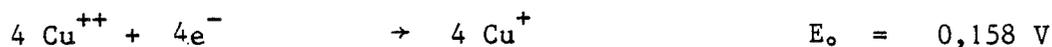
cette réaction se décompose en deux phases



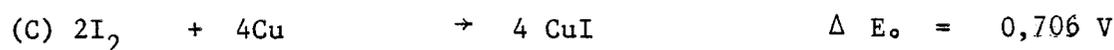
L'iodure libre réagit sur les Cu^{++} formés pour précipiter du CuI.



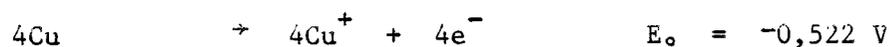
Cette équation chimique est la résultante de trois réactions primaires.



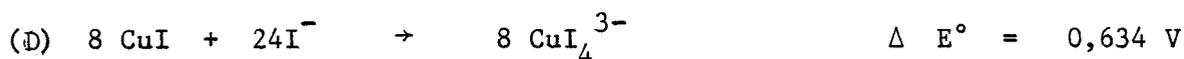
L'iode formée lors de la réduction du cuivre divalent réagit à son tour sur le cuivre métallique pour former encore du CuI.



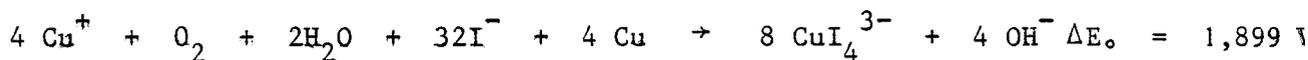
en effet, la décomposition de cette réaction est



Si nous supposons que le complexe cuivreux en solution concentrée d'iodure est CuI_4^{3-}



Finalement, on s'aperçoit que le cycle thermodynamique est possible. L'ensemble des étapes A, B, C, D donne l'équation globale.



On peut remarquer que l'action de l'oxygène provoque une dissolution du cuivre en basicifiant la solution. On pourrait démontrer par un calcul similaire que les solutions de bromure et d'ammoniaque sont instables et que celles de sulfite et de thiocyanate sont par contre stables en présence du cuivre.

1-4-6- Conclusion

A l'aide de ces deux critères nous pouvons d'ores et déjà classer les complexants. Il apparaît que les solutions de bromure et d'iodure sont totalement inadaptées pour la séparation électrolytique du cuivre et de l'argent. Celle de chlorure serait acceptable à la limite mais les analyses de Kameyama (76) ont montré qu'en réalité, à cause de l'oxydation du bain au contact de l'air, la séparation de deux métaux est beaucoup moins complète que prévue. Il a dosé jusqu'à 300 p.p.m d'argent dans la cathode.

La solution ammoniacale est la meilleure selon le critère de séparation. Mais en réalité la solution est totalement instable : nous avons vérifié que la proportion de Cu^{++} est très importante. Le gain énergétique serait ainsi fort réduit, sans parler de la surtension vraisemblablement plus importante dans ce type de solution à cause de sa faible conductivité. De plus des analyses ont montré que l'affinage vis-à-vis de plus autres métaux est très insatisfaisant (7).

Nous avons vu, lors de l'étude du système $\text{CuI} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ que nous avons une réduction simultanée du cuivre et du solvant, ce qui explique

la formation de Cu_2S à la cathode (87).

Reste alors deux complexants : le thiocyanate et le sulfite qui donnent tous deux des solutions cuivreuses stables tout en permettant de séparer l'argent du cuivre de façon acceptable. Le complexant préférable serait le premier car d'une part l'affinage est légèrement meilleur et d'autre part les sels alcalins de thiocyanate sont beaucoup plus solubles que ceux de sulfite.

II PARTIE

ANNEXES THEORIQUES

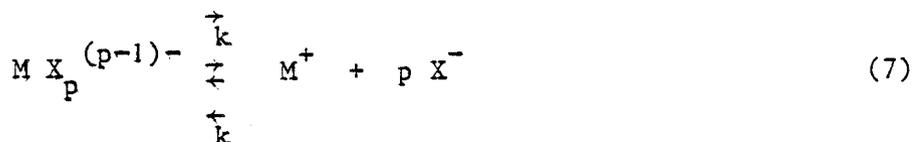
ET

EXPERIMENTALES

2 - 1 - Etude des courbes Intensité-Potentiel

2-1-0- Introduction

Pour toutes les solutions que nous avons étudiées, l'espèce métallique se trouve sous forme de complexe $M X_p^{(p-1)-}$. Pour se réduire à une électrode et donner le métal M, ce complexe doit d'abord se dissocier pour donner l'ion M^+ qui sera réduit à l'électrode. L'oxydation correspond au processus inverse. Les réactions électrochimiques peuvent se dissocier en deux étapes :



La vitesse de la réaction globale et par conséquent le courant dépendra des constantes de vitesse des différentes réactions. Si le complexe est inerte (\vec{k} et \overleftarrow{k} faibles) le courant cathodique sera limité par la vitesse de décomplexation ; il sera très faible. Par contre si le complexe est très labile (\vec{k} et \overleftarrow{k} très grands) le système sera toujours à l'équilibre même au voisinage de l'électrode : toute consommation ou production de M^+ sera immédiatement compensée par une réaction de décomplexation ou de complexation. Dans ce dernier cas, le courant sera limité par l'étape électrochimique proprement dite dans laquelle nous pouvons remplacer la concentration en ions M^+ par la concentration analytique en métal. Ces premières expériences ont montré que tous les complexes étudiés pouvaient être considérés comme labiles ; c'est donc uniquement ce cas que nous retiendrons. Nous étudierons d'abord les courbes intensité-potentiel d'un système simple afin de les comparer à nos résultats expérimentaux.

2-1-1- Courbes intensité-potential d'un système simple

La réaction (8) est caractérisée par deux constantes : k_c la constante de vitesse de la réaction cathodique et k_a la constante de vitesse de la réaction anodique. La vitesse globale de la réaction est donc :

$$v = v_c - v_a = k_c (C_{M^+})_{x=0} - k_a (C_M)_{x=0} \quad (9)$$

où $(C_{M^+})_{x=0}$ représente la concentration de l'ion M^+ à la surface de l'électrode qui est généralement différente de la concentration au sein de la solution $(C_{M^+})_{x=\infty}$ ou C_M . C_M représente la concentration ou l'activité de l'espèce réduite. Ici M est le métal lui-même et nous pouvons considérer l'activité du métal égale à 1. Le courant traversant la cellule sera :

$$i = i_c - i_a = n F A (v_c - v_a) = n F A (k_c (C_{M^+})_{x=0} - k_a)$$

où n est le nombre d'électrons échangés ($n = 1$ dans notre cas), F la constante de Faraday et A la surface de l'électrode. Comme l'indique la théorie cinétique électrochimique, les constantes k_c et k_a sont fonction du potentiel E imposé à l'électrode (97)

$$k_c = k^\circ \exp \left(-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right)$$

$$k_a = k^\circ \exp \left((1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right)$$

avec k° : constante de vitesse standard caractéristique de la réaction
 α : coefficient de transfert indépendant de E . Il est généralement voisin de 0,5 pour un transfert électronique simple
 E° : potentiel standard du système considéré.

En remplaçant les constantes k_a et k_c par leur valeur on obtient :

$$i = nFAk_0 \left((C_{M^+})_{x=0} \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^\circ)\right) - \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^\circ)\right) \right) \quad (10)$$

A l'équilibre, les courants de réduction et d'oxydation sont égaux ;
il s'ensuit que

$$i_c = i_a = i_0 = nFAk_0 (C_{M^+})_{x=0} \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ)\right) =$$

$$nFAk_0 \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ)\right) \quad (11)$$

égalité dont on déduit la relation de NERNST.

Pour connaître la variation du courant en fonction du potentiel il faut connaître la concentration en ion M^+ à la surface de l'électrode. Cette concentration varie avec le mode de transfert de matière vers l'électrode. Dans le cas d'une électrode à disque tournant et si la migration de M^+ a été éliminée par l'emploi d'un électrolyte support (le sel complexant dans nos expériences) on peut montrer (98) que le seul mode de transfert de matière est la diffusion et que le modèle de la couche limite de Nernst s'applique. Selon ce modèle, la solution est homogène jusqu'à une distance δ de l'électrode et entre la surface et la limite δ il s'établit un gradient de concentration stationnaire.

Le courant pour une réduction s'écrit alors :

$$i = nFA \frac{D}{\delta} (C_{M^+} - (C_{M^+})_{x=0}) \quad (12)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'ion et δ l'épaisseur de la couche de diffusion. D'après l'expression on constate que le courant prendra une valeur limite quand $(C_{M^+})_{x=0}$ sera nul, ce qui se produit

quand le potentiel de l'électrode est très négatif : la vitesse du transfert électronique est infinie et c'est la diffusion de M^+ vers l'électrode qui limite le courant

$$i_1 = n F A \frac{D}{\delta} C_{M^+} \quad (13)$$

En combinant les équations (10), (11), (12), et (13) et en posant

$$E - E_{eq} = \eta$$

où η est la surtension on obtient finalement :

$$i = i_o \frac{\exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{i_o}{i_1} \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right)} \quad (14)$$

Dans la figure 10 nous avons représenté les courbes normalisées $i = f(\eta)$ pour différentes valeurs du rapport i_o/i_1 . C'est-à-dire pour différentes constantes de vitesse standard k° . On constate que les courbes tendent vers une limite quand le rapport i_o/i_1 est très grand. En effet, dans ce cas nous pouvons négliger 1 devant le terme exponentiel du dénominateur de l'équation (14) qui se réduit alors à l'expression

$$i = i_d \left(1 - \exp\left(-\frac{nF}{RT} \eta\right)\right) \quad (15)$$

Pour un transfert électronique rapide la courbe $\ln \frac{i_1 - i}{i} = f(E)$ doit être une droite de pente $\frac{RT}{nF}$ passant par zéro pour $E = E_{eq}$. Dans la figure 11 nous avons représenté les transformées logarithmiques pour un système rapide et pour les autres cas considérés dans la figure (10).

Fig. 10 : Courbes I-E théoriques et normalisées : influence de la valeur du rapport $I_{lim.}/I_0$ sur leur allure

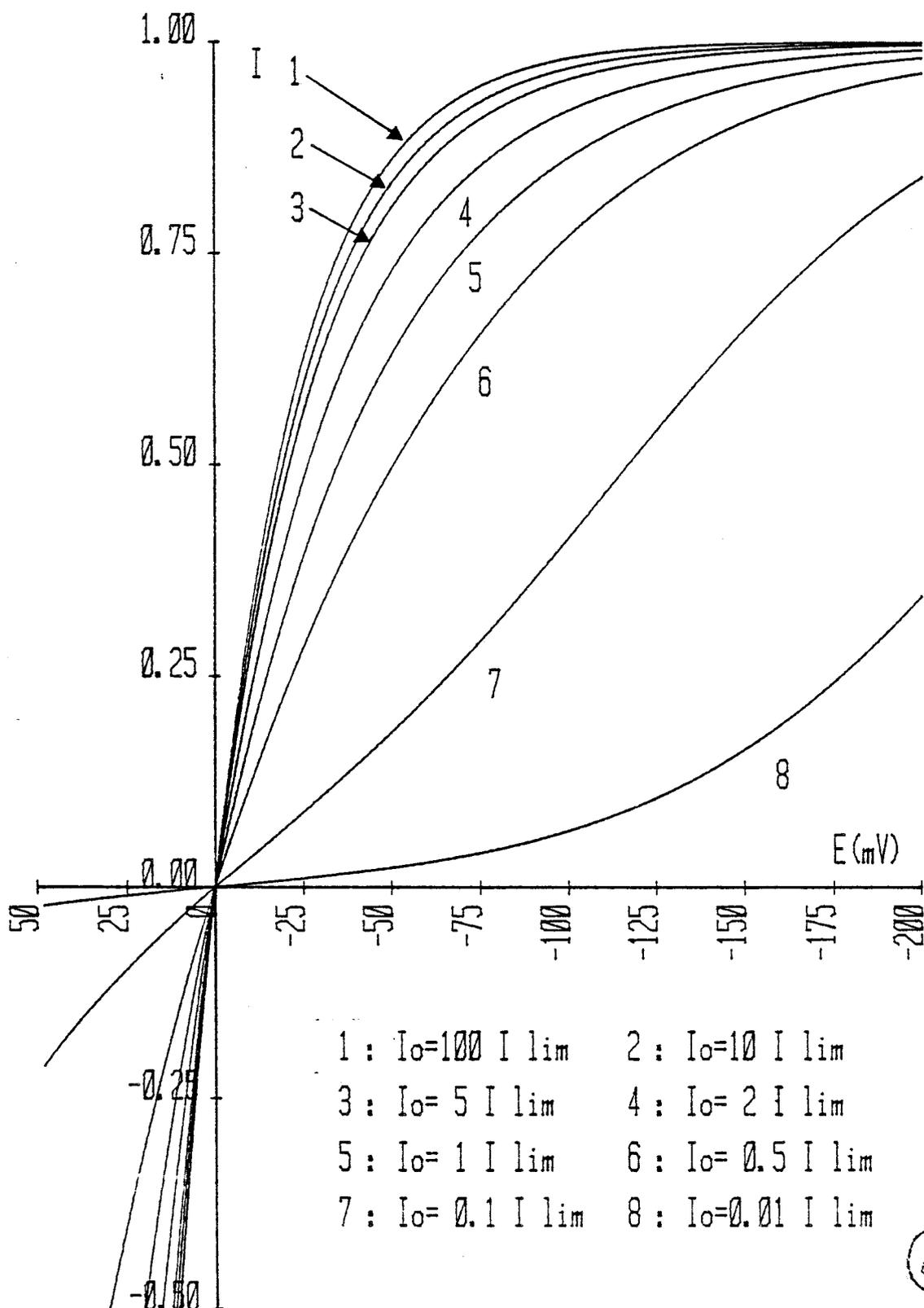
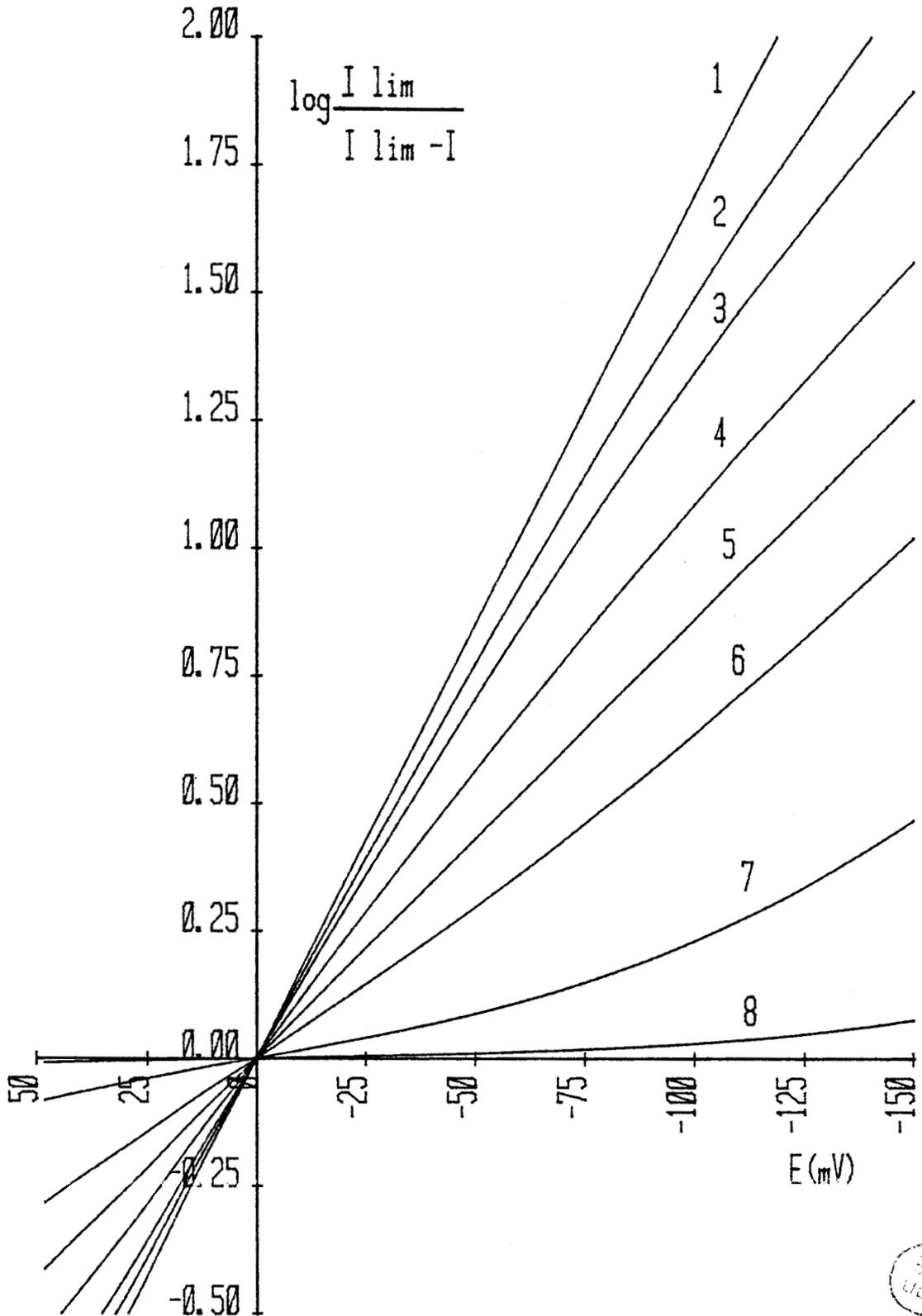


Fig. 11 : Transformées logarithmiques des courbes I-E de la figure 10



2-1-2- Comparaison avec les courbes expérimentales

La figure 12 montre un exemple typique de courbe intensité-potentiel obtenue pour le cuivre en milieu complexant ; d'autres exemples sont donnés en annexe pour l'argent et le cuivre. On constate immédiatement que la courbe diffère sensiblement de l'allure des courbes théoriques de la figure 10. Sur les courbes expérimentales on peut distinguer trois domaines :

- surtensions anodiques ; le courant augmente exponentiellement avec la surtension comme pour un système rapide

- surtensions cathodiques : la variation du courant correspond à celles d'un système rapide. Dans tous les cas étudiés, le courant limite est proportionnel à la concentration analytique en métal et varie linéairement avec la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode. La réduction est donc contrôlée par la diffusion ; les constantes de vitesses de complexation et de décomplexation sont très grandes et ne limitent pas le courant.

- faibles surtensions : on constate une inflexion dans la courbe au voisinage du potentiel d'équilibre. Un tel phénomène avait déjà été observé sans être totalement expliqué pour l'argent en milieu non complexant (94) et pour le cuivre et l'argent en milieu non aqueux (95, 96). Contrairement à la partie cathodique, le courant dans cette zone est peu reproductible : l'importance de cette inflexion varie d'une expérience à l'autre.

2-1-3- Essai d'interprétation

On ne peut pas expliquer l'allure des courbes $I - E$ par l'équation théorique (14) correspondant au système simple. Une constante de vitesse de transfert électronique faible donne une inflexion autour du potentiel d'équilibre (courbe 8 de la figure 10) mais dans ce cas les

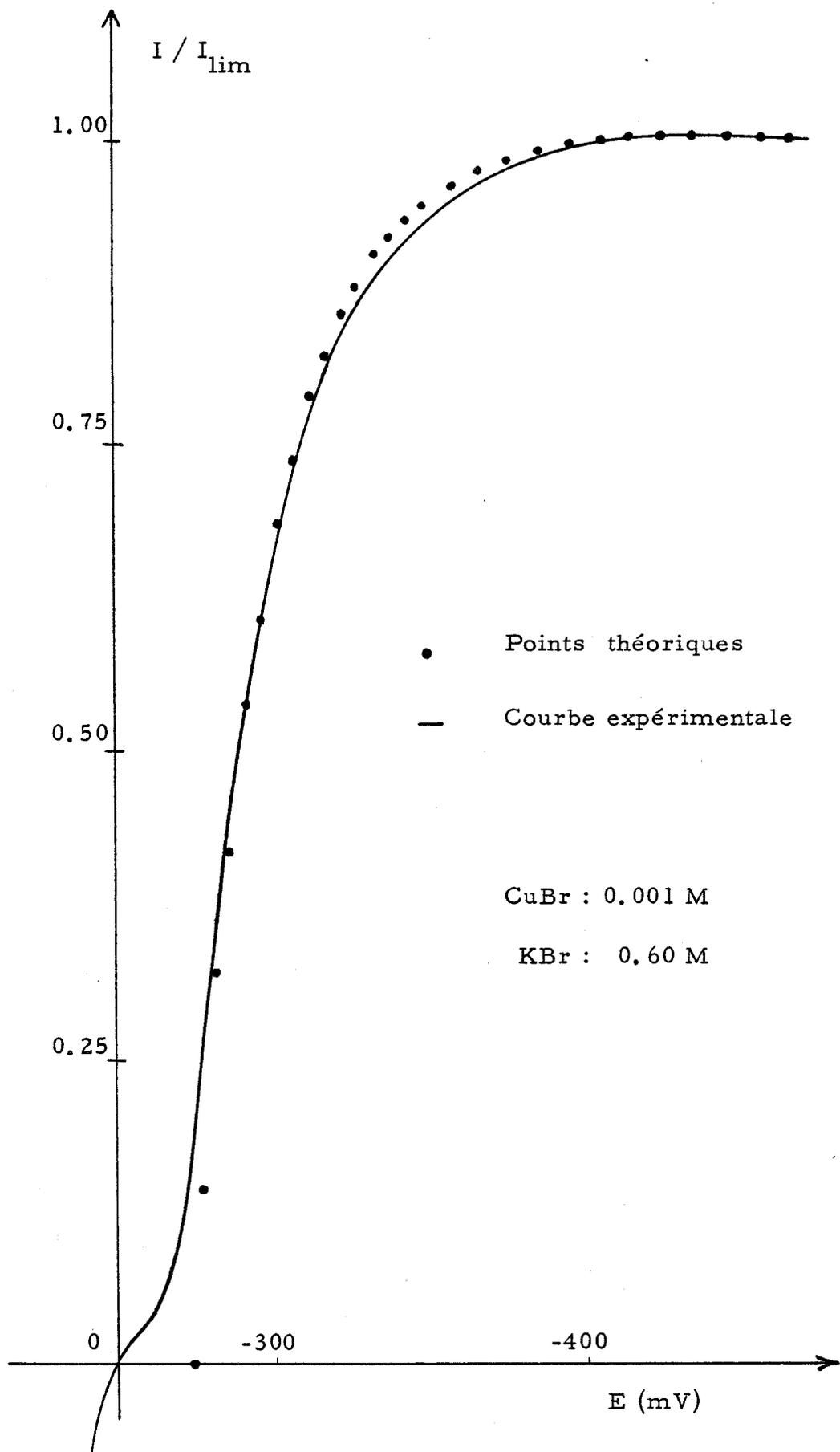


Fig 12 : Comparaison des courbes expérimentale et théorique (système Cu - Br)



branches cathodique et anodique s'écartent fortement des courbes que nous obtenons. La transformée logarithmique des branches cathodiques des courbes expérimentales sont des droites de pente proches de la valeur théorique de 58 mV (tableau 11). Nous pouvons donc dire que le système est rapide ou quasi rapide et que l'inflexion au voisinage de l'équilibre est dû à un autre phénomène qui perturbe le système.

L'équation (15) montre que le courant global se compose de deux termes : un courant cathodique, i_1 , et un courant anodique, $i_1 \exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right)$. Nous avons cherché à déterminer quel facteur correctif il fallait apporter à l'un ou l'autre des termes pour reproduire les résultats expérimentaux. Il y a deux possibilités : introduire une exaltation du courant cathodique au voisinage de E_{eq} ou une atténuation de la réaction anodique. La première hypothèse est invraisemblable, la seconde est plus plausible. En effet dans l'établissement de l'expression (14) nous avons supposé que l'activité de la surface était constante et indépendante du potentiel, ce qui n'est pas forcément vrai. Parmi différents types de variation possibles nous avons constaté que l'expression (16) permettait d'interpréter nos résultats.

$$(C_M)_{x=0} = y + \frac{1 - y}{1 + \exp((\eta + A) \cdot B)} \quad (16)$$

où y représente l'activité finale ; nous avons pris $x = 0,2$

B une constante qui définit la zone de potentiel sur laquelle se produit le blocage (figure 13)

A la valeur du potentiel où se produit ce blocage

La figure 14 montre qu'à l'aide de ce facteur correctif il est possible de reproduire l'allure des courbes expérimentales.

Pour la branche anodique le terme en $\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right)$ devient vite

prépondérant et, pour les fortes surtensions anodiques, on obtient le même type de variation du courant que pour un système rapide, mais pour des potentiels plus positifs.

Système	Pente en mV	Ecart-type en mV
CuSCN-KSCN	65.2	4.0
CuBr-KBr	65.4	2.0
CuI-KI	64.0	4.0
AgSCN-KSCN	59.2	1.9
AgBr-KBr	56.9	1.5
AgI-KI	58.4	5.4

Tableau 11 : Pentes expérimentales obtenues par la transformée logarithmique



Fig. 13 : Variation de l'étendue de la zone de blocage de l'électrode

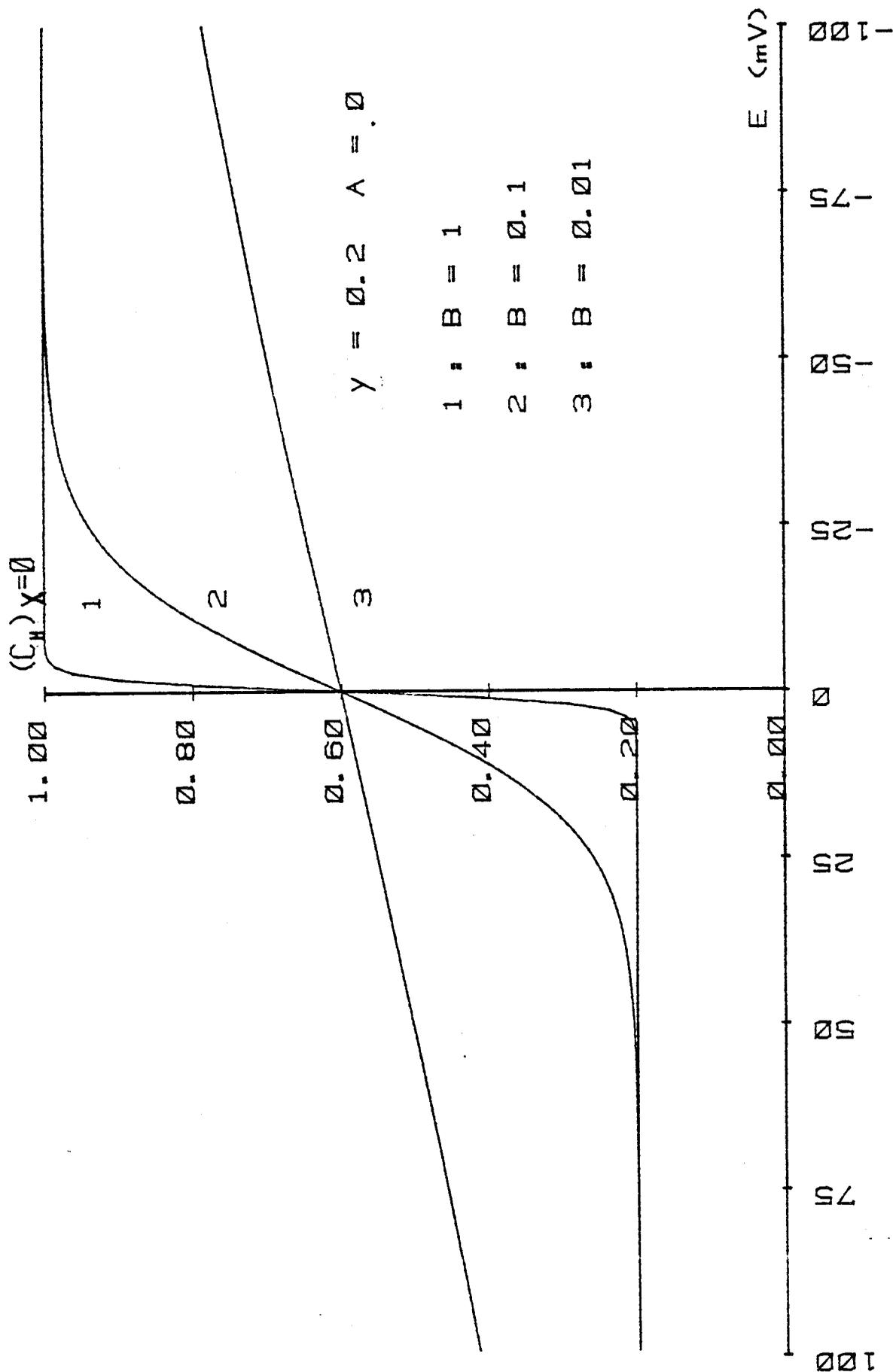
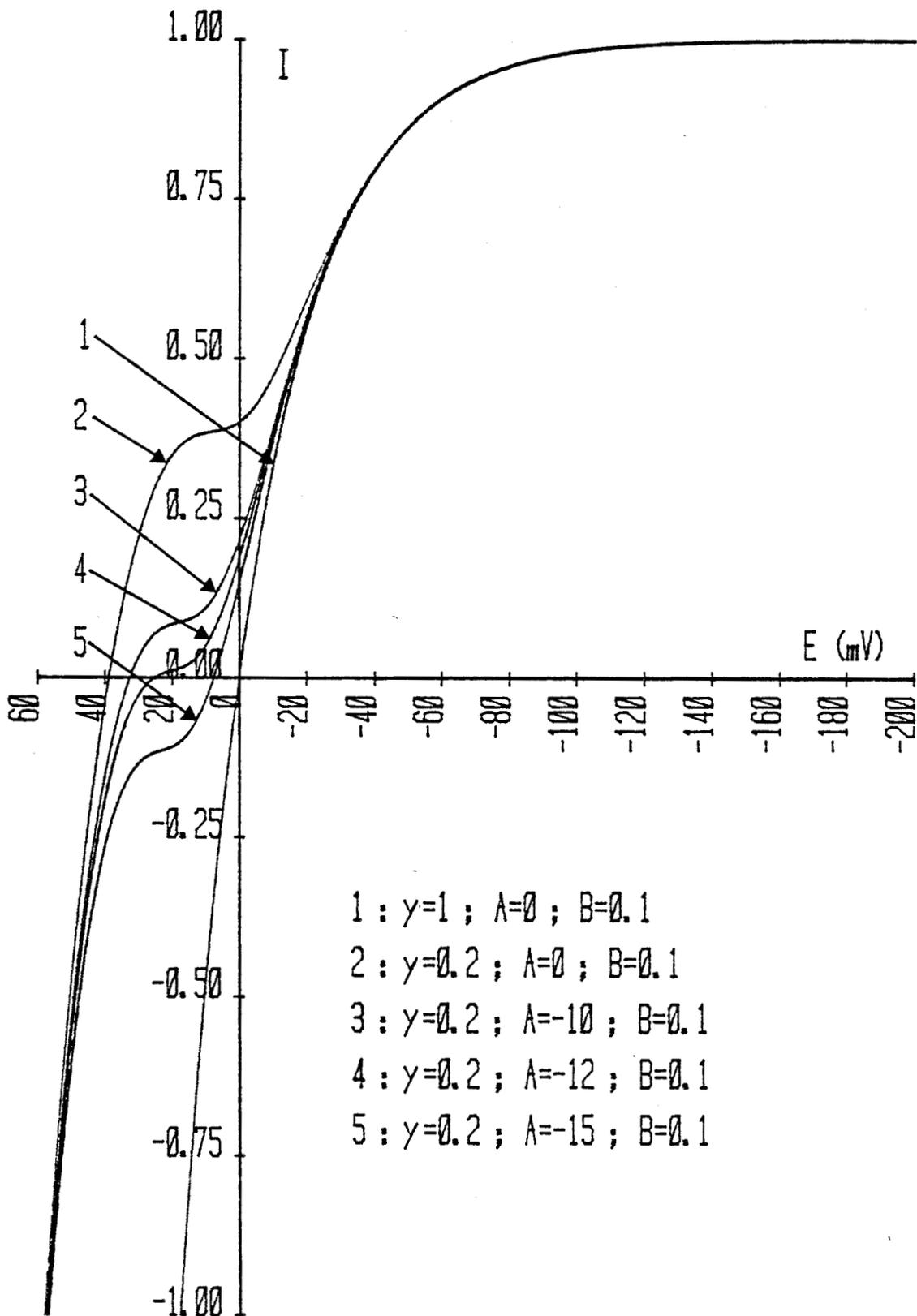


Fig. 14 : Courbes théoriques avec inflexion



Remarque : Nous avons appliqué le facteur correctif à l'activité du métal. Du point de vue formel nous aurions obtenu le même résultat en l'appliquant à la constante de vitesse de la réaction anodique.

Si l'inflexion observée correspond à une variation de l'activité du métal, donc à une variation de la surface, il n'est pas étonnant que nous ayons observé des différences entre les manipulations et des variations lentes du courant au voisinage de E_{eq} . Lors d'une expérience que nous n'avons pas pu reproduire, nous avons obtenu des courants stables et nous avons pu tracer point par point les courbes de la figure 15. Sur ces courbes dont l'échelle de potentiel est très dilatée nous constatons que près du point d'inflexion le courant est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode. Le courant est donc limité par un transfert électronique lent. Il est donc normal que les courbes intensité-potentiel obtenues lors d'un balayage triangulaire de potentiel présentent une hystérésis d'autant plus marquée que la vitesse de balayage est grande (figure 16).

Nous venons de montrer que le ralentissement de la réaction anodique peut s'interpréter par une variation de l'activité du métal. Pour essayer de déterminer l'origine de cette variation, nous avons réalisé une série d'études du système Ag/Ag^+ dans divers milieux complexants ou non, contenant des ions s'adsorbant ou non à l'électrode. Nous n'avons pas pu établir de corrélation entre ces propriétés et la forme et l'importance de l'inflexion.

2-1-4- Justification de la méthode de détermination de E_{eq}

Par potentiométrie on mesure le potentiel du système électrochimique lorsque le courant est nul. A cause de l'inflexion ce potentiel est mal défini et selon nos hypothèses, il ne correspond pas au véritable potentiel thermodynamique mais il est caractéristique de

Fig. 15 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur l'allure de la courbe I-E au voisinage de l'inflexion

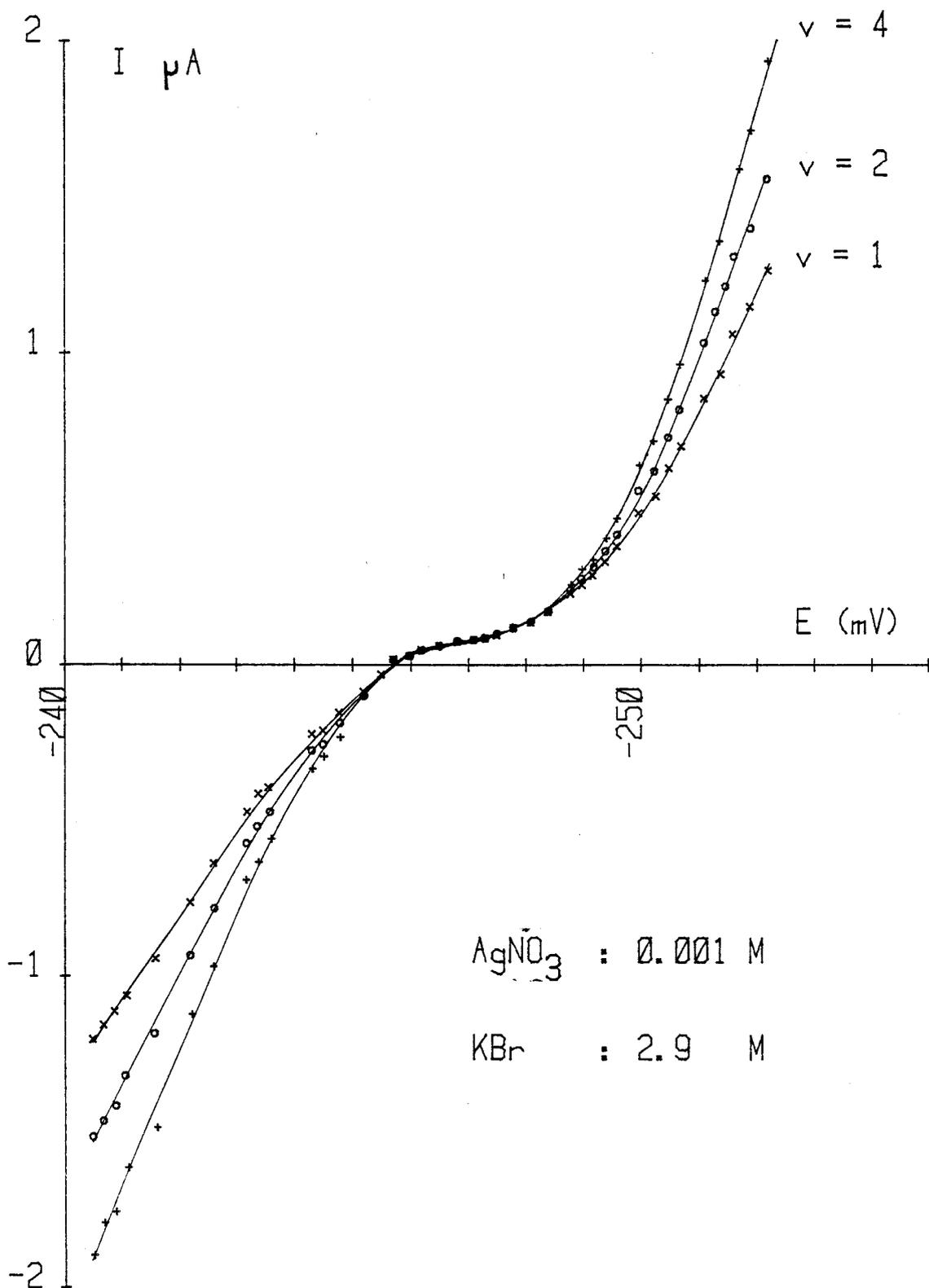
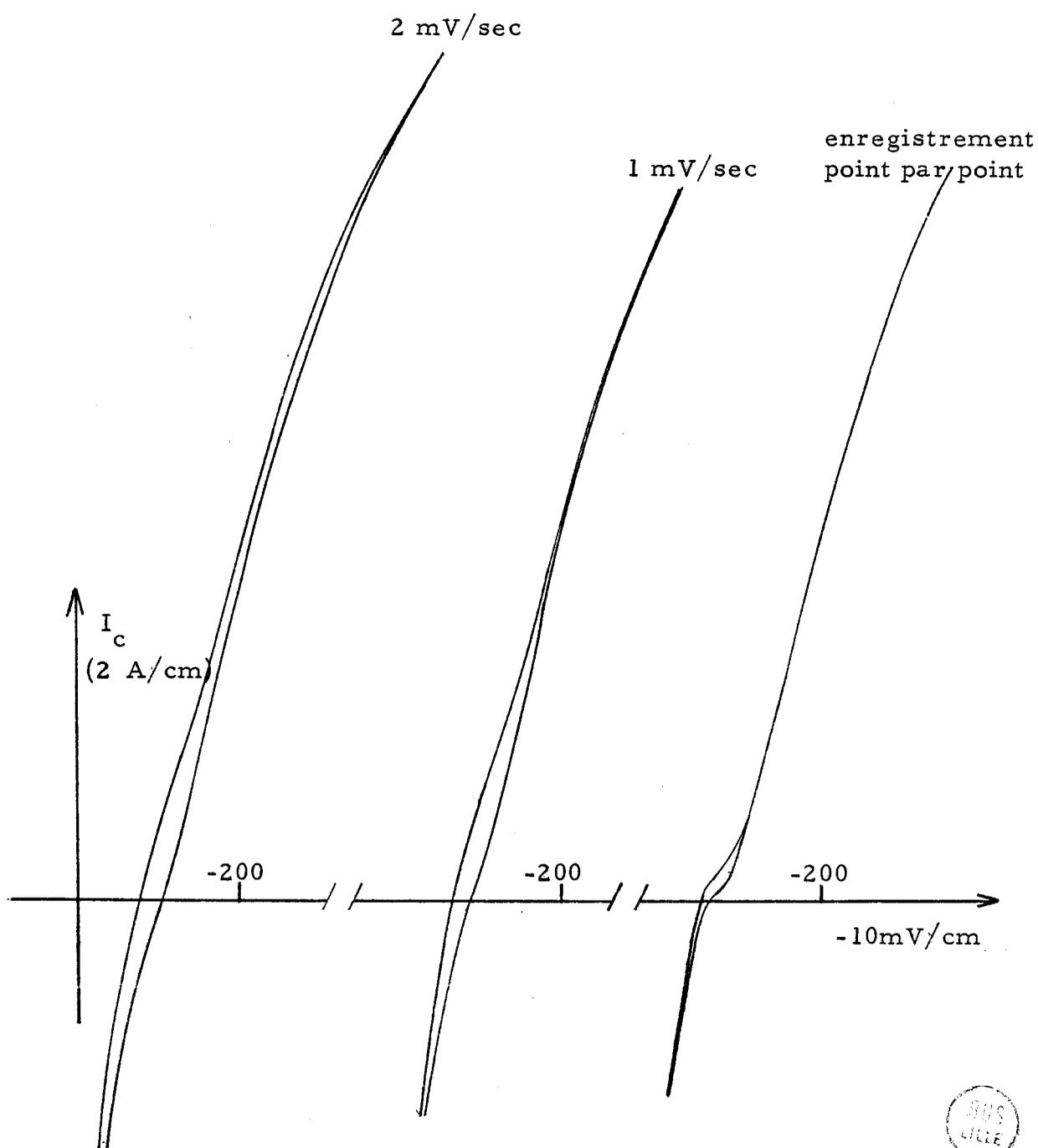


Fig 16 : Influence de la vitesse de balayage
sur l'allure de l'inflexion

Solution -AgNO₃ : 0.001 M
- KBr : 1.8 M



la surface du métal. Ce véritable potentiel d'équilibre du système peut être obtenu en extrapolant la partie cathodique de la courbe ou mieux en extrapolant jusque 0 la transformée logarithmique. Sur la figure 17 nous avons reporté la variation de $\log \frac{i_1 - i}{i_1}$ en fonction

de η pour la courbe 4 de la figure 14. On constate que les points s'écartent de la droite théorique quand le log est inférieur à 0,5. De plus sur la courbe expérimentale de la figure 18 on remarque également un écart quand le log est supérieur à 1,5 ; ceci est dû à l'incertitude sur la détermination du courant limite.

Pour obtenir la valeur de E_{eq} pour les systèmes étudiés nous avons extrapolé jusque zéro, en utilisant une méthode de moindres carrés linéaires, les transformées logarithmiques en ne retenant que les valeurs comprises entre 0,5 et 1,5.

Remarque : Cas des solutions de NaSCN.

Pour toutes les complexants étudiés, le courant limite est proportionnel à la concentration en sel métallique, et, pour une concentration donnée, indépendant de la concentration en complexant. Cependant dans le cas des solutions de NaSCN, le palier de courant diminue fortement avec la concentration ; ceci est vraisemblablement dû à une forte augmentation de la viscosité de la solution.

Fig. 17 : Transformée logarithmique des courbes théoriques
1 et 4 de la figure 14

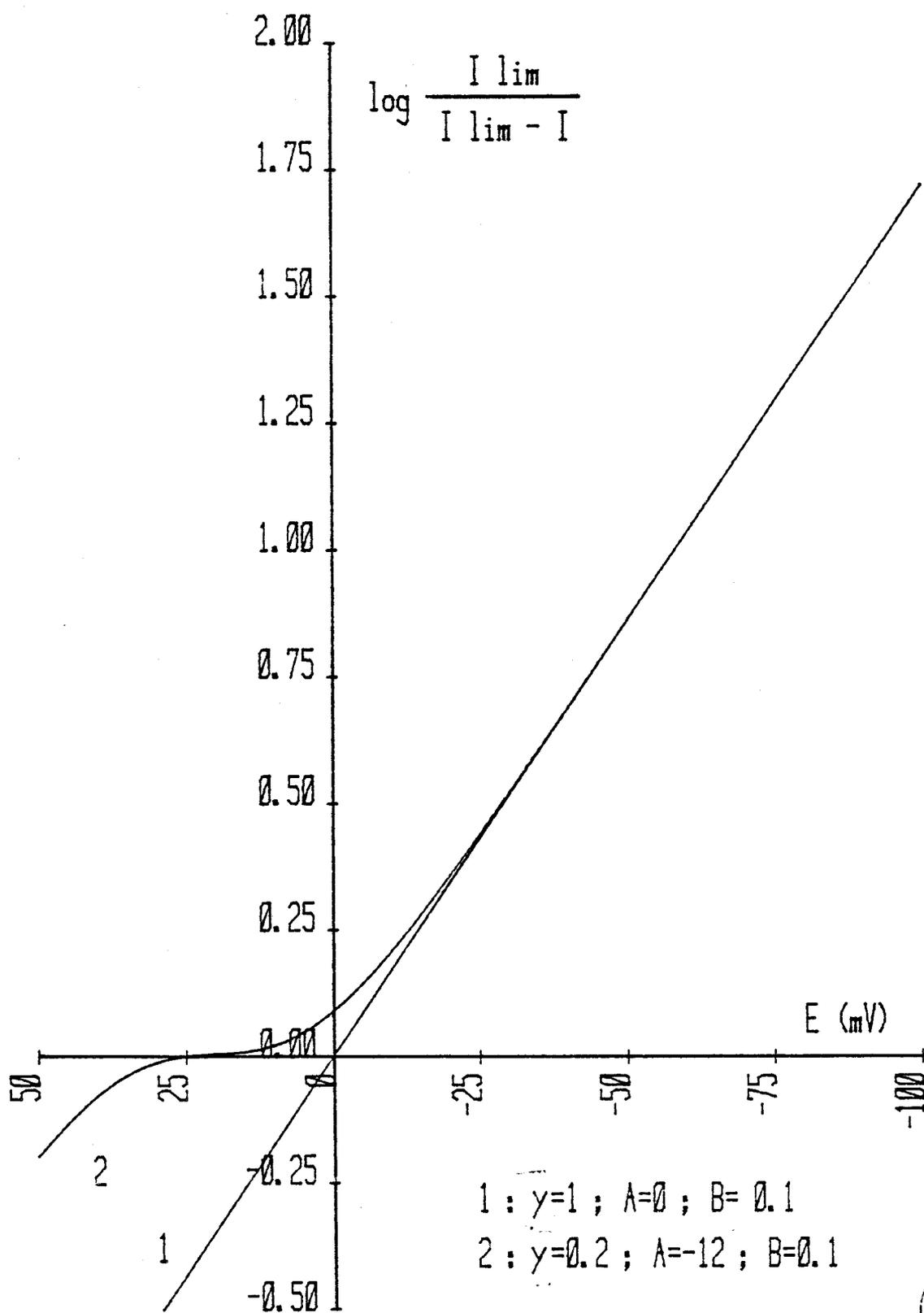
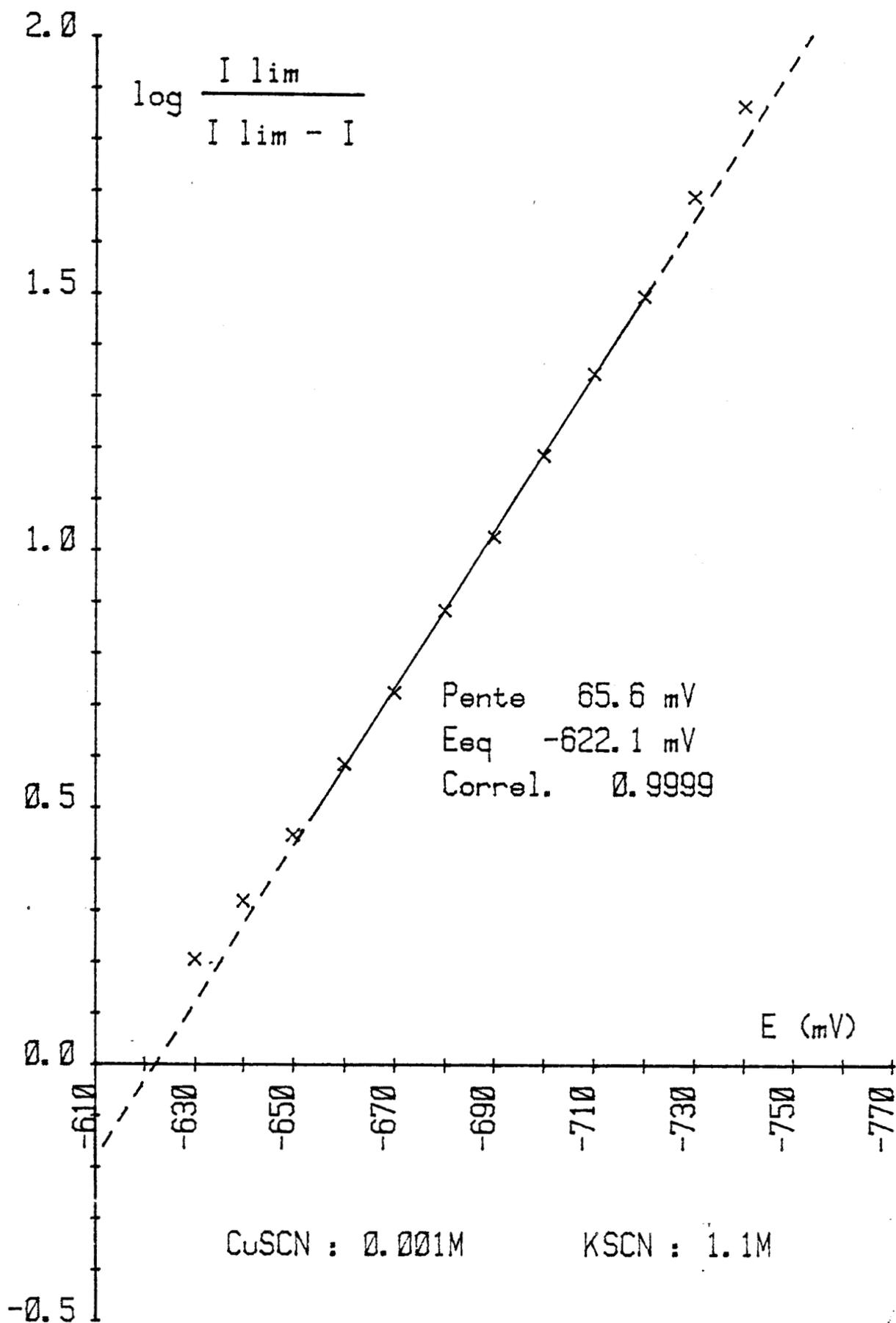


Fig. 18 : Transformée logarithmique d'une courbe expérimentale



2 - 2 - Diagramme de phases du système KI - CuI - H₂O

2-2-0- Introduction

Parallèlement à la détermination de la structure et de la stabilité des complexes, nous avons cherché à établir le diagramme de phases des mélanges CuI - KI - H₂O et CuSCN - KSCN - H₂O dont la connaissance est indispensable pour d'éventuelles applications. Dans le cas des mélanges CuSCN - KSCN des difficultés expérimentales ne nous ont pas permis d'aboutir ; nous ne donnerons ici que les résultats obtenus pour le système KI - CuI - H₂O.

2-2-1- Rappels sur les diagrammes ternaires

Pour un système à trois constituants indépendants A, B et C, la loi de la variance indique que le système présente au maximum quatre degrés de liberté. Pour simplifier la représentation graphique des conditions d'équilibre, on considère généralement le système condensé à pression et température constante. Les deux variables extérieures sont ainsi fixées et il ne reste pour définir le système que deux variables de composition. Il est alors possible de représenter dans un plan les conditions d'équilibre ; on adopte généralement la représentation triangle équilatérale ou triangle rectangle isocèle qui est la plus facile à établir.

Puisque dans les milieux étudiés les sels possèdent un ion commun, les mélanges constituent un système à trois constituants indépendants, même s'il y a formation de composés définis à l'état solide ou de complexes en solution. En effet, dans ce cas, la formation de chaque espèce supplémentaire introduit une relation entre les concentrations et le système est entièrement défini par deux variables de composition. Pour établir le diagramme du système CuI - KI - H₂O nous avons utilisé deux méthodes : une méthode analytique qui nous a permis de définir la nature des phases solides en équilibre avec les solutions et une méthode potentiométrique, plus rapide pour préciser le diagramme défini par la première méthode.

2-2-2- Méthode analytique

Principe. Nous avons préparé une série de mélanges $\text{CuI} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ de composition connue, de façon qu'il y ait toujours une phase solide en équilibre avec une solution saturée. Après établissement de l'équilibre, une partie de la phase liquide est prélevée et analysée. Le point représentatif du mélange, M, et celui de la solution saturée, L, sont donc connus ; le point représentatif de la phase solide en équilibre est donc situé sur la droite ML (figure 19). En effectuant une série d'expériences pour différentes concentrations ($M' - L'$) nous obtenons un faisceau de droites M L qui se coupent en un point correspondant à la composition du solide. De cette façon il est possible de mettre en évidence la formation d'éventuels hydrates ($\text{CuI} - \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{KI} - \text{H}_2\text{O}$) ou composés définis ($x \text{CuI} \cdot y \text{KI} \cdot z \text{H}_2\text{O}$) stables à l'état solide.

Détermination de la composition des solutions saturées.

Après la mise en équilibre du système (agitation et décantation) une partie (quelques ml) de la solution saturée est prélevée et pesée. Profitant de la faible solubilité de CuI en solutions diluées de KI , l'addition (environ 50 ml) d'eau précipite quantitativement le CuI contenu dans la prise d'essai. Le sel obtenu est filtré sur verre fritté de porosité 4, lavé à l'eau et séché vers 100°C . Le filtrat qui contient l'iodure de potassium de la prise d'essai est amené à 250 ml ; il est ensuite dosé par le nitrate d'argent en suivant la différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode de référence au sulfate mercurieux.

Résultats. Les résultats de 15 expériences sont rassemblés dans le tableau 12 et la figure 20. Pour des raisons de clarté seule une partie du diagramme a été représentée et les droites d'équilibre ML n'ont pas été reportées. Le diagramme obtenu est simple : il ne comprend que deux branches correspondant à la précipitation de deux solides. Les droites d'équilibre ML convergent toutes vers le point représentatif de KI pur ou de CuI pur : il n'y a donc pas formation de solides hydratés ou de composés définis stables à l'état solide. La figure 20 montre une grande dispersion des points, surtout au

Fig. 19 : Détermination du diagramme de phases
CuI- KI- H₂O par la méthode analytique

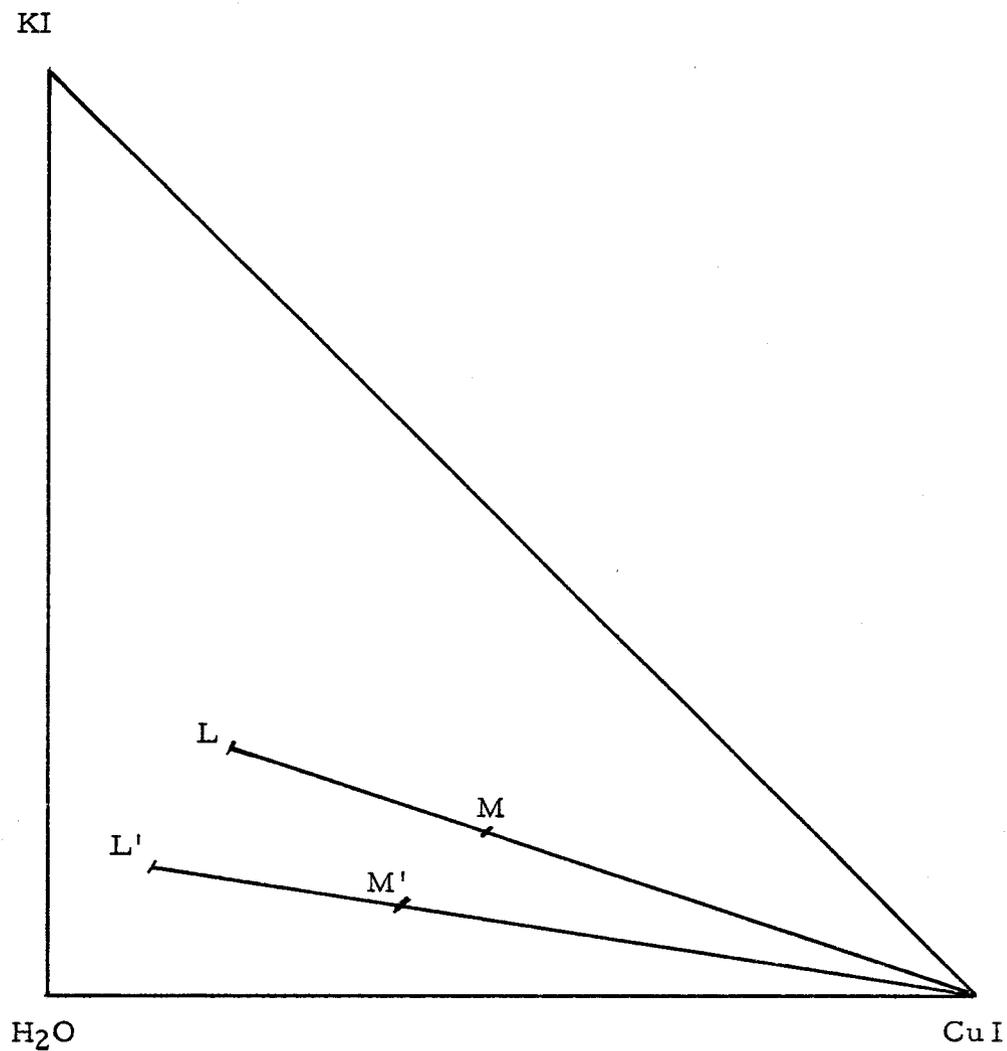
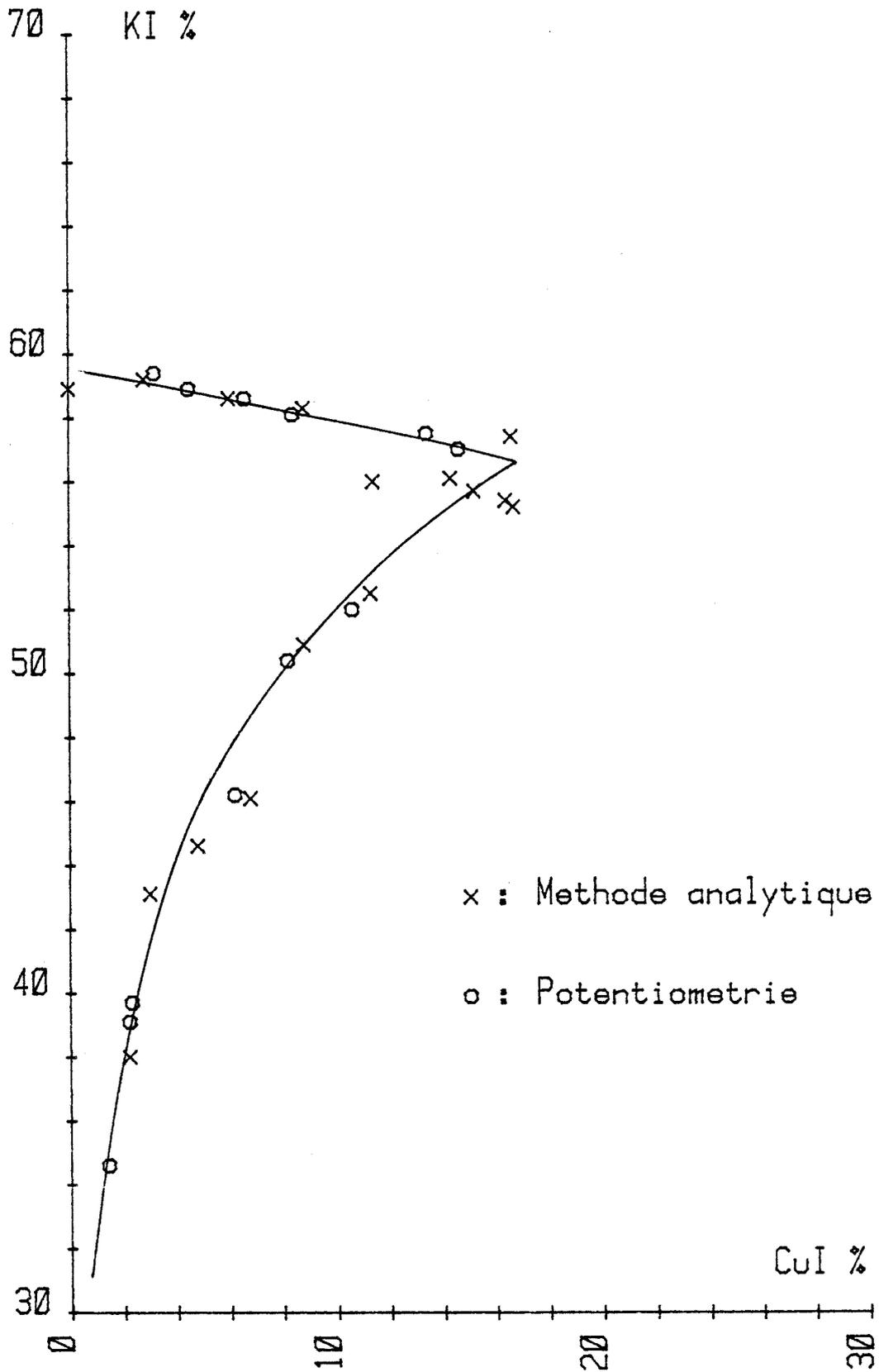


Tableau 12: Détermination du diagramme de phases CuI-KI-H₂O par la méthode analytique

Composition du mélange initial (% en masse)			Composition de la solution saturée (% en masse)		
KI	CuI	H ₂ O	KI	CuI	H ₂ O
70	2	28	59.2	2.8	38
70	12	18	56.1	14.3	29.6
60	18.2	21.8	55.4	16.4	28.2
54.5	27.3	18.2	57.4	16.6	26
45	30	25	55.2	16.7	28.1
42	22	36	50.9	8.8	40.3
34	18	48	43.1	3.0	53.9
70	10	20	55.7	15.2	29.1
40	28	32	52.5	11.3	36.2
37	17	46	44.6	4.8	50.6
40	20	40	46.1	6.8	47.1
30	20	50	38	2.2	59.8
69	6	25	58.3	8.8	32.9
73	7	20	56.0	11.4	32.6
65	5	30	58.6	6.0	35.4

Fig. 20 : Diagramme de phases du système CuI-KI-H₂O (à 20° C)



voisinage du point de double saturation.

2-2-3- Méthode potentiométrique

Pour préciser le diagramme obtenu par la méthode analytique, nous avons utilisé une méthode potentiométrique, plus rapide et qui permet d'établir les courbes de saturation. La technique expérimentale utilisée varie suivant que l'on désire étudier la courbe de saturation en CuI ou celle relative à KI.

Solutions saturées en CuI - (figure 21)

A une masse donnée de CuI on ajoute progressivement un mélange KI - H₂O de titre connu. Le point représentatif du mélange, M, se déplace sur la droite CuI - A. Tant que M est situé entre CuI et S, le mélange se sépare en une solution saturée de composition S et CuI solide. La composition de cette solution est fixée car pour ce système monovariant (2 phases) le rapport KI/H₂O est maintenu constant. L'activité des ions Cu(I) dans cette solution est donc fixée et la différence de potentiel entre une électrode de cuivre et une électrode de référence (calomel saturé) sera constante. Par contre, quand le CuI sera entièrement dissous, la composition de la solution varie. Le point de saturation S sera détecté par une cassure dans les courbes donnant la variation du potentiel en fonction du volume de solution de KI ajouté (figure 22). Connaissant la masse initiale de CuI, le volume de solution correspondant au point anguleux, le titre et la masse volumique de la solution de KI on détermine aisément le point de saturation correspondant.

Sur la figure 22 on remarque que la première partie de la courbe ne correspond pas au palier attendu. Cette différence peut s'interpréter par la lenteur de stabilisation du potentiel lorsqu'un excès de CuI est présent dans la cellule. Dans tous les cas nous avons vérifié par observation que le point anguleux correspond bien à la disparition de la phase solide.

Fig. 21 : Détermination du diagramme de phases du système
CuI-KI-H₂O par potentiométrie : parcours exécuté
pour la dissolution du CuI solide

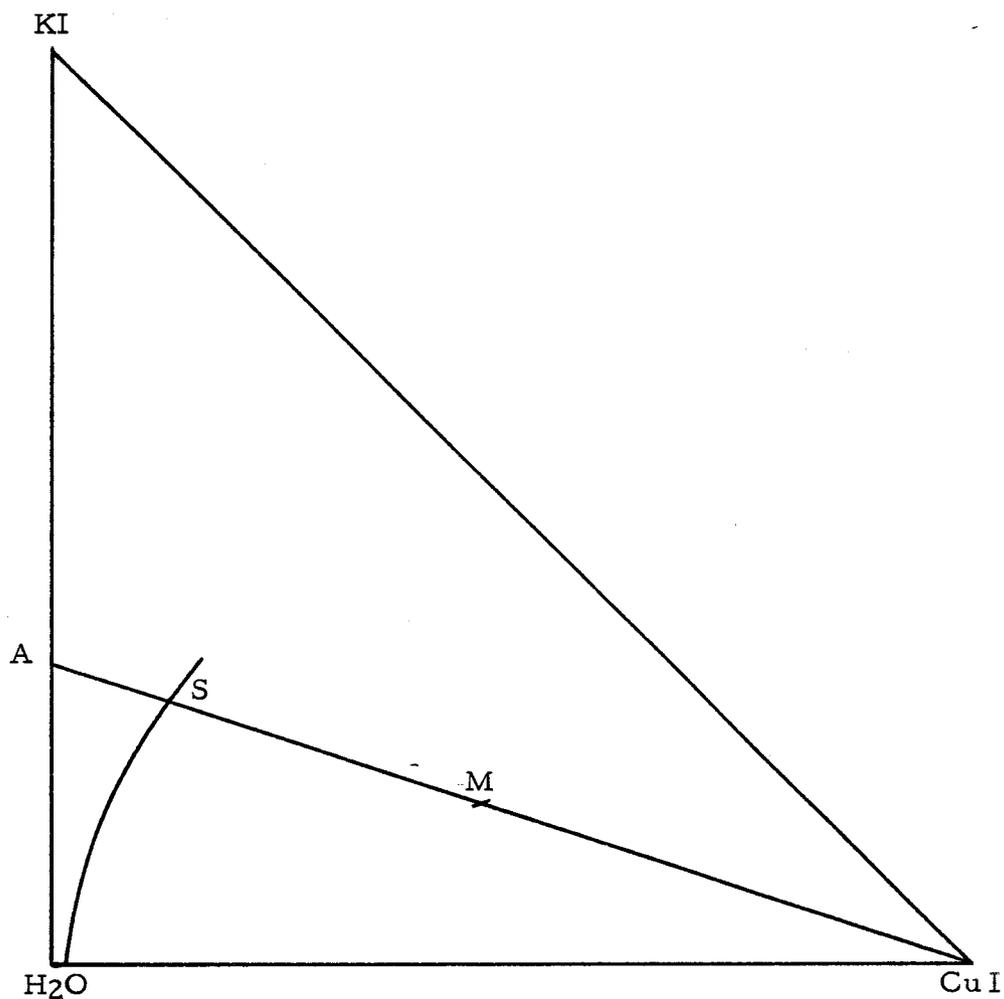
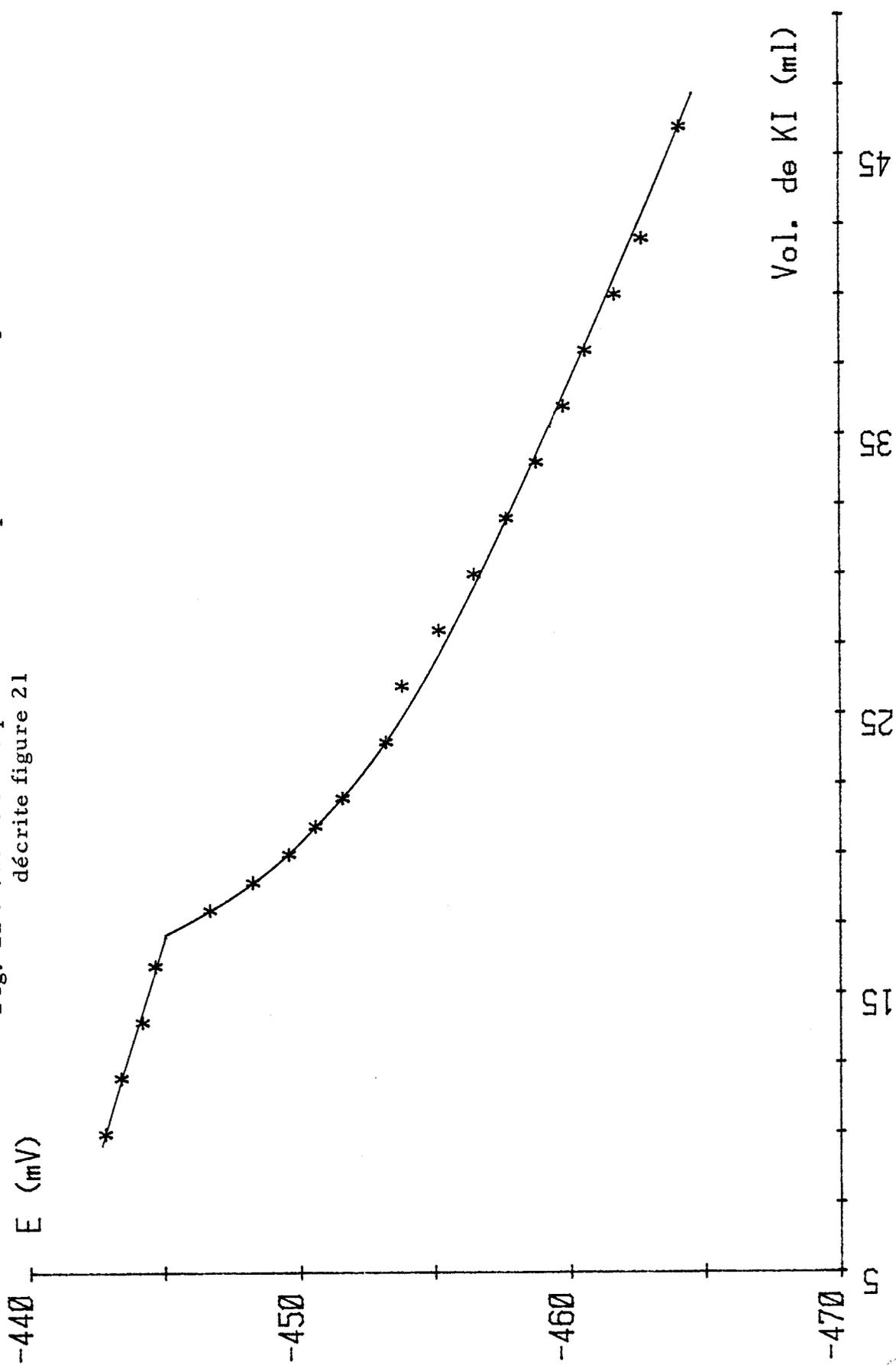


Fig. 22 : Variation de potentiel correspondante à l'expérimentation décrite figure 21



Solutions saturées en KI (figure 23).

Pour étudier les solutions saturées en KI, nous ne pouvons employer une technique expérimentale similaire à la précédente car CuI est quasiment insoluble dans l'eau pure. Pour cela nous partons d'une quantité connue d'un mélange solide KI - CuI, représenté par le point B auquel on ajoute progressivement de l'eau ; le point représentatif du mélange M se déplace donc sur la droite B - H₂O. Lorsque M est compris entre B et C, on obtient une solution doublement saturée, point D, en équilibre avec un mélange solide de CuI et KI (moins riche en CuI que le mélange initial). Le point D correspond à une variance nulle ; le potentiel d'une électrode de cuivre est constant.

Quand le point représentatif du mélange est compris entre C et S, tout le CuI initial est passé en solution ; le solide est du KI pur. Le point représentatif de la solution se déplace progressivement de D à S. La concentration en cuivre de cette solution diminue et comme la composition en KI reste sensiblement constante (voir figure 23) l'équation 4 établie précédemment montre que le potentiel de l'électrode de cuivre doit devenir plus négatif. Lorsque KI est entièrement dissous (M compris entre S et H₂O) les concentrations en KI et CuI varient. Puisque la variation de la concentration en KI est plus forte que celle de CuI le potentiel, au delà du point S, devient plus positif. Comme précédemment, le point de saturation S sera déterminé par un point anguleux dans les courbes potentiel en fonction du volume ajouté : la figure 24 montre le type de variation observée.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence le palier de potentiel relatif à l'existence de la solution doublement saturée car le volume de solution est trop faible devant la masse de solide, ce qui rend les mesures de potentiel délicates.

Résultats. Les résultats expérimentaux obtenus par ces techniques sont rassemblés dans le tableau 13 et représentés sur la figure 20. On constate que les deux méthodes donnent des résultats similaires avec toutefois une moins grande dispersion dans le cas de la potentiométrie.

Fig. 23 : Détermination du diagramme de phases du système CuI-KI-H₂O par potentiométrie : parcours exécuté pour la dissolution du KI solide

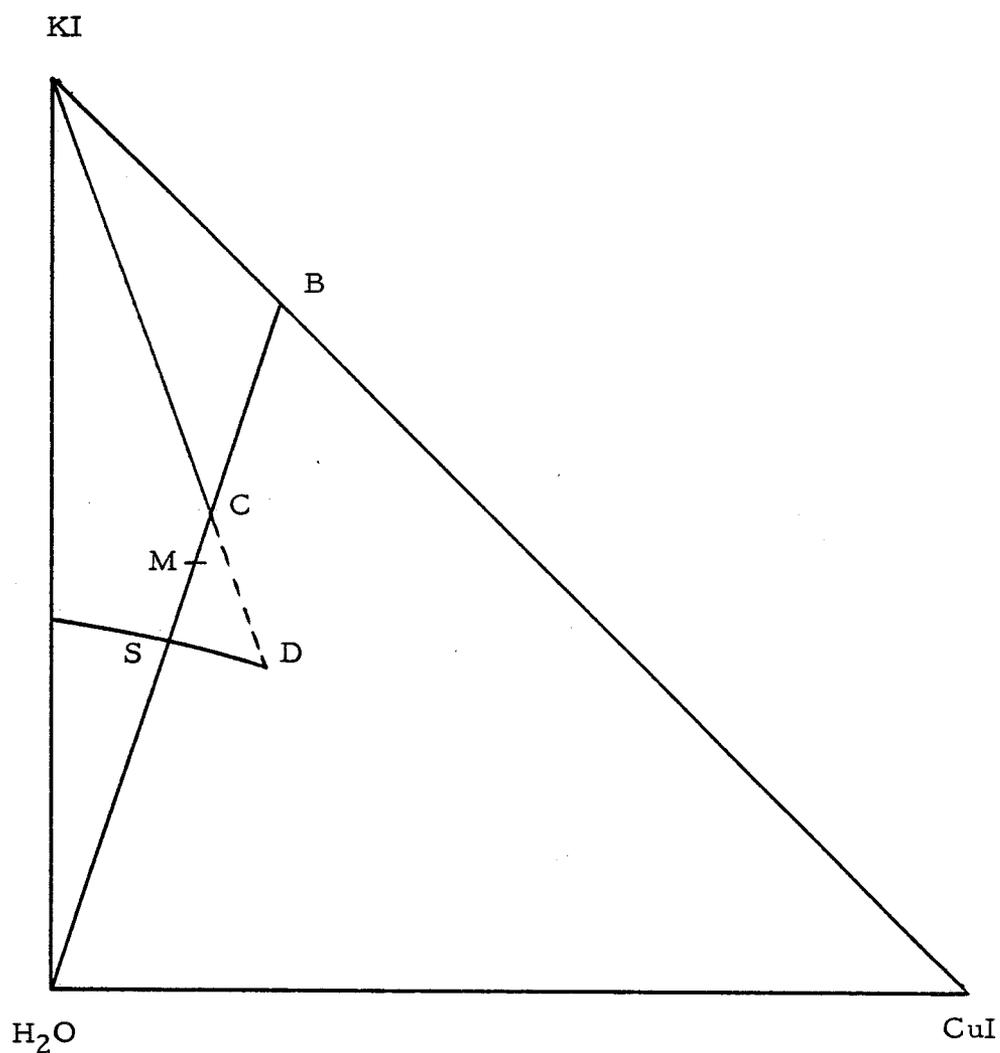


Fig. 24 : Variation de potentiel correspondante à l'expérimentation décrite figure 23

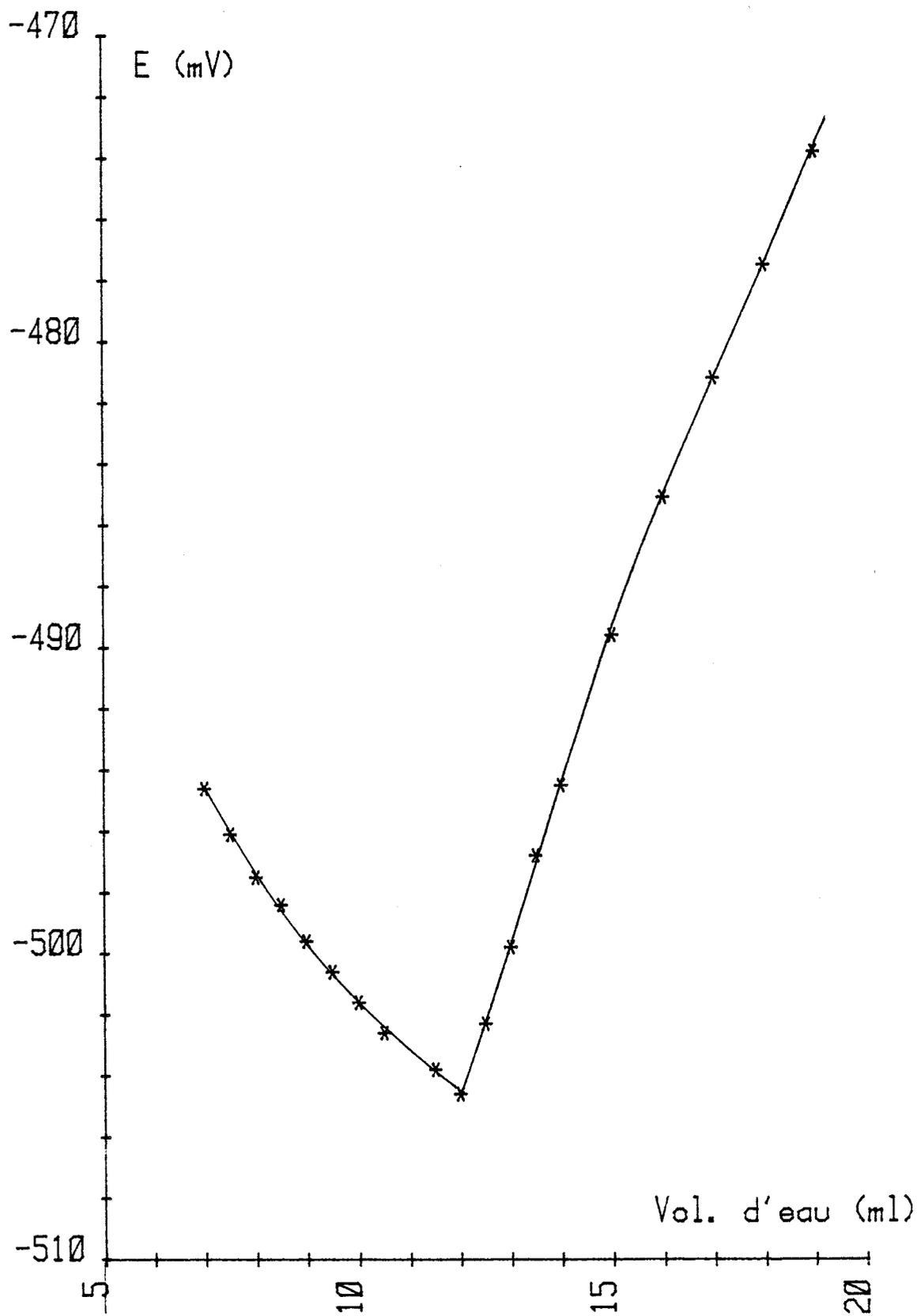


Tableau 13 : Détermination du diagramme de phases CuI-KI-H₂O
par la méthode potentiométrique

% KI (en masse)	% CuI (en masse)	% H ₂ O (en masse)
59.4	3.2	37.4
58.9	4.5	36.6
58.6	6.6	34.8
58.1	8.4	33.5
57.5	13.4	29.1
57.0	14.6	29.6
52.0	10.6	37.4
50.4	8.2	41.4
46.2	6.2	47.6
39.7	2.3	58.0
39.1	2.2	58.7
34.6	1.4	64.0



2-2-4- Conclusion

Bien qu'étant insoluble dans l'eau, l'iodure cuivreux peut être solubilisé par complexation avec les ions iodures. Cette solubilité peut être importante (15 - 16 % en poids) en présence de 50 % de KI. De telles solutions, de concentration élevée et par conséquent de faible conductibilité, présentent des caractéristiques similaires aux bains classiques d'électroraffinage ($\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$).

Nous avons tenté d'appliquer les mêmes méthodes à l'établissement du diagramme ternaire $\text{CuSCN} - \text{KSCN} - \text{H}_2\text{O}$, mais ces tentatives n'ont pu aboutir. Le précipité de CuSCN est très fin et par conséquent très difficile à filtrer ; il a tendance à traverser les frittés les plus serrés, ce qui rend inutilisable la méthode analytique. Lors des études de potentiométrie, l'électrode de cuivre se recouvre rapidement d'un film noir (que nous n'avons jamais observé lors des études voltampérométriques) et le potentiel dérive continuellement sans se stabiliser. Toutefois des essais de solubilité ont montré que les solubilités sont comparables à celles du système $\text{CuI} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$.

C O N C L U S I O N

L'étude des complexes du cuivre (I) et de l'argent (I) réalisée par potentiométrie et voltampérométrie nous a permis de déterminer leurs structures, d'évaluer leurs stabilités apparentes dans divers milieux concentrés et de montrer la possibilité de séparation de ces deux métaux par électrolyse en solution concentrée de thiocyanate. La stabilité de ce bain au contact de l'air, en présence de Cu^0 , ouvre des perspectives d'application tant en électro-déposition qu'en électroraffinage. Quelques électrolyses effectuées au laboratoire ont montré que le rendement faradique est excellent et que la qualité du dépôt cathodique est très bonne, et comparable à celle obtenue par électrolyse d'un bain de sulfate dans des conditions semblables. La densité de courant applicable aux électrodes est de l'ordre de 300 A/m^2 ; dans tous les cas nous avons remarqué qu'il est préférable d'employer, pour la constitution du bain, le KSCN plutôt que le NaSCN.

Pour estimer la qualité de raffinage obtenue par ce procédé, il serait nécessaire de prolonger l'étude des complexes du cuivre et de l'argent aux autres impuretés métalliques contenues dans l'anode. Nous pourrions confirmer les prévisions par une analyse quantitative de la cathode. Si ces travaux futurs apportent des résultats dans le même sens, alors des essais sur modèle industriel réduit pourraient être envisagés.

ANNEXES - COURBES

Fig. 25 : Détermination de q dans le complexe $\text{Cu}_q\text{I}_p^{(p-q)-}$ par potentiométrie

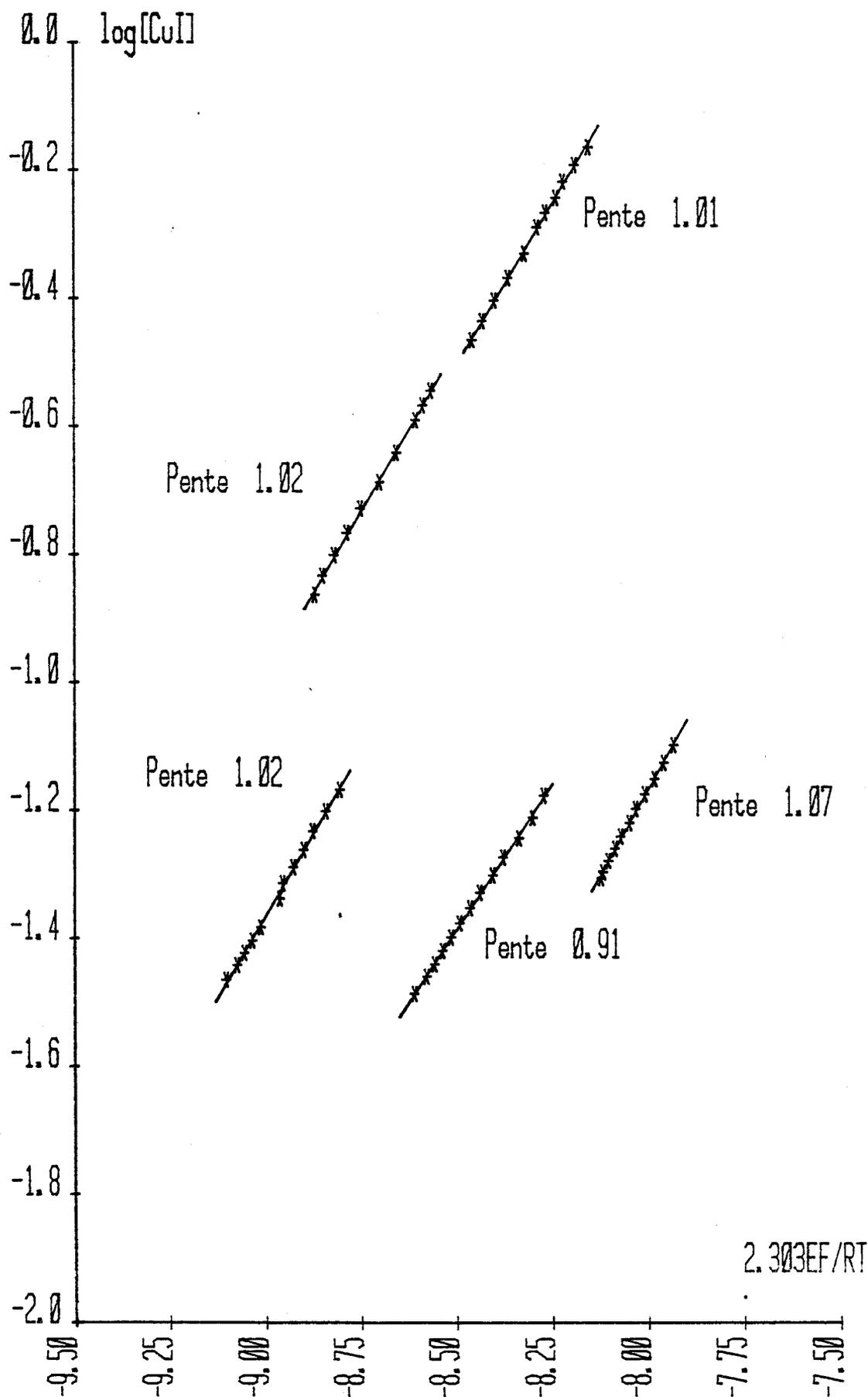


Fig. 26 : Détermination du complexe iodo-cuivreux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)

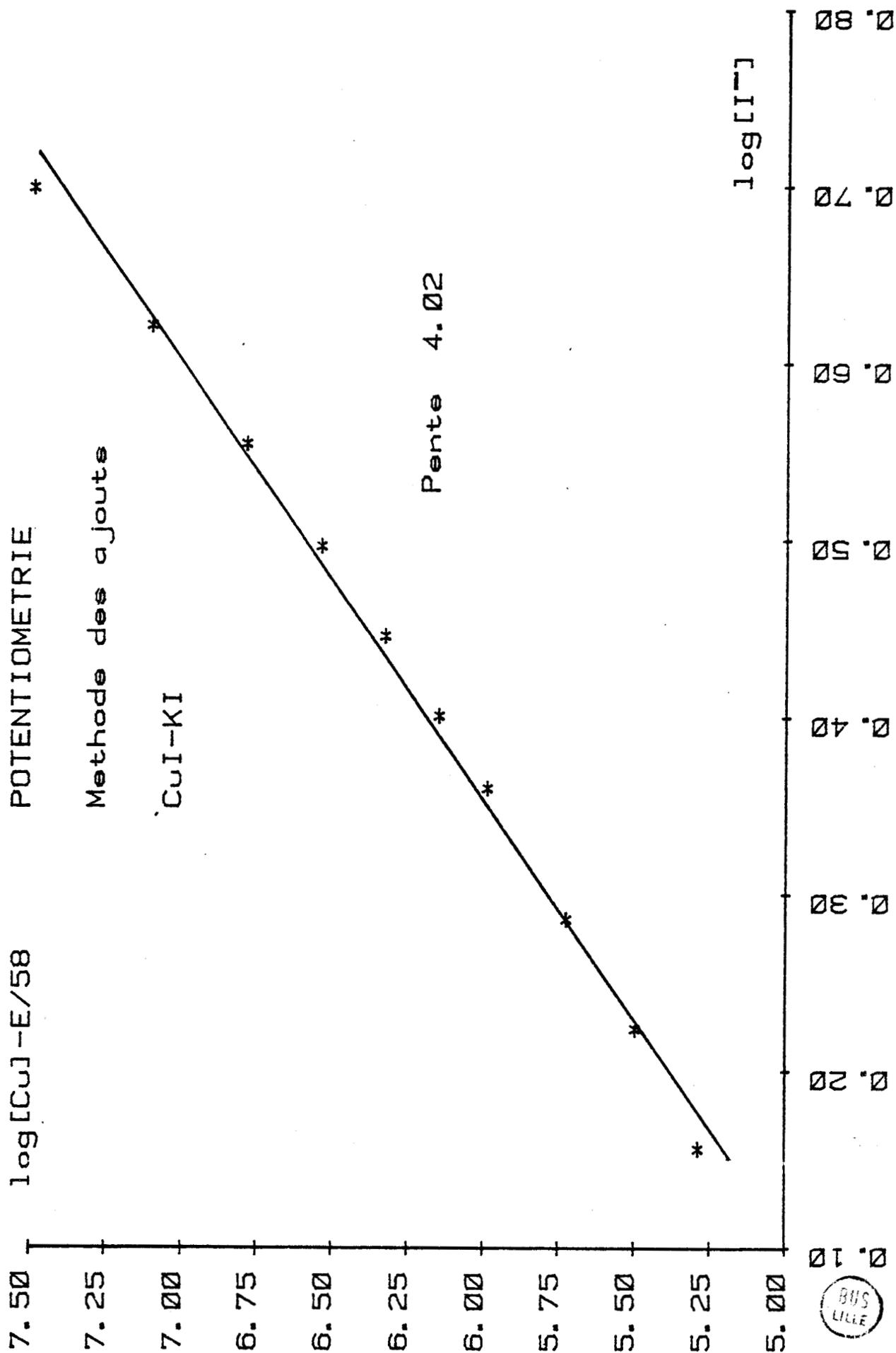


Fig. 27 : Détermination du complexe iodo-cuivreux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)

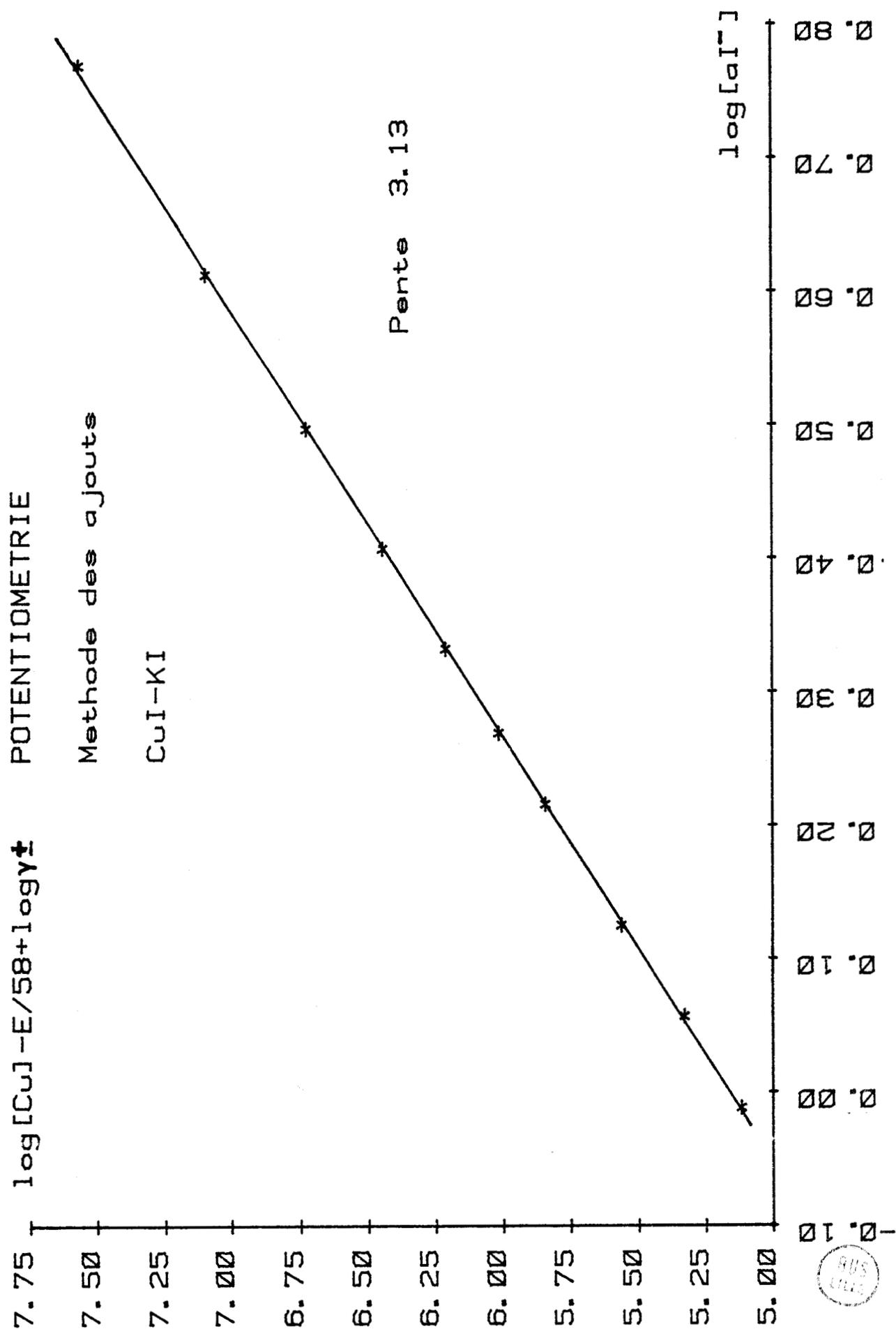


Fig. 28 : Détermination des complexes bromo-cuivreux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)

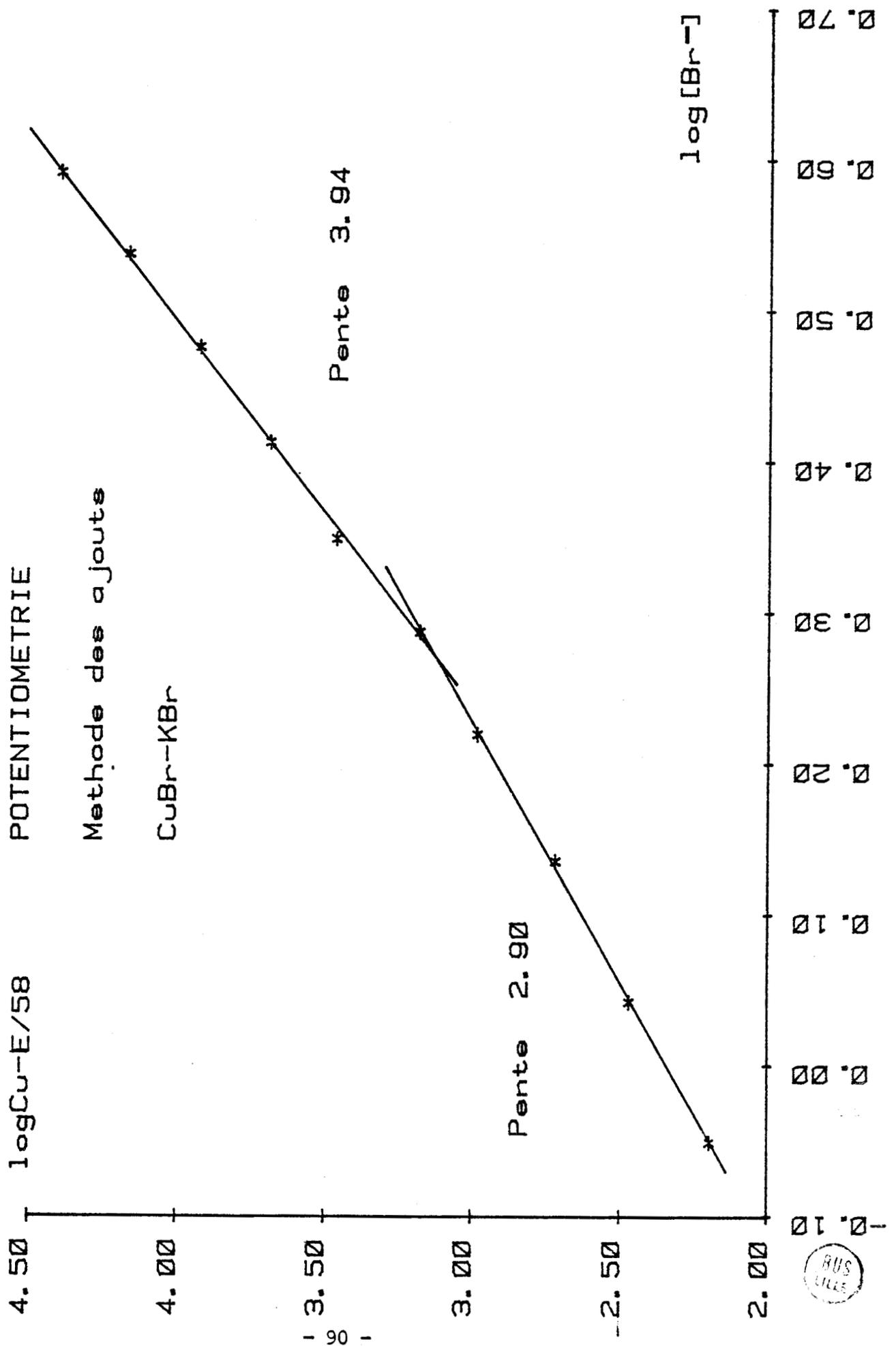


Fig. 29 : Détermination du complexe bromo-cuivreux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)

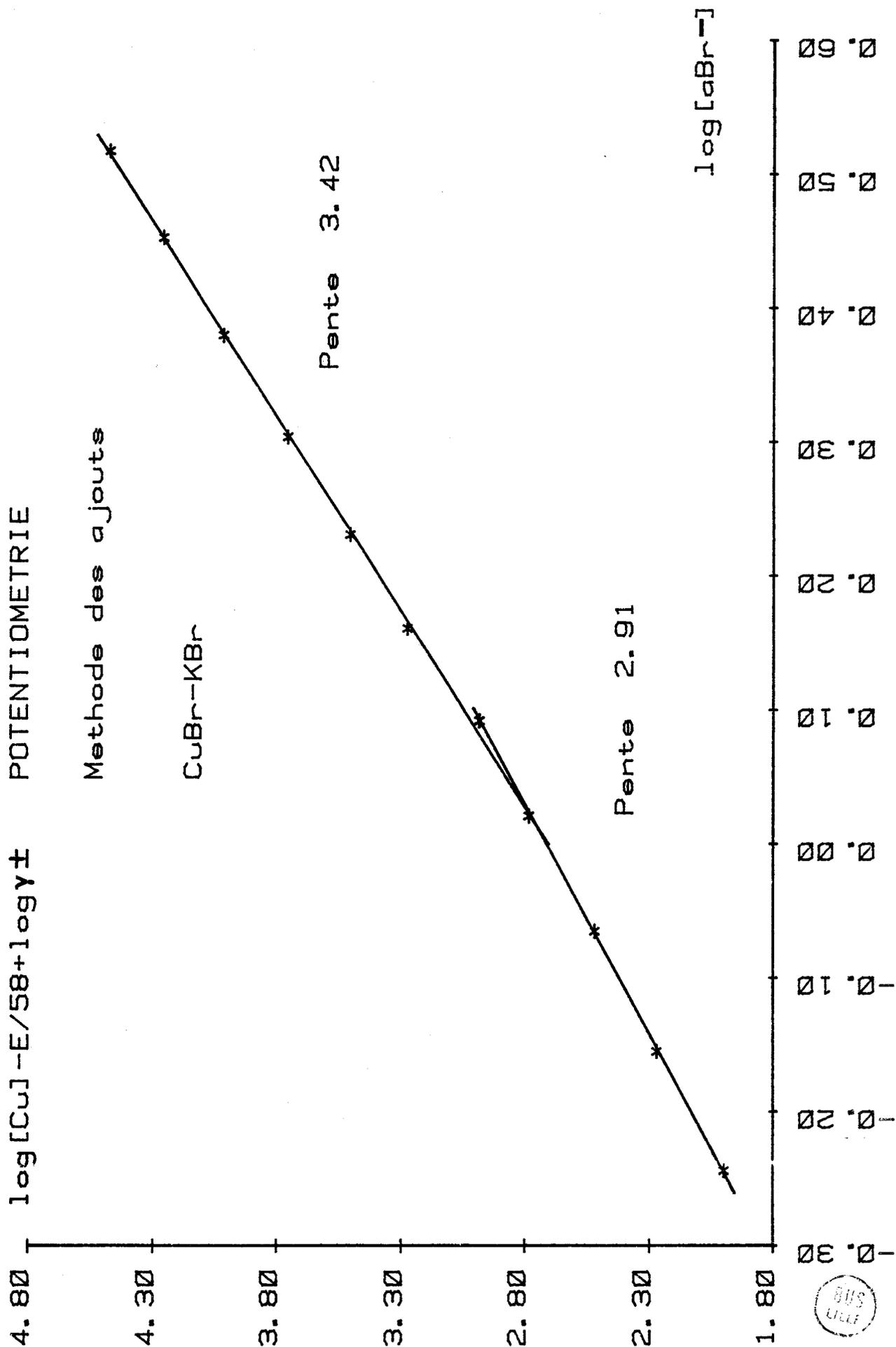


Fig. 30 : Détermination du complexe bromo-argenteux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)

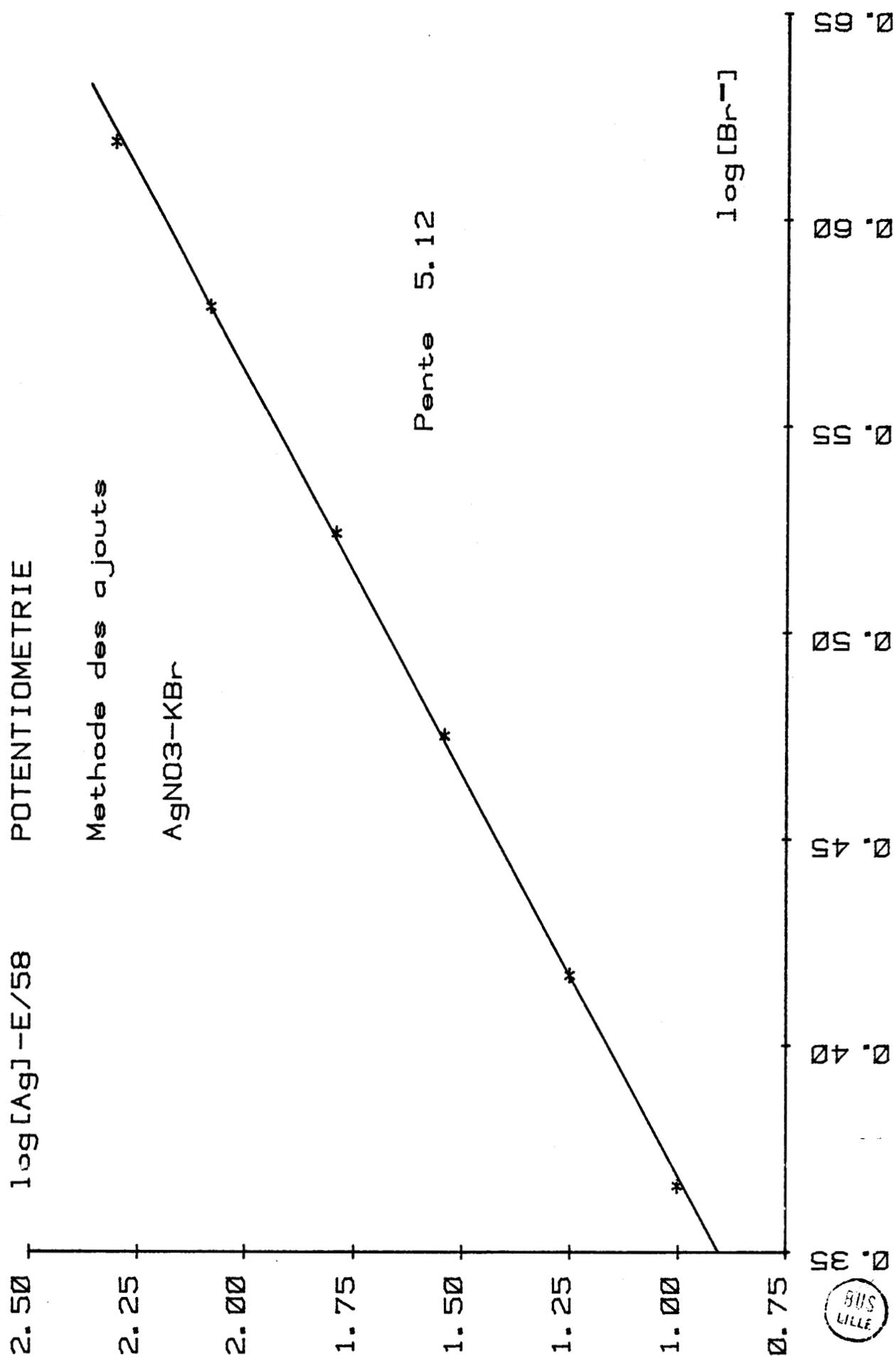


Fig. 31 : Détermination du complexe bromo-argenteux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)

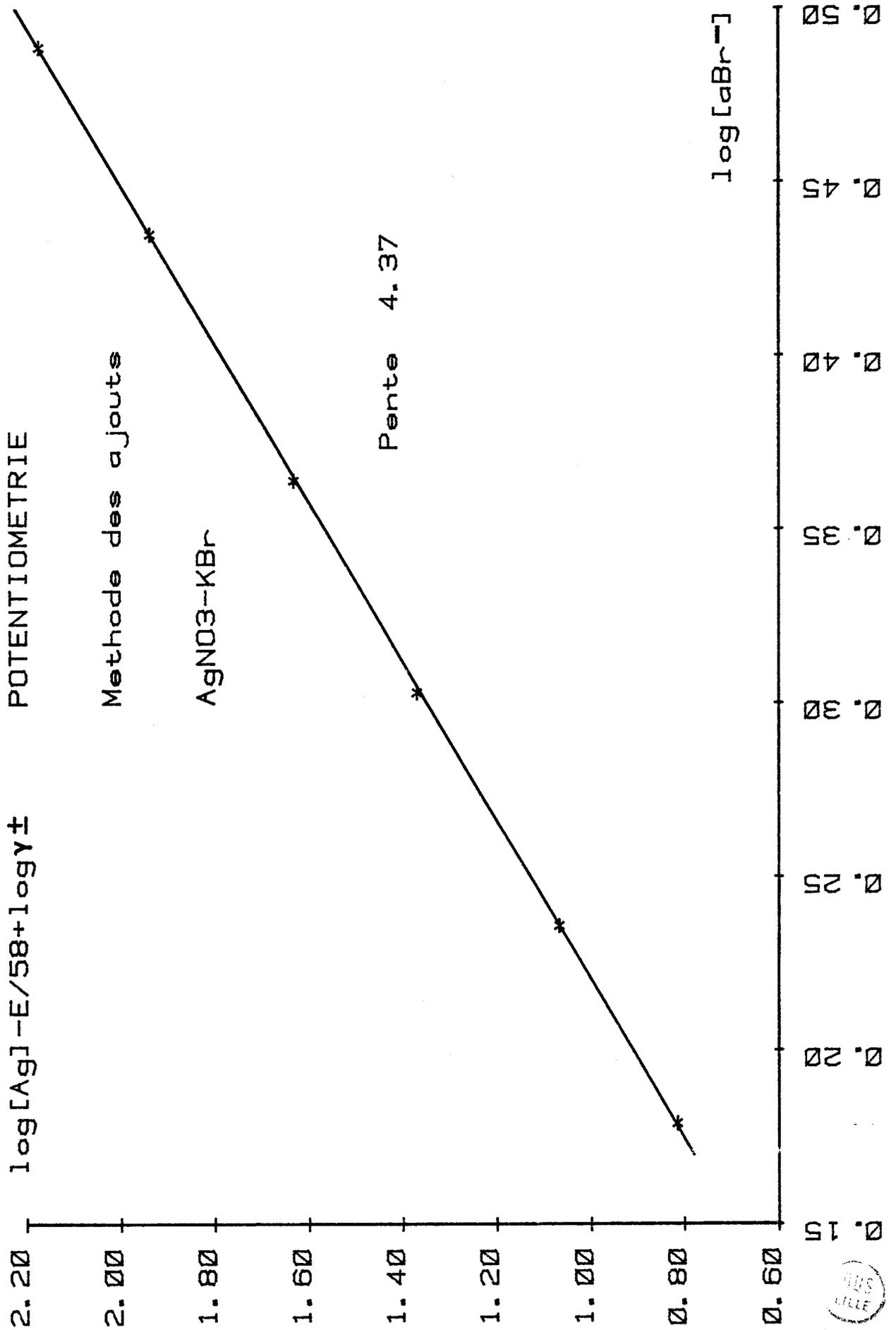


Fig. 32 : Détermination du complexe iodo-argenteux par potentiométrie (notre hypothèse de calcul)

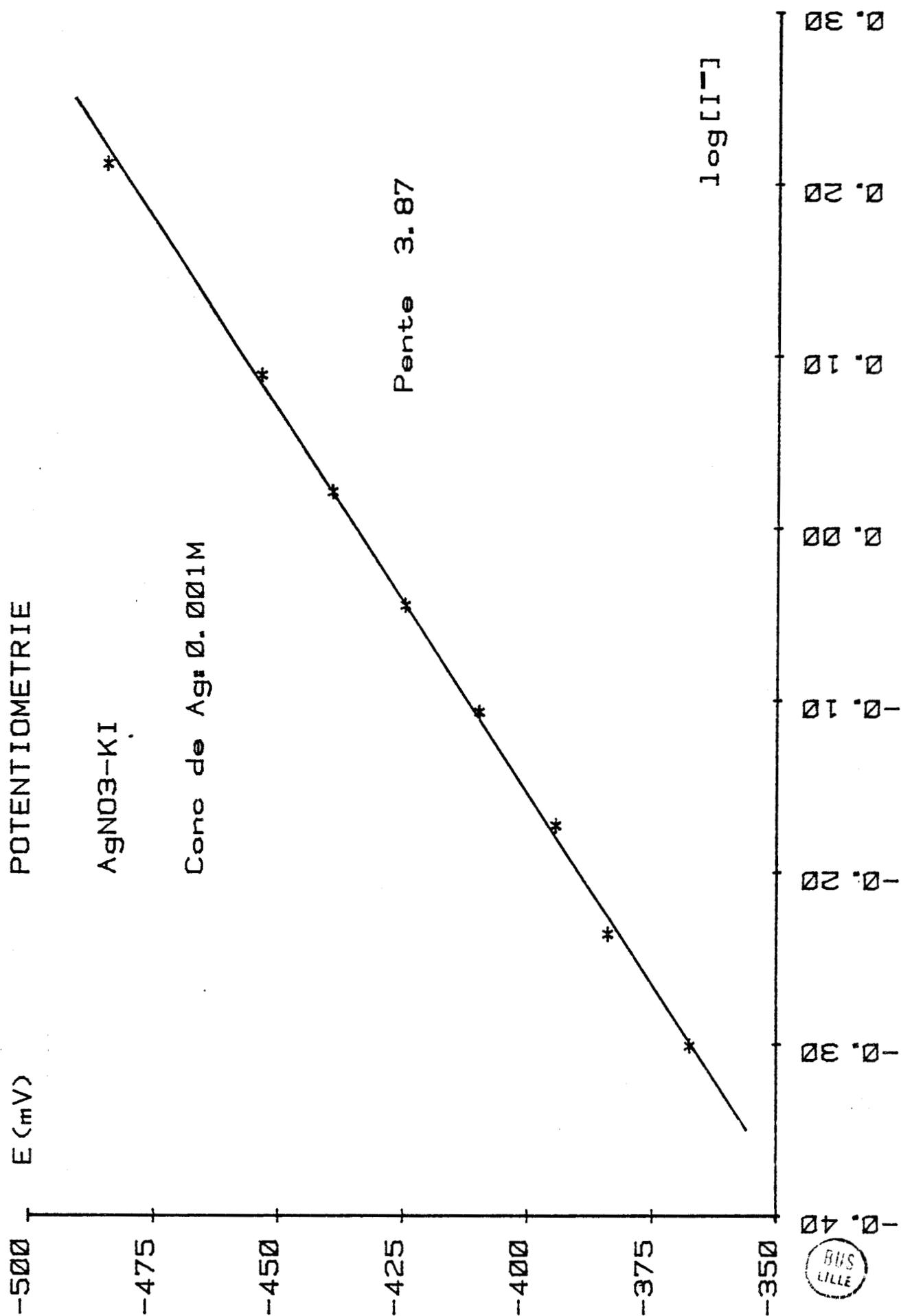


Fig. 33 : Détermination du complexe iodo-argenteux par potentiométrie (ancienne hypothèse de calcul)

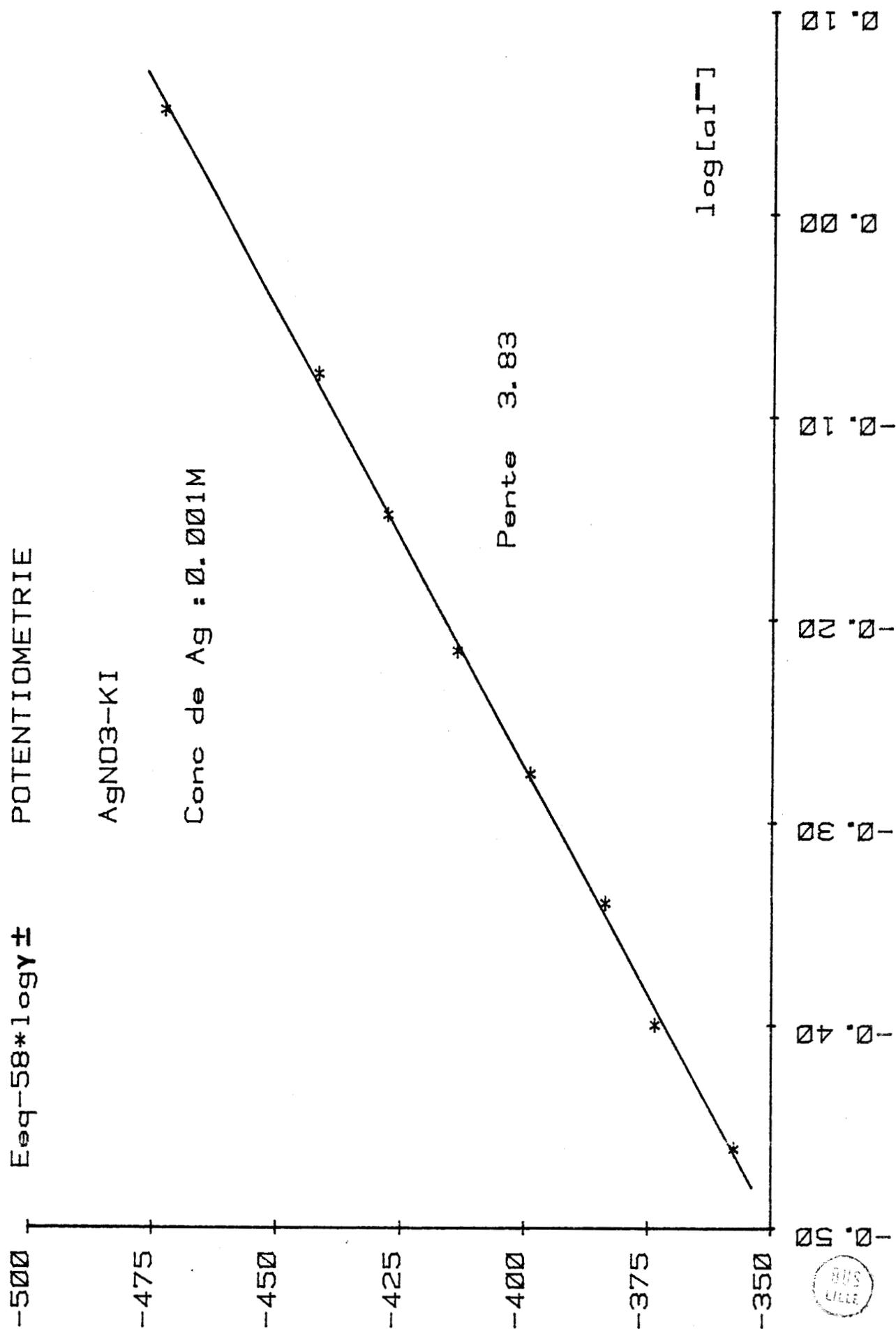


Fig. 35 : Détermination du complexe iodo-cuivreux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)

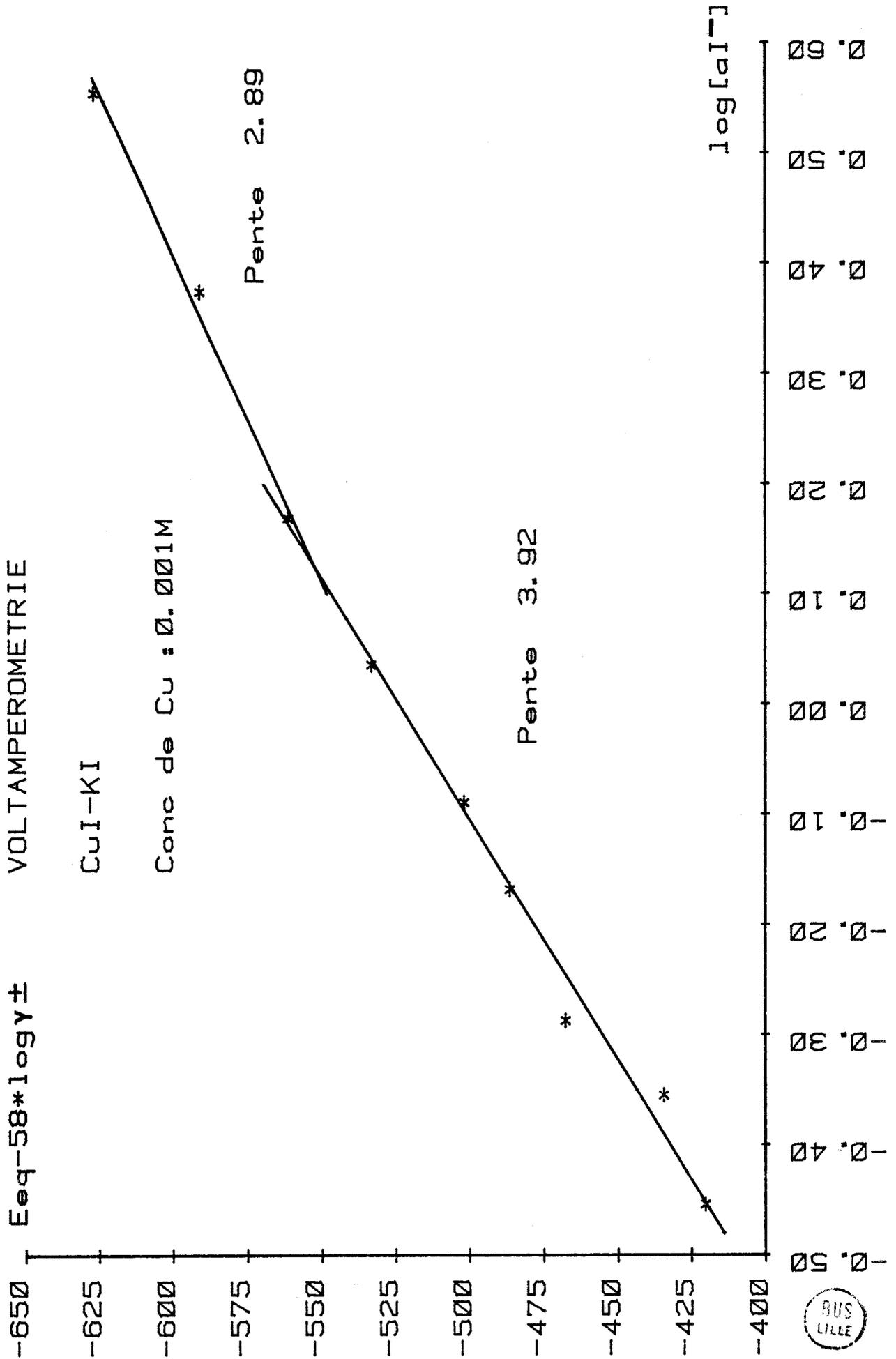


Fig. 36 : Détermination des complexes bromo-cuivreux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)

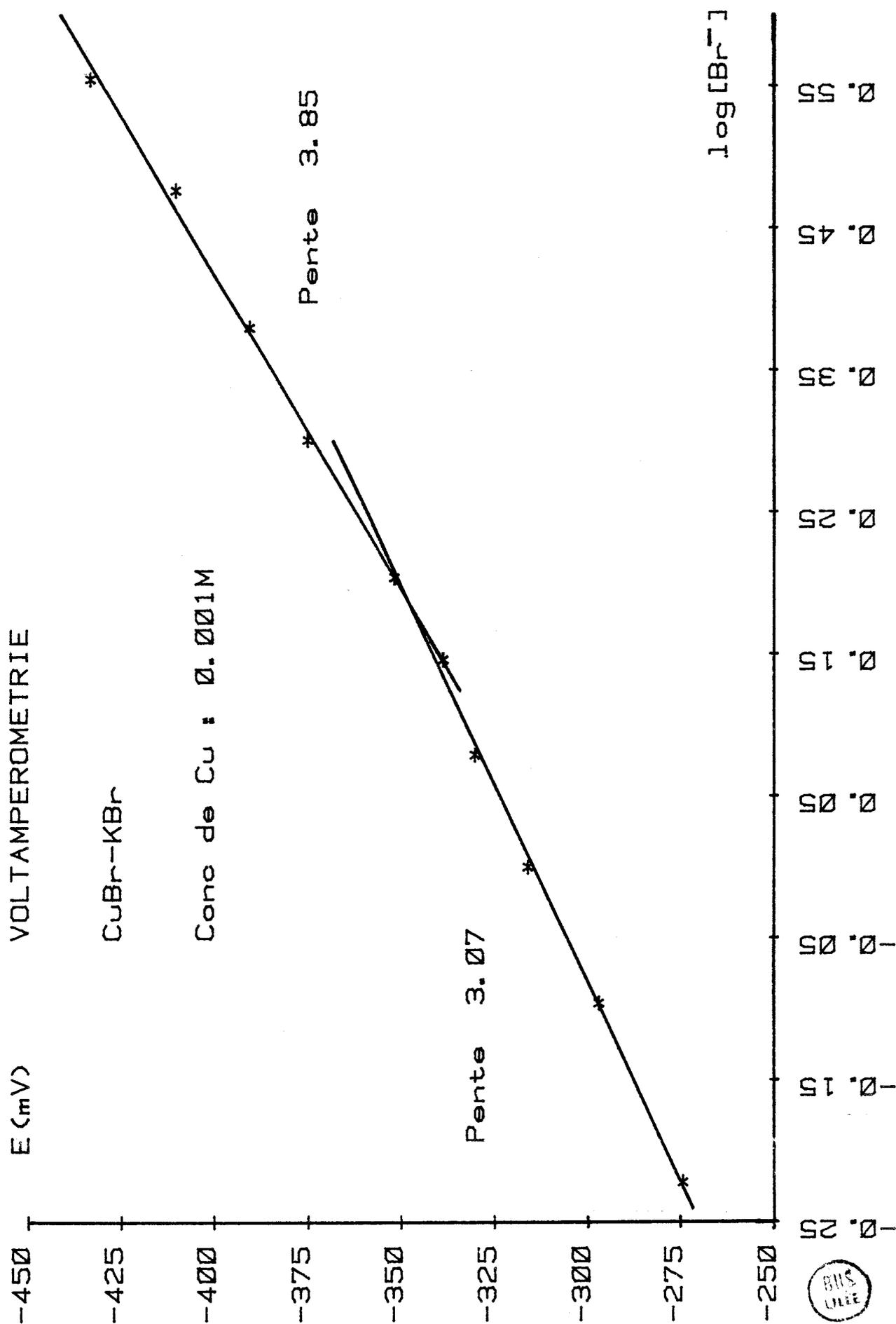


Fig. 37 : Détermination du complexe bromo-cuivreux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)

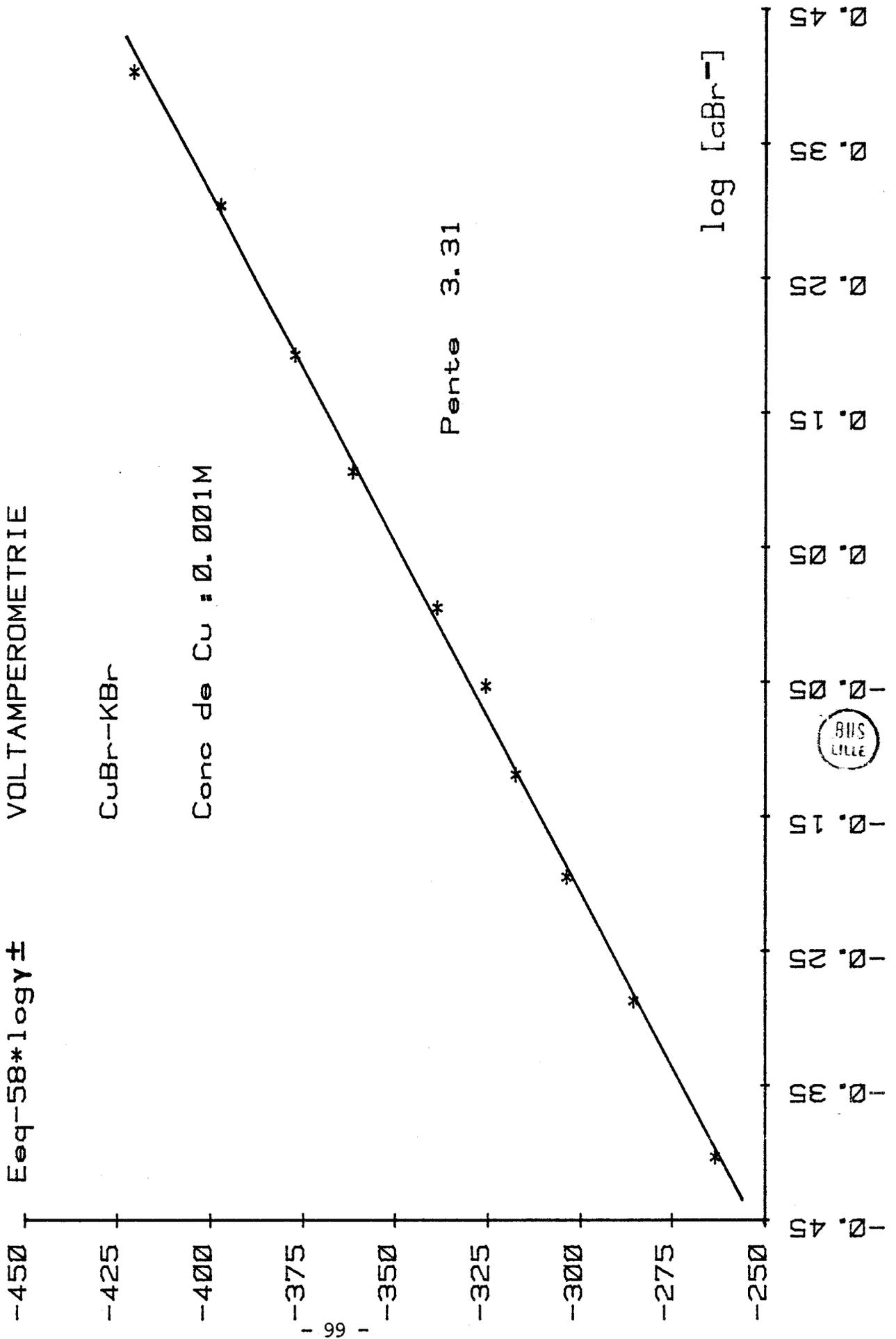


Fig. 38 : Détermination du complexe thiocyanato-cuivreux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)

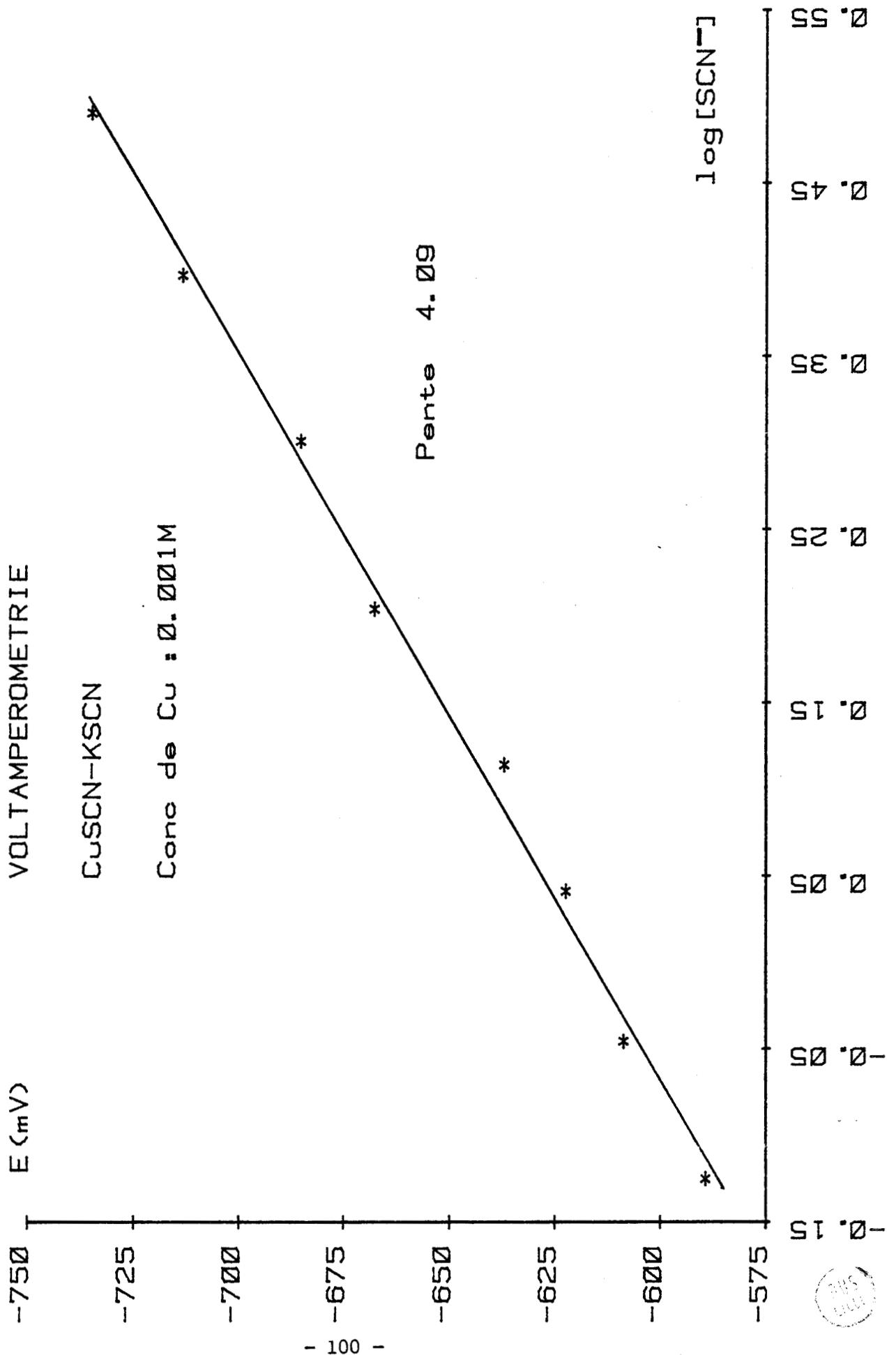


Fig. 39 : Détermination du complexe thiocyanato-cuivreux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)

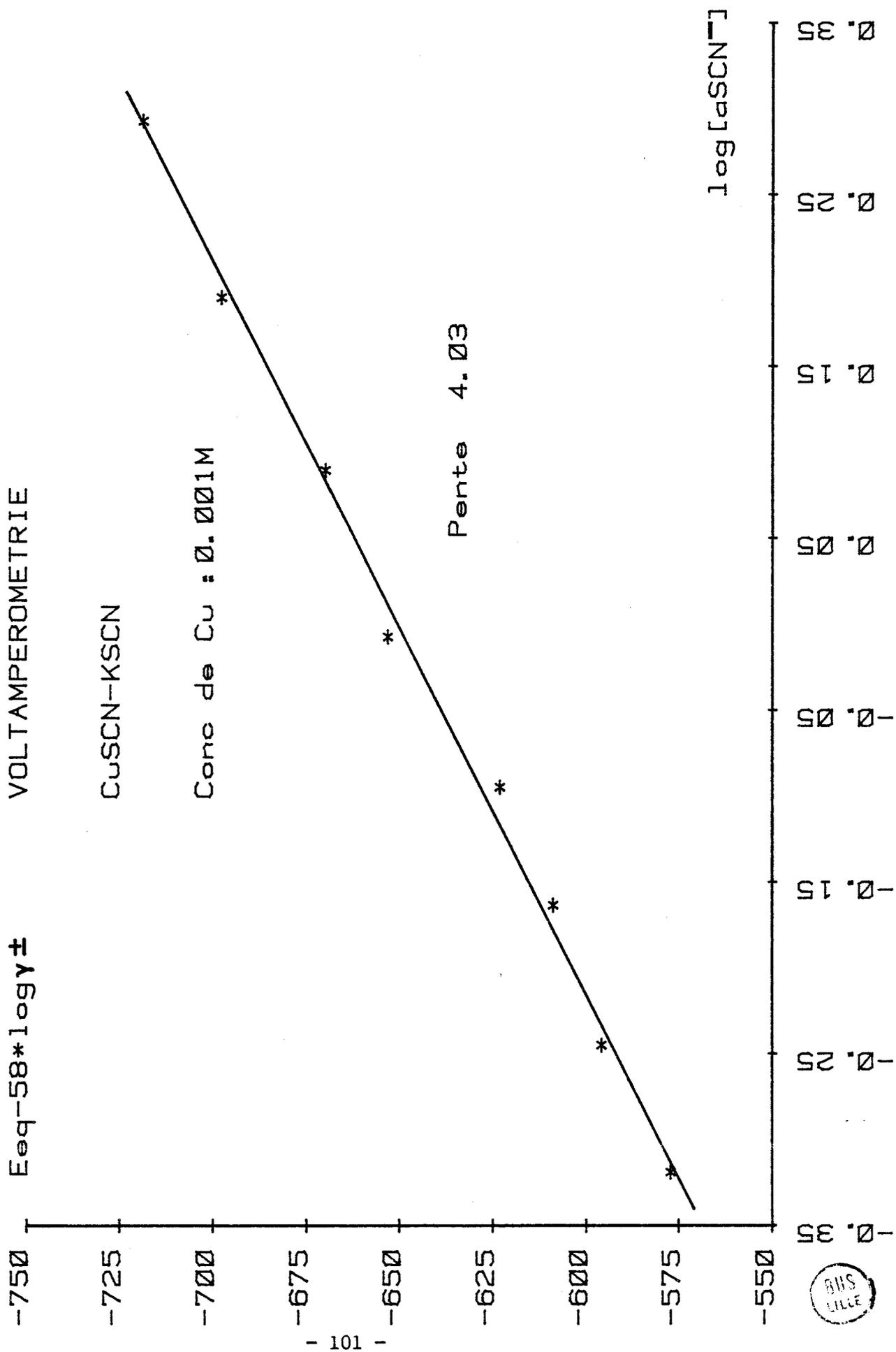


Fig. 40 : Détermination des complexes iodo-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)

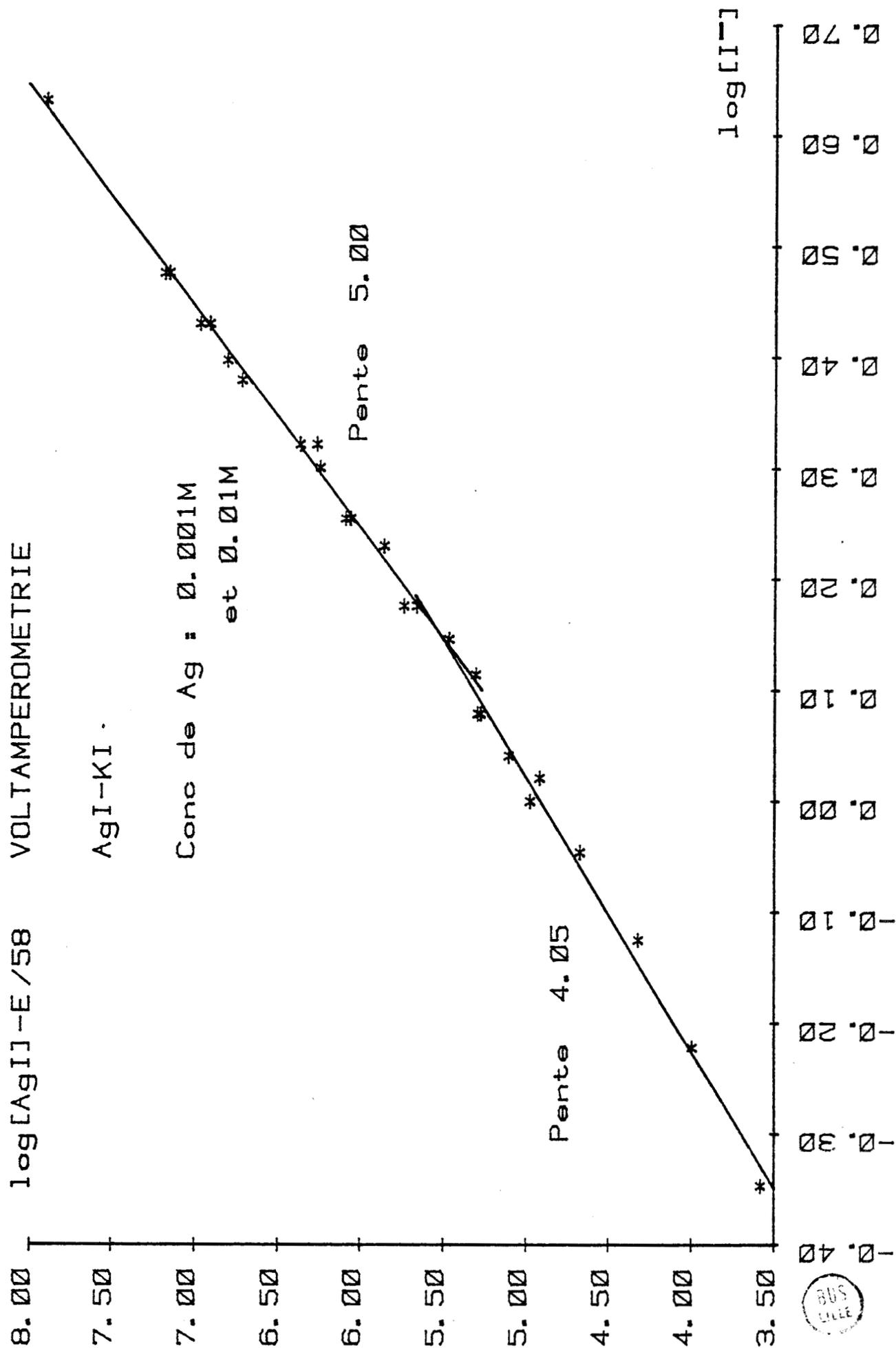


Fig. 41 : Détermination des complexes iodo-argenteux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)

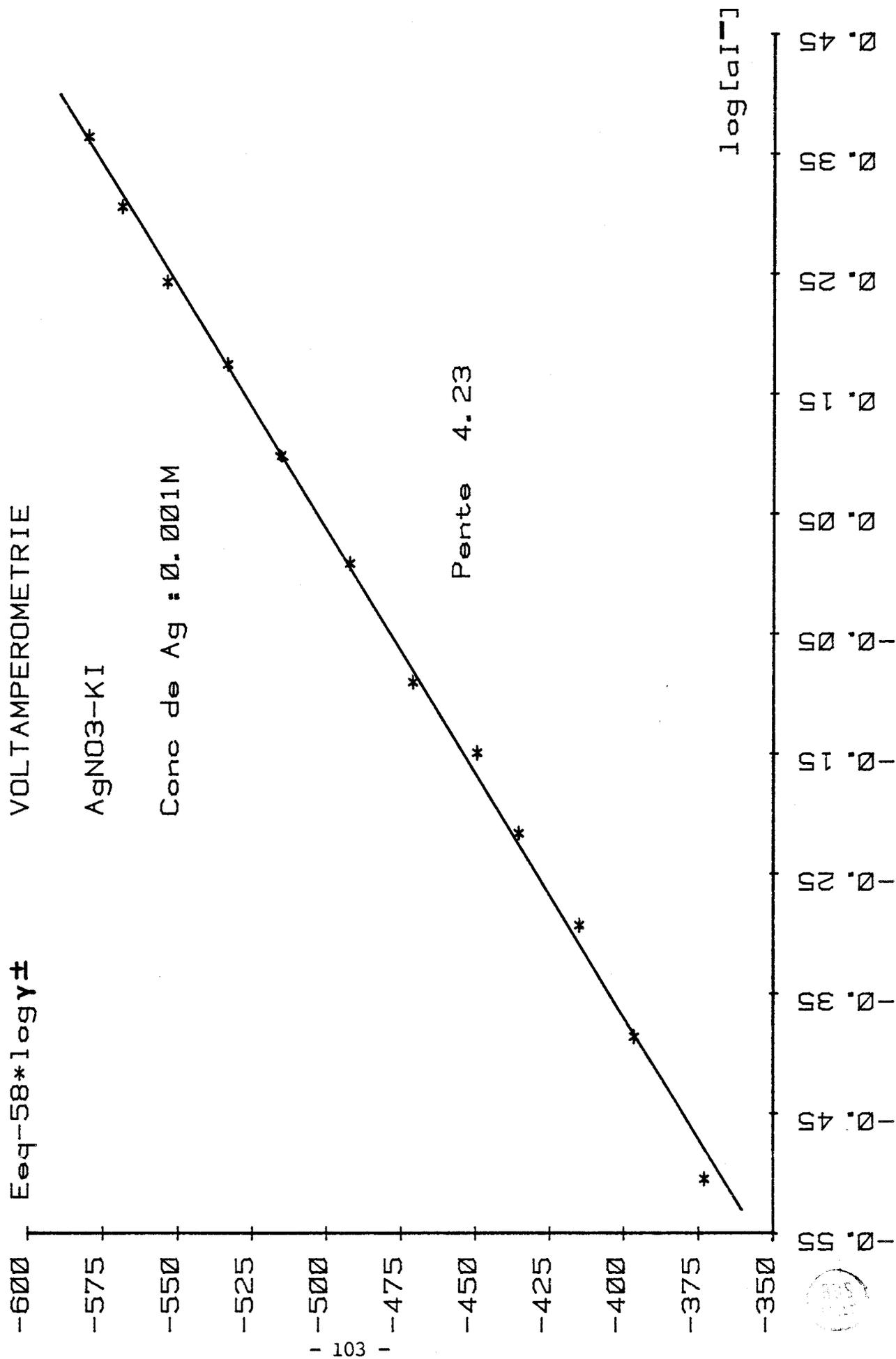


Fig. 42 : Détermination du complexe bromo-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)

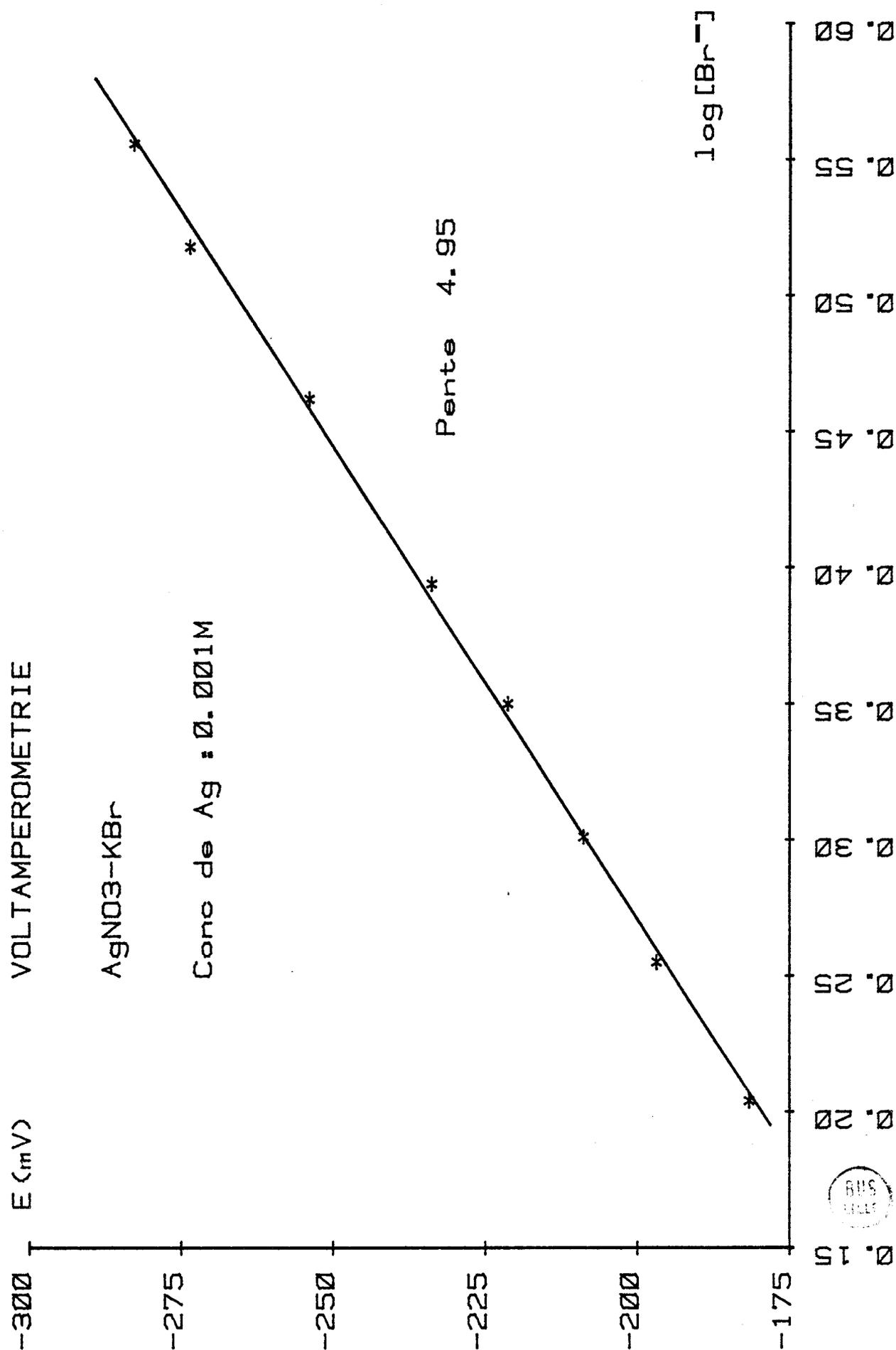


Fig. 43 : Détermination du complexe bromo-argenteux par votampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)

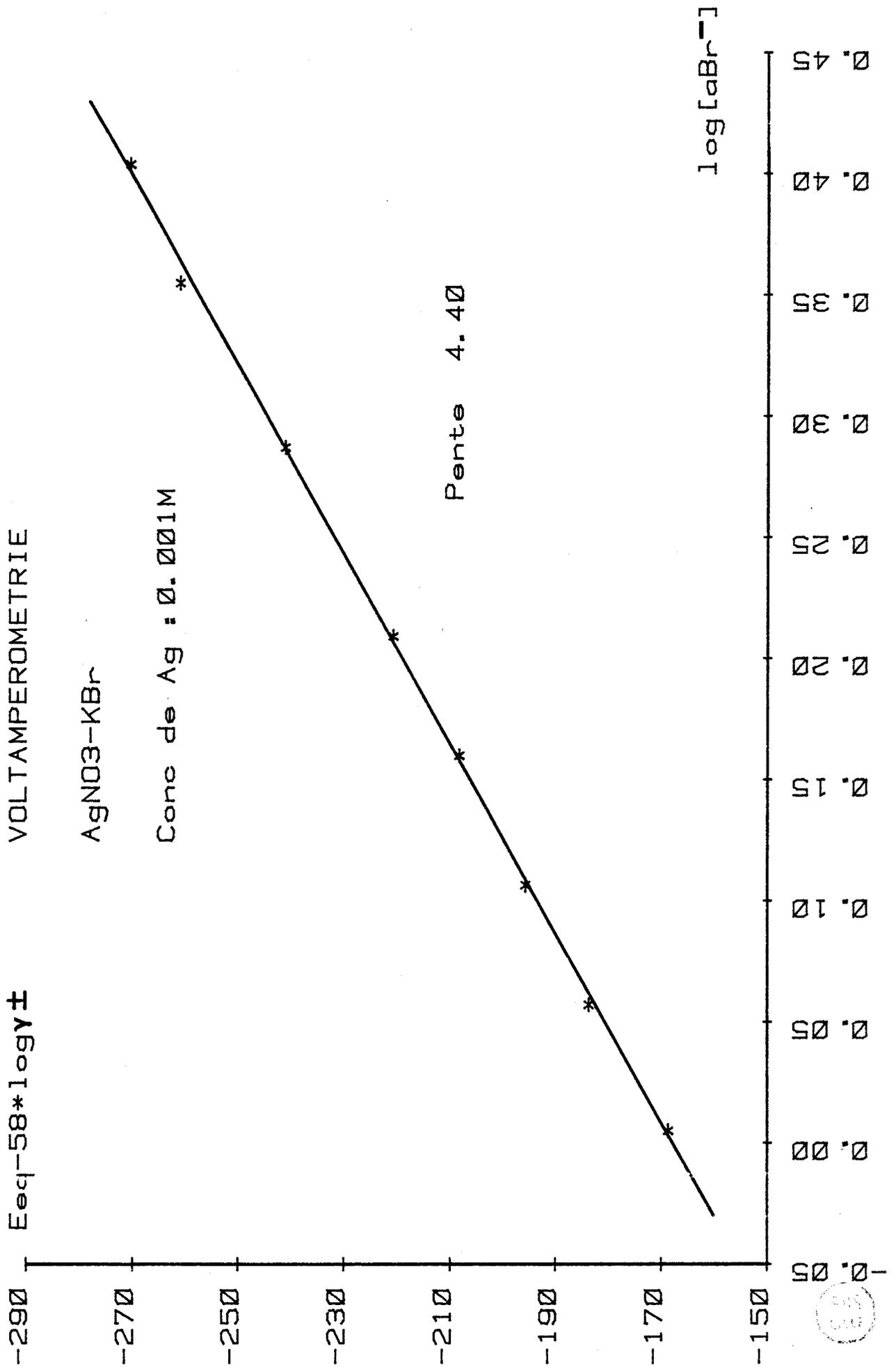


Fig. 44 : Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul) utilisation du KSCN

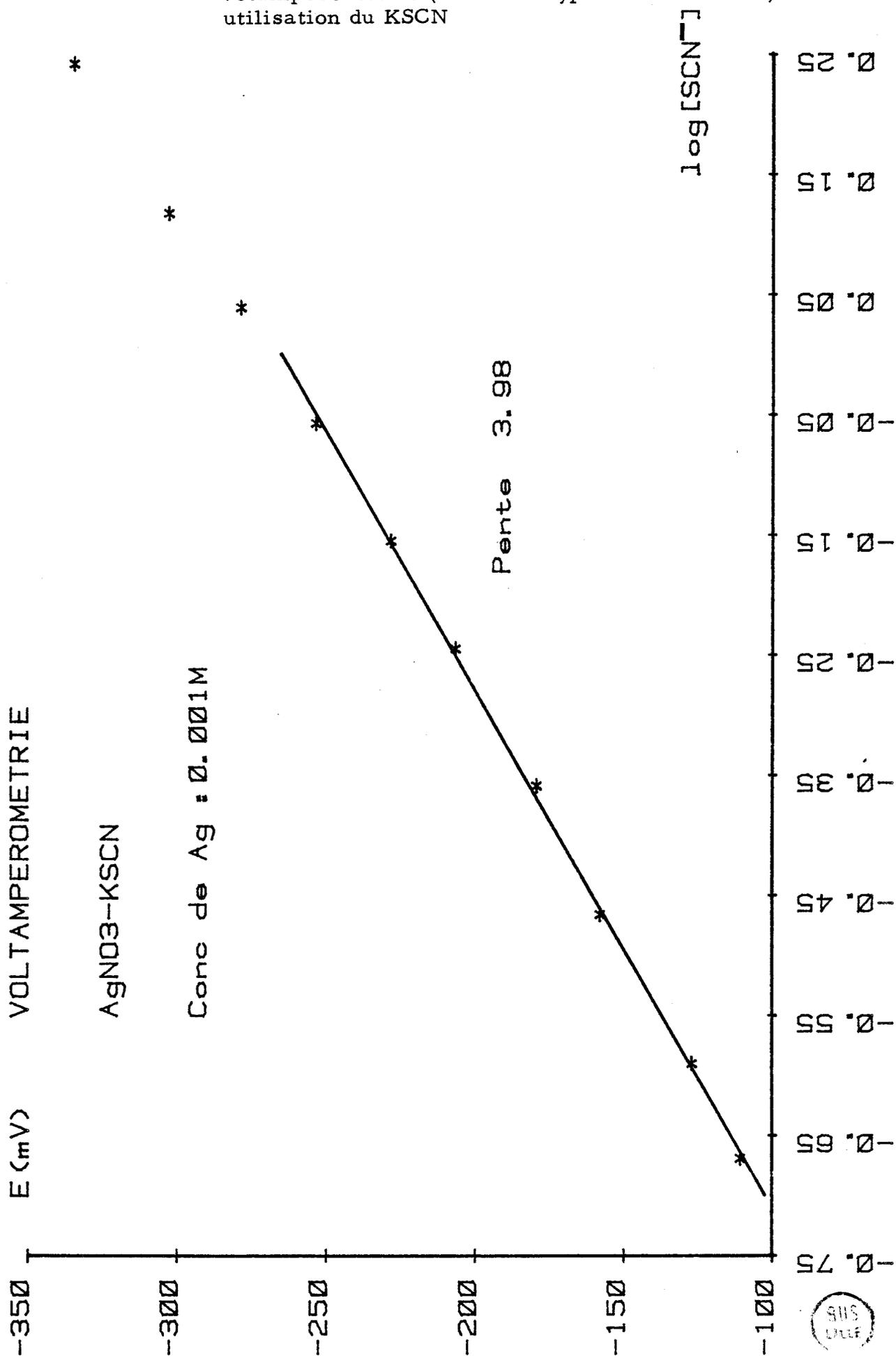


Fig. 45 : Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul)- utilisation du KSCN

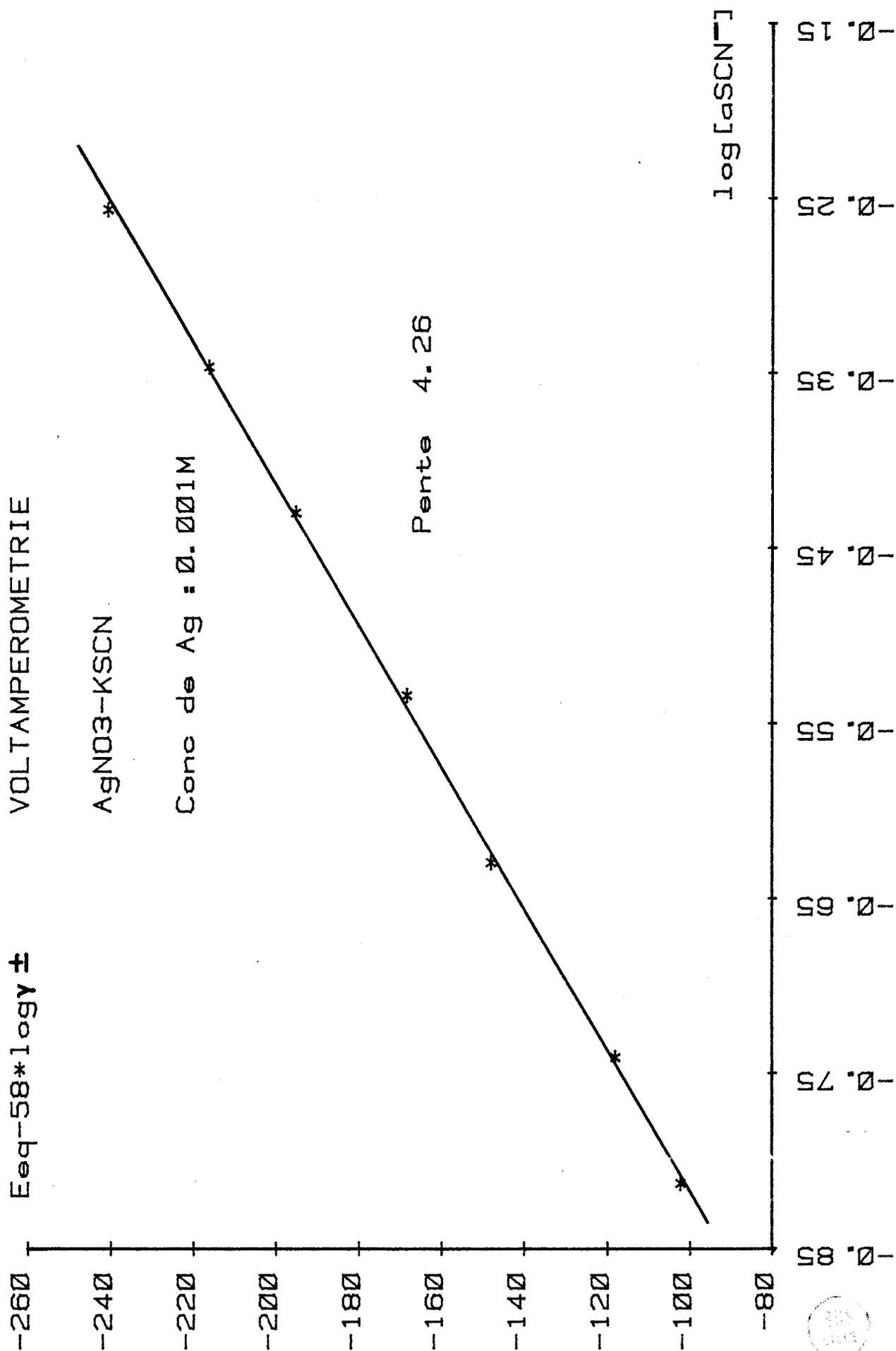


Fig. 46 : Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par votampérométrie (notre hypothèse de calcul)- utilisation du NaSCN

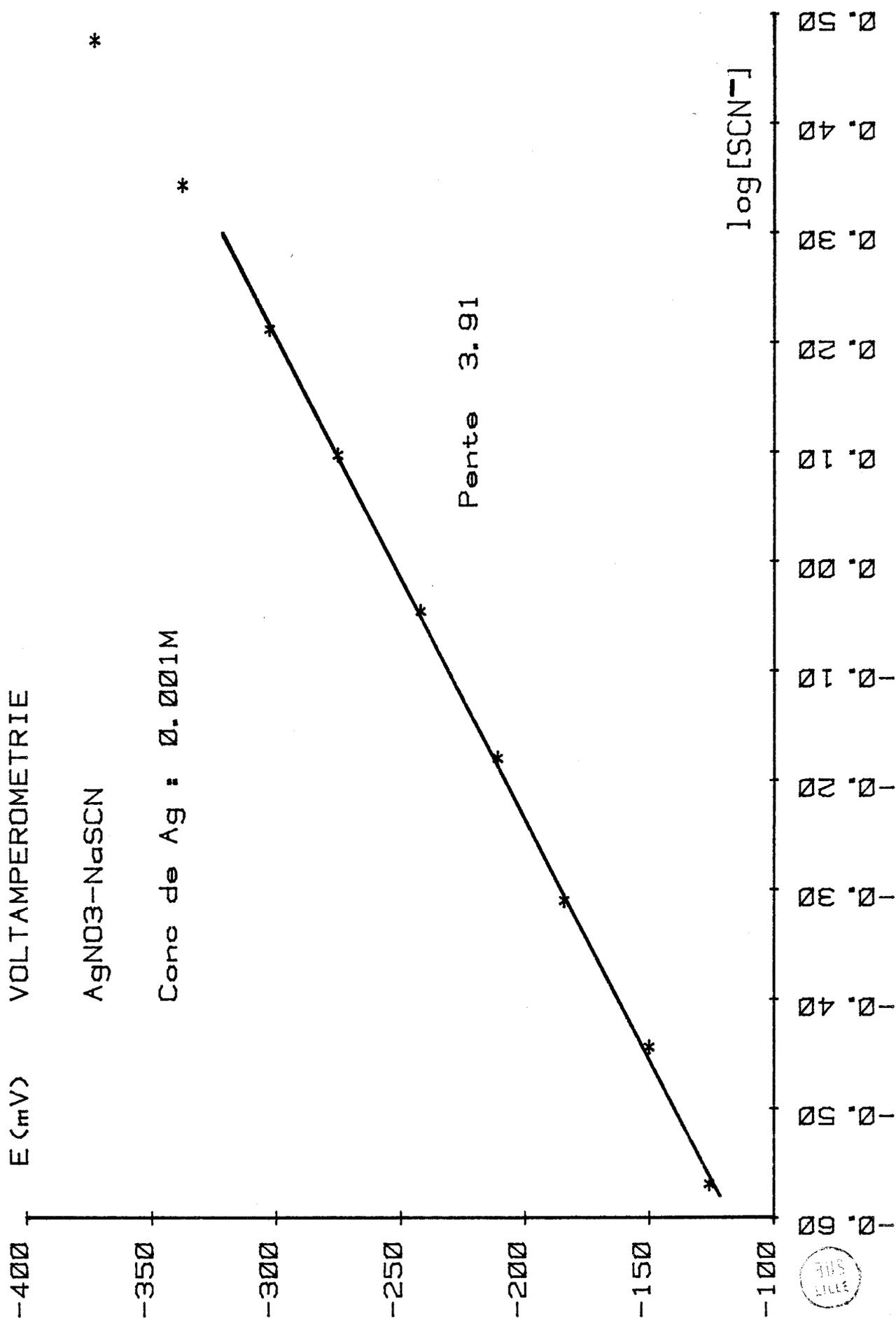


Fig. 47 : Détermination du complexe thiocyanato-argenteux par voltampérométrie (ancienne hypothèse de calcul) — utilisation du NaSCN

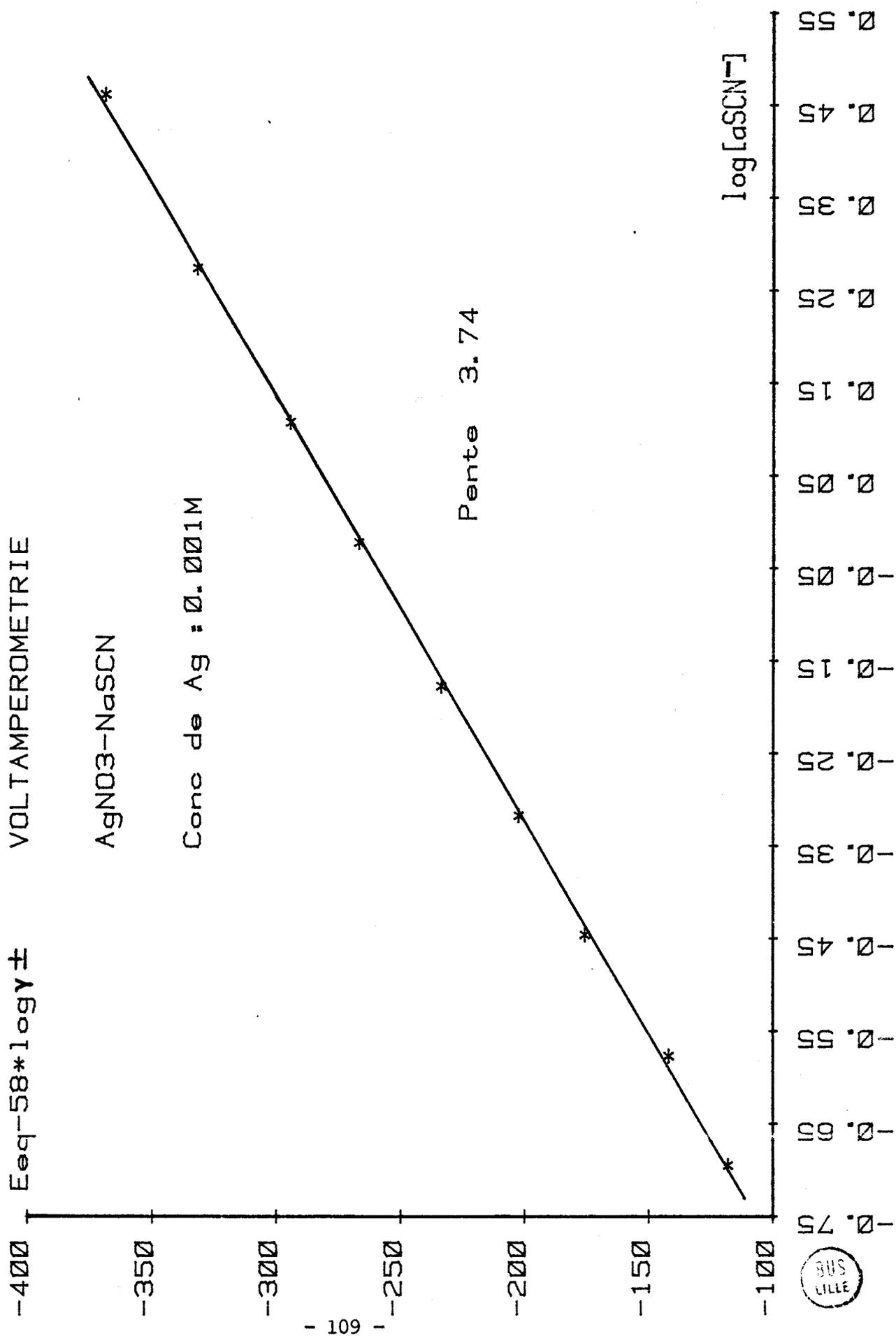


Fig. 48 : Détermination du complexe sulfito-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)

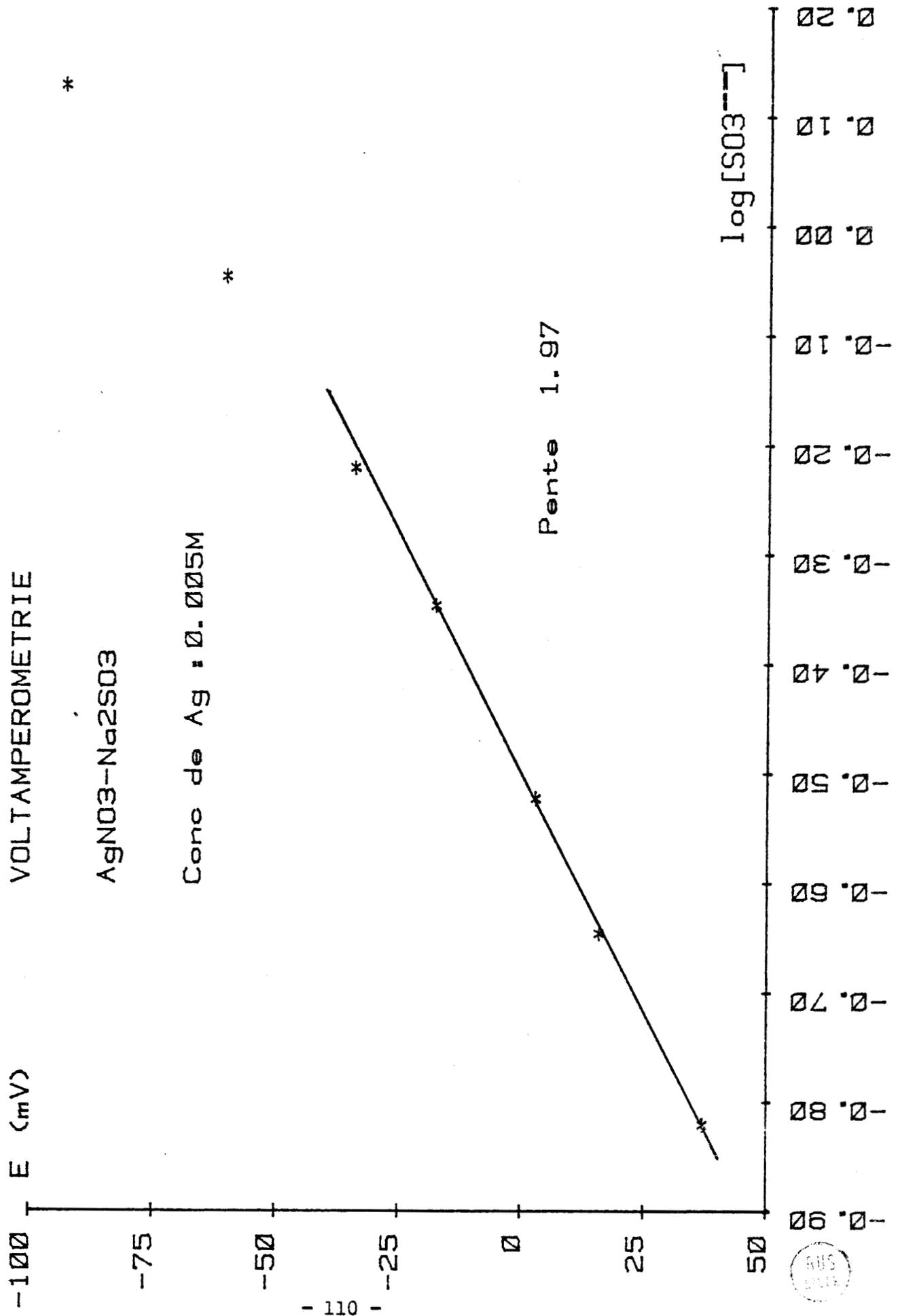


Fig. 49 : Détermination du complexe ammino-argenteux par voltampérométrie (notre hypothèse de calcul)

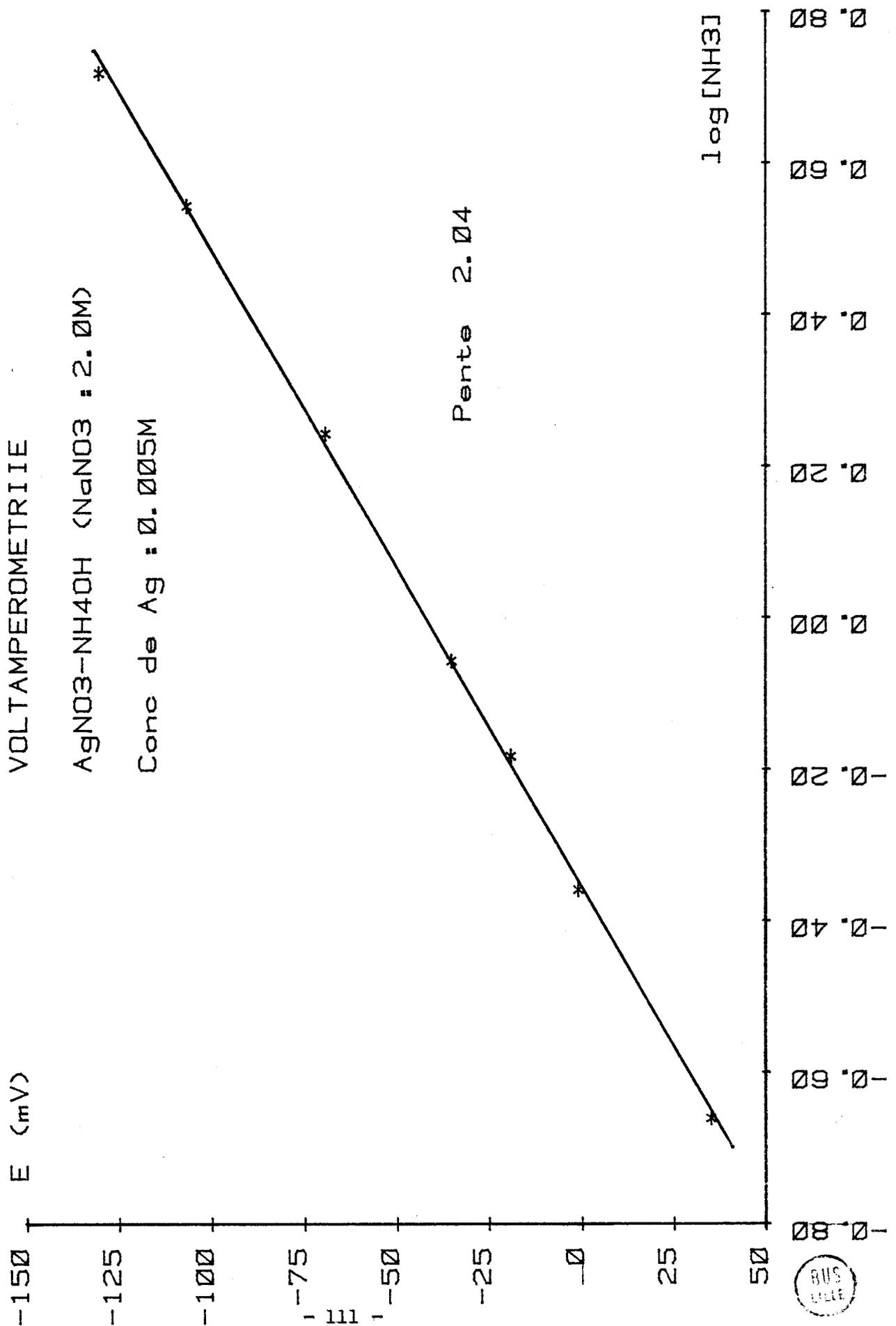
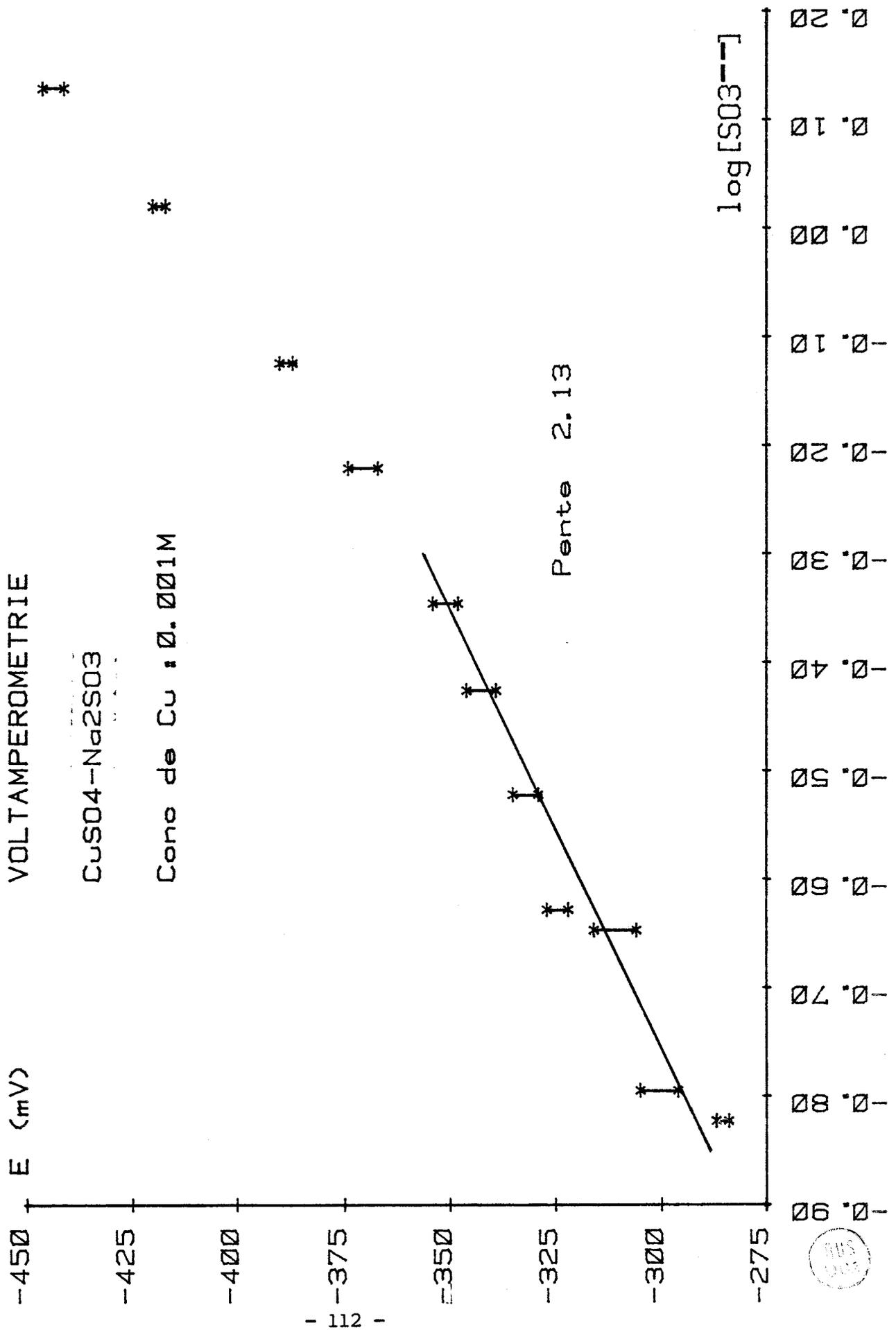


Fig. 50 : Détermination du complexe sulfito -cuivreux par votampérométrie (notre hypothèse de calcul)



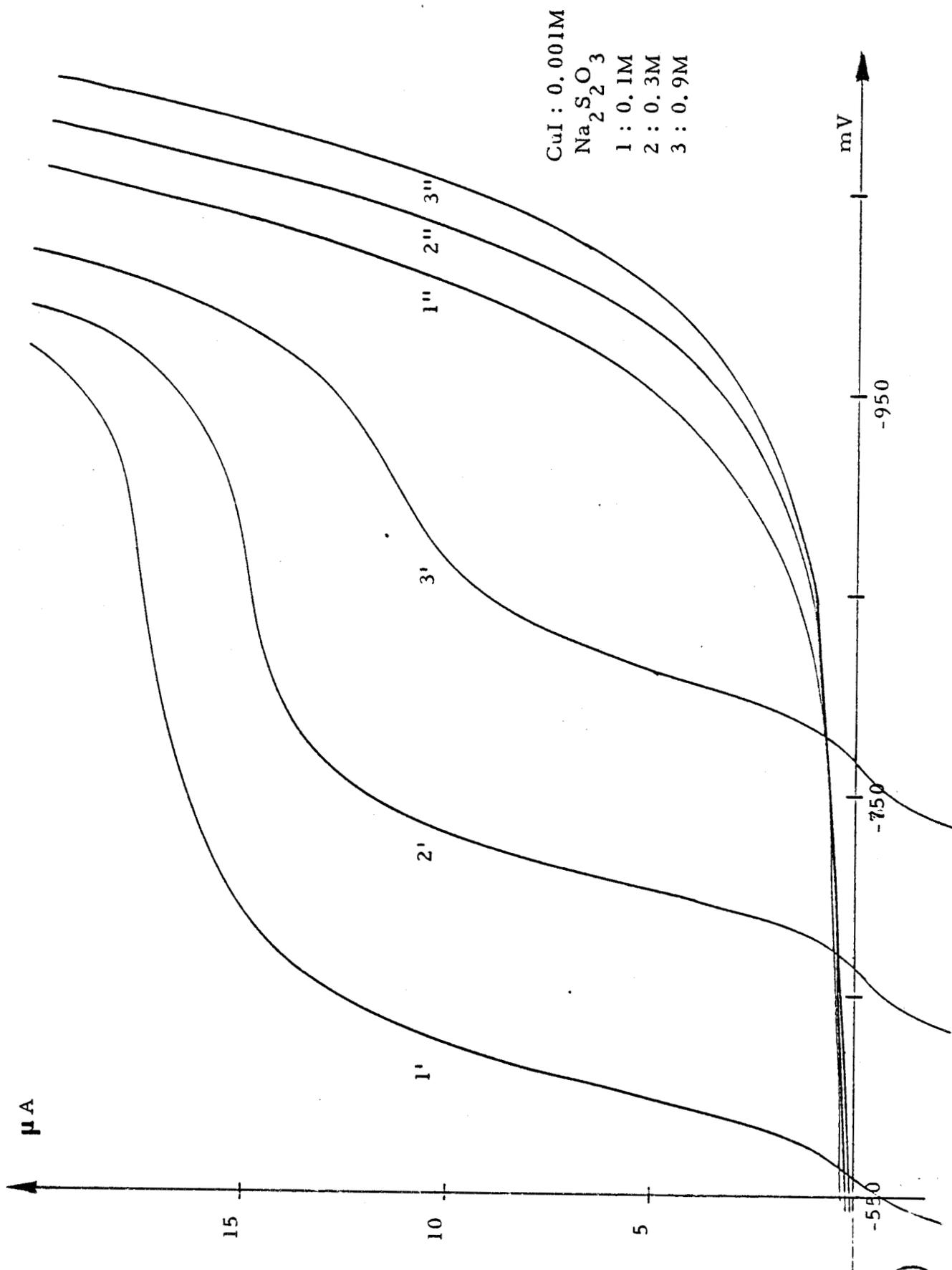


Fig. 51 : Famille de courbes I-E du système CuI-Na₂S₂O₃



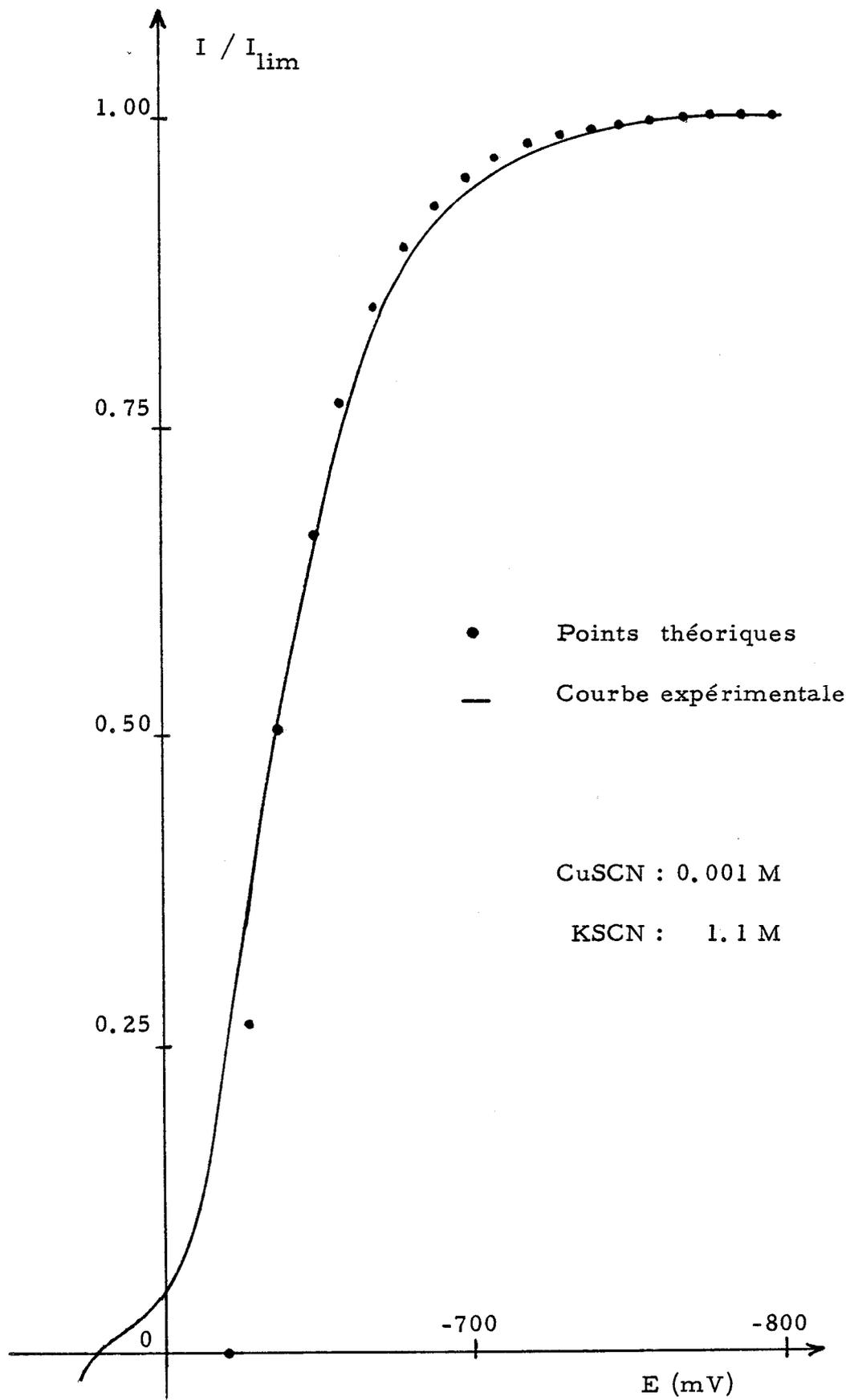


Fig 52 : Comparaison des courbes expérimentale et théorique (Système Cu - SCN)



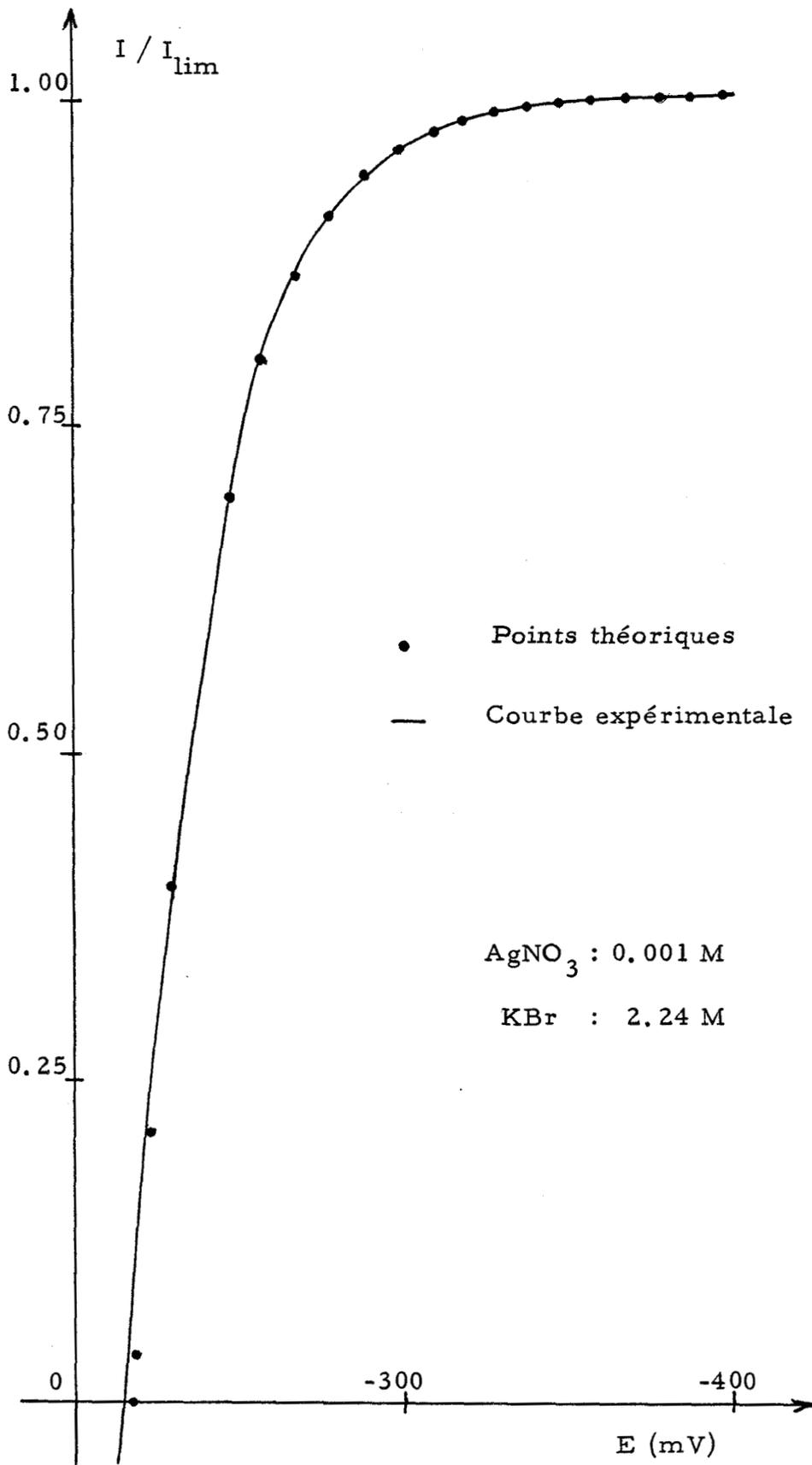
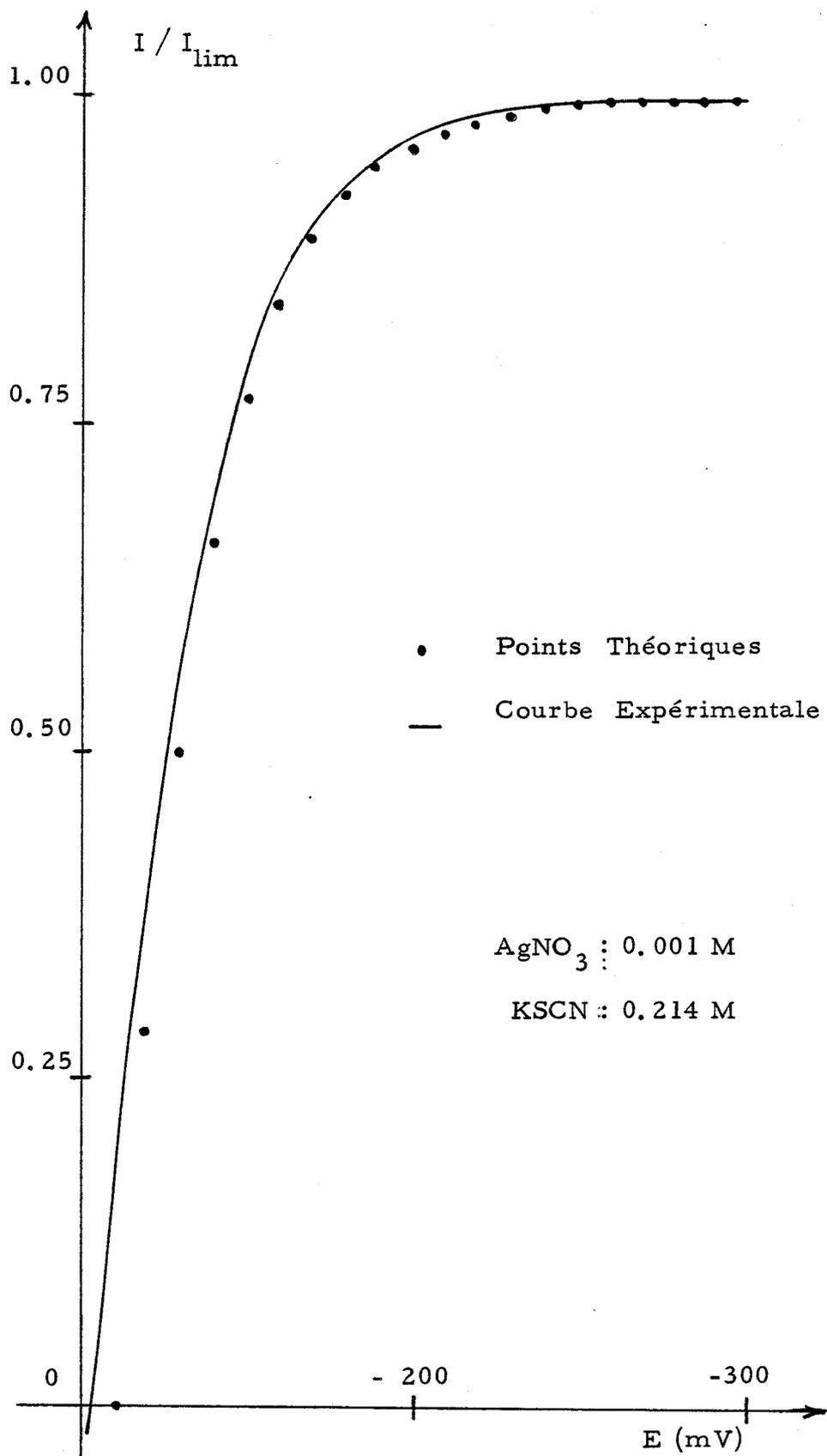


Fig 53 : Comparaison des courbes expérimentale et théorique (Système Ag - Br)





• Fig. 54 : Comparaison des courbes expérimentale et théorique (Système Ag - SCN)



ANNEXES - TABLEAUX

ARGENT (I)

Ligand	Méthode	Temp. °C	Milieux	log β_p				Remarques	Ref.
				p=2	p=3	p=4	p=5		
Cl ⁻	Solubilité & Potentiomét.	25	corrigé à F.I. zéro	5,04	5,04	5,30		32, 33	
				5,40	6,15	5,30			NaClO ₄ rapporte la F.I. à 5M
	Solubilité	18	corrigé à F.I. zéro	5,29	5,24			34	
Br ⁻	Solubilité	25	5M NaClO ₄	7,23	9,08	9,20		35	
	Solubilité	18	corrigé à F.I. zéro	7,66	8,51	7,22		34	
	Potentiomét.	20	variable en KBr.	--	9,02	--	9,36	30	

Hypothèse: $\gamma_{\text{comp.}} = \gamma_{\text{KBr}}$ pour le calcul de la const. de stab.



ARGENT (I)

Ligand	Méthode	Temp. °C	Milieux	log β_p				Remarques	Ref.
				p=2	p=3	p=4	p=5		
I ⁻	Solubilité	18	corrigé à F.I. zéro 4M NaClO ₄	11,74	13,68	13,10		34	
	Potentiomét.	25		13,85	14,28			41	
	Solubilité	25	variable en KI		14,00	14,18		36, 39	
	Solubilité	25	idem		15,74			36, 37	
	Solubilité	25	idem		14,41			36, 38	
NH ₃	Solubilité	25	variable en HI	15,74	14,90		13,95	39, 42	
	Potentiomét.	15	corrigé à F.I. zéro variable	7,22				88	
				7,13				89	



ARGENT (I)

Ligand	Méthode	Temp. °C	Milieux	$\log \beta_p$				Remarques	Ref.
				p=2	p=3	p=4	p=5		
SCN ⁻	Solubilité	25	4M NaClO ₄	8,29	10,06	11,26		NaClO ₄ rapporte la F.I. à 4M	45
	Potentiomét.	25	4M NaClO ₄			11,2		idem	45
	Solubilité	25	variable			11,14			36, 37
	Potentiomét.	25	variable en KSCN			10,68		Ev. de Ag ₂ (SCN) ₆	46
S ₂ O ₃ ²⁻		25		13,83					47
	Potentiomét.	25	corrigé à F.I. zéro	13,46					48
SO ₃ ²⁻		25		13,22					49
		25		8,68 8,52	9,00				43 49



CUIVRE (I)

Ligand	Méthode	Temp. °C	Milieux	log β _p					Remarques	Ref.
				p=2	p=3	p=4	p=5			
Cl ⁻	Solubilité & Potentiomét.	18	variable en KCl	4,6						10
	idem	18	variable	5,5	5,7					10,51
	Potentiomét.	25	5M NaClO ₄	6,00	5,99	4,7				
	Spect. U.V.	22	1M HClO ₄	5,42	5,13					
	Solubilité et Calc. Tdque.	25	corrige à F.I. zéro	5,54						50
	Potentiomét.	20	idem	5,5	5,7					90
		25	F.I. = 6,5	6,04	5,98	5,6				52
		20	F.I. = 14	6,3	6,08	5,7				53
		25	5M NaClO ₄	6,28	7,45					54
		19	variable en KBr	5,04						55
Br ⁻	Pot. & Sol.	25	5M NaClO ₄							57
	idem	25	F.I.=2			6,4				10

CUIVRE (I)

Ligand	Méthode	Temp. °C	Milieux	log β_p				Remarques	Ref.
				p=2	p=3	p=4	p=5		
I ⁻	Pot. & Sol.	25	5M NaClO ₄	8,7	10,43	9,40		NaClO ₄ rapporte la F.I. à 5M.	57
	idem	19	variable en KI	8,19					10
	Voltampéro.	25	F.I. = 2			9,80			61
	Solubilité	20	4M NaNO ₃			9,85		NaNO ₃ rapporte la F.I. à 4M	59
	idem	25	5M NaNO ₃		9,38	9,73		NaNO ₃ rapporte la F.I. à 5M	60
			20	F.I. = 3,9	9,68		9,44		62
SCN ⁻	Solubilité	25	5M NaNO ₃	11,00	10,90	10,42		NaNO ₃ rapporte la F.I. à 5M	60
	Potentiomét.	20	variable		9,90	10,09			63
	Pot. & Sol.	25	5M NaClO ₄		11,60	12,03		Electrode: Cu-Hg. NaClO ₄ rapporte la F.I. à 5M	57
	Solubilité	amb.	variable en NH ₄ L			10,64			64



CUIVRE (I)

Ligand	Méthode	Temp. °C	Milieux	log β_p				Remarques	Ref.
				p=2	p=3	p=4	p=5		
S ₂ O ₃ ²⁻	Polarogr.	25	1, 2M KNO ₃	14, 30				KNO ₃ rapporte la F.I. à 1, 2M	65
				12, 30					66
NH ₃		25		10, 87					49



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - HACKSPILL L., BESSON J., HEROLD A., Chimie minérale, Presse Univ. de France, 1968, vol. 2, p. 1184
- 2 - MORVAN R. G., Encyclopédie Internationale des Sciences et des Techniques, Presse de la Cité, 1970, vol. 4, p. 129
- 3 - SAFRANEK W.H., Modern Electroplating, Ed. LOWENHEIM F.A., Wiley Interscience Pub., N.Y., 3ème éd., 1974, p. 183
- 4 - KAMEYAMA et NODA, Journal of Soc. of Chem. Ind. of Japan, 1927, (5), 30, 197
- 5 - HANSEL G., Publications Scientifiques de la maison SIEMENS, 1925, 4, 111
- 6 - KAMEYAMA N., Journal of Soc. of Chem. Ind. of Japan, 1934, 37, 721 B
- 7 - SCHIMMEL F.A., Ind. Eng. Chem., 1951, 43 (12), 2943
- 8 - BROCKMAN, Chimie Industrie, 1938, 39, 90
- 9 - BODLANDER G., Festschrift für R. Dedekind, Braunschweig, 1901, 153
- 10 - BODLANDER G., STORBECK O., Z. Anorg. Chem., 1902, 31, 1, 458
- 11 - MORSE H., Z. Physik. Chem., 1902, 41, 709, 790
- 12 - SHERILL M.S., Z. Physik. Chem., 1903, 43, 705
- 13 - BJERRUM N., Kgl. Danske Videnskab Selkabs Skrifter, Naturvidenskab. Math. Afdel, 1915, 12, (4)
- 14 - HEYROVSKY J., ILKOVIC D., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1935, 7, 198

- 15 - BODLANDER G., FITTIG R., Z. Physik. Chem., 1902, 39, 597
- 16 - JOB P., Ann. Chim., Paris, 1928, (10), 9, 113
- 17 - BJERRUM J., Kgl. Danske Videnskab Selskab, mat.-fys. medd.,
1944, 21, (4)
- 18 - GUNTHER - SCHULZE A., Z. Elektrochem., 1922, 28, 89, 387
- 19 - SCHUBERT J., J. Phys. and Colloid. Chem., 1948, 52, 340
- 20 - BAXENDALE J.H., GEORGE P., Trans. Farad. Soc., 1950, 46, 55, 736
- 21 - POSTMUS C., KING E.L., J. Phys. Chem., 1955, 59, 1216
- 22 - FRONAEUS S., Technique of Inorganic Chemistry, Eds. JONASSEN H.B.,
WEISSBERGER A., Interscience Publishers, N.Y., 1963, vol. 1, Chap. 1
- 23 - GROSSMANN H., Z. Anorg. Chem., 1905, 43, 356
- 24 - BRONSTED J.N., Trans. Farad. Soc. 1927, 23, 429
- 25 - LEDEN I., Thèse, Lund, 1943, (cité par THOBIAS R.S., J. Chem. Ed,
1958, 35, 592)
- 26 - LEDEN I., Z. Phys. Chem., 1941, A 188, 160
- 27 - BJERRUM J., Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Hasse
and Son, Copenhagen, 1941
- 28 - FRONAEUS S., Acta. Chem. Scand., 1950, 4, 72
- 29 - SULLIVAN J.C., HINDMAN J.C., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 6091-6
- 30 - POURADIER J., VENET A.M., CHATEAU H., Journal de Chimie Physique et de
Physico-Chimie Biologique, 1954, 51 (7-8), 375 -385

- 31 - BESSON J., GUITTON J., Manipulations d'Electrochimie, Masson et Cie, Paris, 1972, p. 17
- 32 - LEDEN I., Svensk. Kem. Tidskr., 1952, 64, 249
- 33 - BERNE E., LEDEN I., Svensk. Kem. Tidskr., 1953, 65, 88
- 34 - LIESER K.H., Z. Anorg. Chem., 1957, 292, 97 - 113
- 35 - BERNE E., LEDEN I., Z. Naturforsch, Teil, 1953, A8, 719
- 36 - HELLWIG K., Z. Anorg. Chem., 1900, 25, 157
- 37 - BODLANDER G., EBERLEIN W., Z. Anorg. Chem., 1904, 39, 197
- 38 - KORENMAN I.M., Zhur Obsheei Khim., 1946, 16, 157
- 39 - KRATOHVIL J., TEZAK B., VOUK V.B., Arhiv Kem., 1954, 26, 191
- 40 - SILLEN L.G., MARTELL A.E., Stability Constants of Metal - Ion Complexes, Chem. Soc., London, 1964 (Special Publication n° 17), 1971 (Special Publication N° 25)
- 41 - LEDEN I., Acta. Chem. Scand., 1956, 10, 540
- 42 - ERBER W., Z. Anorg. Chem., 1941, 248, 36
- 43 - CHATEAU H., DURANTE M., HERVIER B., Science et Ind. Photo., 1956, 27, 81 - 90
- 44 - AHRLAND S., CHATT J., DAVIES N.R., Quart.Rev. of Chem. Soc., 1958, 12 (3), 265 - 76
- 45 - LEDEN I., NILSSON R., Z. Naturforsch, 1955, 10 A, 67
- 46 - POURADIER J., PAILLIOTET A., C.R. Acad. Sc. Paris, 1976, 283, Ser. C, 53 - 56

- 47 - GHOSH J.C., J. Indian Chem. Soc., 1974, 51 (2), 361-3
- 48 - CHATEAU H., HERVIER B., POURADIER J., J. Chim. Phys.,
1957, 54, 246 - 50
- 49 - LATIMER W.M., Oxidation Potentials, Prentice-Hall Inc.,
2ème edn., 1952, p. 187 et 191
- 50 - AHRLAND S., RAWSTHORNE, Acta. Chem. Scand., 1970, 24, 157 - 172
- 51 - HEINERTH E., Z. Electrochem., 1931, 37, 61
- 52 - NOYES A.A., CHOW M., J. Am. Chem. Soc., 1918, 40, 739
- 53 - HURLEN T., Acta Chem. Scand., 1961, 15, 1231
- 54 - SUKHOVA T.G., TEMKIN O.N., FLID R.M., KALIYA T.K.,
J. Inorg. Chem., 1968, 13, 1072
- 55 - SUKHOVA T.G., BORSHCH N.Y., TEMKIN O.N., FLID R.M.,
J. Inorg. Chem., 1969, 14, 362
- 56 - PETERS D.G., CALDWELL R.L., Inorg. Chem., 1967, 6, 1478
- 57 - AHRLAND S., TAGESSON B., Acta. Chem. Scand., 1977, A 31, 615 - 624
- 58 - OGATA, MIKIO, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku
1975, 43 (1), 39 - 43
- 59 - GOLUB A.M., SAZHLENKO S.M., ROMANENKO L.I.,
Ukrain Khim Zhur, 1962, 28, 561
- 60 - FRIDMAN Ya. D., DZH SARBAEV S., Zhur neorg. Khim., 1959, 4, 1849
- 61 - OGATA, MIKIO, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku,
1974, 42 (3), 154 - 159

- 62 - GYUNNER E.A., YAKHKIND N.D., J. Inorg. Chem., 1968, 13, 1420
- 63 - GOLUB A.M., Zh. Neorg. Khim., 1956, 1, 2517
- 64 - STREL'TSOVA E.M., PETRASHEN' V.I., Trudy Novochoerkassk Politeck. Inst., 1958, 69/83, 155 - 61
- 65 - DAVIS D.G., Anal. Chem., 1958, 30, 1729 - 32
- 66 - UKSKE E.E., LEVIN A.T., Zhur. Fiz. Khim., 1953, 24, 1396
- 67 - PAUL BAUD, Traité de Chimie Industrielle, Masson et Cie, Paris, 1951, p. 566
- 68 - KAMEYAMA, NODA, J. Soc. of Chem. Ind. of Japan, 1925, (5), 31, 82
- 69 - ENGELHARDT V., HOSENFELD M., J. Inst. Metals, 1922, 29, 747 - 8
- 70 - KAMEYAMA N., NODA T., J. Soc. Chem. Ind. (Japan), 1927, 30, 773
- 71 - KAMEYAMA N., NODA T., J. Soc. Chem. Ind. (Japan), 1928, 31, 343
- 72 - KAMEYAMA N., NODA T., J. Soc. Chem. Ind. (Japan), 1929, 32, 232 B
- 73 - KAMEYAMA N., NODA T., J. Soc. Chem. Ind. (Japan), 1930, 33, 11 - 2 B et 101 - 2
1932, 34, 462 - 5
1932, 35, 369 - 371
- 74 - KAMEYAMA N., MAKISHIMA S., J. Soc. Chem. Ind. (Japan) 1934, 37, 783 - 4

- 75 - KAMEYAMA N., MAKISHIMA S., J. Soc. Chem. Ind. (Japan),
1934, 37, 784 - 5
- 76 - KAMEYAMA N., MAKISHIMA S., J. Soc. Chem. Ind. (Japan),
1935, 38, 18 - 20
- 77 - KAMEYAMA N., MAKISHIMA S., J. Soc. Chem. Ind. (Japan),
1935, 38, 20 - 1
- 78 - HANSEL G., Ger 688, 696, Feb. 8, 1940
- 79 - HANSEL G., Ger 691, 205, April 25, 1940
- 80 - MAX SCHLETTER U.S., 1817527, Aug. 4, 1931
- 81 - Asociation de Productores de Yodo de Chile
Patent Fr 708990, Oct. 1, 1929
Patent Fr 708990, Nov. 23, 1929
- 82 - MOZER A., Brit 336, 109, Oct. 29, 1928
- 83 - OGATA, MIKIO, Kinzoku - Hyomen Gijutsu,
1974, 25 (1), 20 - 24
- 84 - SCHLOTTER M., Ger 608, 268, Jan. 19, 1935
- 85 - NISHIOKA S., ISHIGURO T., MAKINO T.,
J. Chem. Soc. Japan - Ind. Chem. Sect., 1953, 56, 394 - 6
- 86 - GERNES D.C., LORENZ G.A., MONTILLON G.H.,
Trans. Electrochem. Soc., 1939, 77, 15 pp
- 87 - GERNES D.C., LORENZ G.A., MONTILLON G.H.,
Metal Ind. (London), 1940, 57, 253 - 6

- 88 - DERT P.F., STOCKDALE R.M., VOSBURGH W.C.,
J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2670
- 89 - BRITTON H.T.S., WILSON B.M., J. Chem. Soc., 1933, 1050
- 90 - CARLSSON B., WETTERMARK G., Z. Naturforsch 1976, 31 a, 297 - 301
- 91 - CROW D.R., Polarography of Metal Complexes, Academic Press,
London, 1969, p. 59
- 92 - ROBINSON R.A., J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1161
- 93 - ROBINSON R.A., J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 3131
- 94 - COURTOT - COUPEZ J., L'HER M.,
Bulletin de la Société Chimique de France, 1969, 2, 675
- 95 - FOLL A., LE DMEZET M., COURTOT - COUPEZ J.,
J. Electroanal. Chem., 1972, 35, 44
- 96 - DMEZET, Thèse, Université de Brest, 1970
- 97 - CHARLOT G., BADOZ - LAMBLING J., TREMILLON B.,
Les Réactions Electrochimiques, Masson, Paris, 1959
- 98 - ALBERY W.J., HITCHMAN M.L.,
Ring Disc Electrodes, Clarendon Press, Oxford, 1971

ERRATUM

<u>page</u>	<u>ligne</u>	<u>lu</u>	<u>lire</u>
plan	1-1-2	comple	complexe
plan	1-1-3	comple	complexe
plan	1-3-2	compaison	comparaison
5	29	solution	solutions
7	rela. 1	γ_{comp}	γ_{comp}
9	tabl.2	3.88	3.87
10	rel.5	$\log a_{M^+}$	$\log a_{comp}$
11	rel.5	$\log \gamma_{pq}$	$\log \beta_{pq}$
14	5	glissement que	glissement de poten tiel que
14	5	concentration	concentrations
15	10		; après complexant
15	bas de page	$\frac{\partial E_{eq}}{\partial \log C_{comp}}_{X^-}$	$\left[\frac{\partial E_{eq}}{\partial \log C_{comp}} \right]_{X^-}$
19	6	$\log X^-$	$\log C_{X^-}$
19	8	$\frac{\partial E_{eq}}{\partial \log X^-}_{C_{comp}}$	$\left[\frac{\partial E_{eq}}{\partial \log C_{X^-}} \right]_{C_{comp}}$
22	14	préablement	préalablement
22	15	anodiques	anodique
22	22	balayge	balayage

28	24	posé	posée
28	27		petite
30	tab.6	$f(\log C_{\text{comp}})$	$f(\log C_{\chi-})$
30	tab.6	$f(\log a_{\text{comp}})$	$f(\log a_{\chi-})$
30	tab.6	3.89	3.85
31	3	compositions	composition
32	6	tient	tiennent
33	21	diluée	dilué
39	11	E_i	E_i°
39	17	négatif	positif
39	19	$E_i E$	$E_i^{\circ} E^{\circ}$
40	1	$E_i E$	$E_i^{\circ} E^{\circ}$
42	25	solubilisée	solubilisé
44	der. lig.	ces	ses
45	20	recueilli	recueillis
46	9	plus	peu
50	tab.10	$\log p$	$\log \beta p$
51	12,13,20	c^-	e^-
57	2,6,7	k_0	k°
63	10	coorrectif	correctif
74	13	défini	définis