

## 25. L'action de l'ammoniac sur l'oxyde cuivrique et les hydroxo-complexes de cuivre (II)

par A. O. Gübeli, J. Hébert, P. A. Côté et R. Taillon

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, Canada

(3 IX 69)

*Summary.* Using a new mathematical treatment, the nature and stability constants of the simple and mixed complex-species of copper(II) with hydroxyde and ammonia as ligands have been determined. The solubility curves of CuO in heterogeneous equilibrium have been identified in function of pH only and in function of pH and  $pNH_{3\text{tot}}$  at 25°C and unit ionic strength ( $NaClO_4$ ).

The predominant species in the relatively dilute system limited by the ionic strength are  $[Cu^{2+}]$ ,  $[Cu(OH)_2]$ ,  $[Cu(OH)_3^-]$ ,  $[Cu(OH)_4^{2-}]$ ,  $[Cu(NH_3)_2^{2+}]$ ,  $[Cu(NH_3)_3^{2+}]$ ,  $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$ ,  $[Cu(NH_3)(OH)^+]$ ,  $[Cu(NH_3)_3(OH)^+]$  and  $[Cu(NH_3)_2(OH)_2]$ .

**Introduction.** – On a utilisé la méthode de solubilité en équilibre hétérogène en présence d'un précipité de l'élément considéré [1].

Lorsqu'on précipite un hydroxyde  $M(OH)_2$ , d'un métal bivalent de coordination «n» en présence ou non d'ammoniac, la concentration de l'ion métallique en solution peut être exprimée en fonction du pH. Si  $NH_3$  est présent, on peut exprimer la concentration de ce ligand en fonction du pH et de la concentration totale d'ammoniac en solution.

Puisque, à force ionique constante, la concentration d'un complexe donné en solution n'est fonction que de la concentration de l'ion métallique et de celle des ligands, on peut exprimer la concentration de cette espèce par une fonction du pH et des concentrations totales des ligands en solution.

La méthode actuelle ne permettant pas la détermination d'espèces polynucléaires, nous avons choisi des conditions expérimentales où l'on sait que la possibilité de leur formation est minime.

**Développement théorique.** – Comme la concentration totale du métal en solution est égale à la somme des concentrations de toutes les espèces complexes en solution plus celle de l'ion métallique, on peut poser l'équation

$$[M_{\text{tot}}]_f = \sum_{x=0}^{n-y} \sum_{y=0}^{n-x} \phi_{xy} [M^{2+}] [OH^-]^x [NH_3]^y, \quad (1)$$

dans laquelle  $\phi_{xy}$  est la constante cumulative apparente de formation de l'espèce  $[M(OH)_x(NH_3)_y^{2-x}]$  et se définit par

$$\phi_{xy} = \frac{[M(OH)_x(NH_3)_y^{2-x}]}{[M^{2+}][OH^-]^x[NH_3]^y} \quad (2)$$

(on se sert de  $\phi$  pour le traitement des complexes mixtes).

Les concentrations  $[M^{2+}]$ ,  $[OH^-]$  et  $[NH_3]$  de l'équation (1) peuvent être exprimées en fonction de  $[H^+]$  et de  $[NH_{3tot}]$  (concentration totale d'ammoniac en solution). Comme la solution est en équilibre avec l'hydroxyde précipité, on a

$$[M^{2+}] = \frac{K_{s_o}}{[OH^-]^2}, \quad (3)$$

$K_{s_o}$  étant le produit de solubilité de  $M(OH)_2$  (solide), et

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}. \quad (4)$$

Si la concentration des espèces contenant  $NH_3$  est faible relativement à la concentration totale d'ammoniac en solution, on peut écrire

$$[NH_{3tot}] = [NH_4^+] + [NH_3] = \frac{[NH_3][H^+]}{k_a} + [NH_3], \quad (5)$$

où  $k_a$  est la constante de dissociation de  $[NH_4^+]$ .

De l'équation (5), on arrive à l'expression

$$[NH_3] = \frac{k_a [NH_{3tot}]}{[H^+] + k_a}. \quad (6)$$

L'équation (1) devient

$$[M_{tot}] = \sum_{x=0}^{n-y} \sum_{y=0}^{n-x} \phi_{xy} K_{s_o} K_w^{x-2} [H^+]^{2-x} [NH_{3tot}]^y k_a^y / ([H^+] + k_a)^y. \quad (7)$$

$$\text{Si } [H^+] \gg k_a, \quad \frac{k_a}{[H^+] + k_a} \text{ tend vers } \frac{k_a}{[H^]}.$$

L'équation (7) se simplifie

$$[M_{tot}] = \sum_{x=0}^{n-y} \sum_{y=0}^{n-x} \phi_{xy} K_{s_o} K_w^{x-2} k_a^y [NH_{3tot}]^y [H^+]^{2-x-y}. \quad (8)$$

$$\text{Si } k_a \gg [H^+], \quad \frac{k_a}{[H^+] + k_a} \text{ tend vers } 1.$$

L'équation (7) devient

$$[M_{tot}] = \sum_{x=0}^{n-y} \sum_{y=0}^{n-x} \phi_{xy} K_{s_o} K_w^{x-2} [NH_{3tot}]^y [H^+]^{2-x}. \quad (9)$$

En prenant la dérivée partielle des équations (8) et (9) par rapport au pH et au  $pNH_{3tot}$ , on obtient les pentes théoriques de  $pM_{tot}$  en fonction du pH et de  $pNH_{3tot}$  caractéristiques de l'espèce prédominante  $[M(OH)_x(NH_3)_y^{2-x}]$  en solution. On arrive aux équations

$$\frac{\partial pM_{tot}}{\partial pH} = 2 - x - y, \quad \text{si } pH < pk_a, \quad (10)$$

$$\frac{\partial pM_{tot}}{\partial pH} = 2 - x, \quad \text{si } pH > pk_a, \quad (11)$$

$$\frac{\partial pM_{tot}}{\partial pNH_{3tot}} = y, \quad \text{à pH constant.} \quad (12)$$

A l'aide de ces trois dernières équations, il est facile de construire un tableau théorique renfermant les pentes propres à chaque espèce susceptible de se former en solution. Le tableau 1 renferme les valeurs ainsi calculées.

Tableau 1. *Pentes de la courbe de solubilité caractérisant les complexes de formule générale  $M(OH)_x(NH_3)_y^{2-x}$  pour un métal bivalent de coordination six*

Complexes simples possibles	A	B	C	Complexes mixtes possibles	A	B	C
$[M^{2+}]$	2	2	0	$[M(OH)(NH_3)^+]$	0	1	1
$[M(OH)^+]$	1	1	0	$[M(OH)(NH_3)_2^+]$	-1	1	2
$[M(OH)_2]$	0	0	0	$[M(OH)(NH_3)_3^+]$	-2	1	3
$[M(OH)_3^-]$	-1	-1	0	$[M(OH)(NH_3)_4^+]$	-3	1	4
$[M(OH)_4^{2-}]$	-2	-2	0	$[M(OH)(NH_3)_5^+]$	-4	1	5
$[M(OH)_5^{3-}]$	-3	-3	0	$[M(OH)_2(NH_3)]$	-1	0	1
$[M(OH)_6^{4-}]$	-4	-4	0	$[M(OH)_2(NH_3)_2]$	-2	0	2
$[M(NH_3)^{2+}]$	1	2	1	$[M(OH)_2(NH_3)_3]$	-3	0	3
$[M(NH_3)_2^{2+}]$	0	2	2	$[M(OH)_2(NH_3)_4]$	-4	0	4
$[M(NH_3)_3^{2+}]$	-1	2	3	$[M(OH)_3(NH_3)^-]$	-2	-1	1
$[M(NH_3)_4^{2+}]$	-2	2	4	$[M(OH)_3(NH_3)_2^-]$	-3	-1	2
$[M(NH_3)_5^{2+}]$	-3	2	5	$[M(OH)_3(NH_3)_3^-]$	-4	-1	3
$[M(NH_3)_6^{2+}]$	-4	2	6	$[M(OH)_4(NH_3)^{2-}]$	-3	-2	1
				$[M(OH)_4(NH_3)_2^{2-}]$	-4	-2	2
				$[M(OH)_5(NH_3)^{3-}]$	-4	-3	1

$$A = \frac{\partial pM_{tot}}{\partial pH} \quad pH < pK_a$$

$$B = \frac{\partial pM_{tot}}{\partial pH} \quad pH > pK_a$$

$$C = \frac{\partial pM_{tot}}{\partial pNH_{3tot}} \quad pH \text{ constant}$$

Si, dans une région donnée de pH et de  $pNH_{3tot}$ , les variations de concentration trouvées expérimentalement pour  $[M_{tot}]$  correspondent aux valeurs théoriques des dérivés caractéristiques d'une espèce définie, on peut conclure que la concentration de  $[M_{tot}]$  correspond à la concentration de ce complexe.

**Partie expérimentale.** – Pour préparer les solutions d'équilibre, on a ajouté, selon le cas, des quantités déterminées d'ammoniac 1,0N sur de l'oxyde de cuivre préalablement précipité d'une solution de perchlorate de cuivre  $10^{-2}M$  par NaOH 1,0N. Par la suite, les pH furent fixés approximativement avec  $HClO_4$  et NaOH. Enfin, tous les échantillons ont été portés à force ionique unitaire avec  $NaClO_4$ , et maintenus à 25 °C. L'eau utilisée a été bidistillée, désoxygénée et déionisée.

Les solutions d'équilibre ont d'abord été agitées régulièrement durant quelques jours, puis laissées au repos afin que le solide brun-noir précipité pût sédimenter complètement au fond des récipients.

Après 7 à 8 jours d'équilibre, un échantillon fut prélevé de chaque fiole, puis analysé par colorimétrie au moyen de la cuproïne [2]. Une étude très détaillée a été faite sur cette méthode d'analyse du cuivre par Hoste, Eeckhout & Gillis [2]. Elle consiste à agiter, dans une ampoule à décantation de 50 ml, une solution contenant 2,5 à 30,0  $\mu g$  de cuivre avec 1 ml d'acide sulfurique concentré, 2 ml d'une solution aqueuse de sulfate d'hydroxylamine à 15% et 2 ml d'une solution aqueuse d'acide tartrique à 50%. Par la suite, la solution est amenée à un pH entre 4 et 7 avec une solution de NaOH à 30% (pH contrôlé à l'aide d'un couple d'électrodes verre-calomel) et portée à

50 ml avec de l'eau. On laisse refroidir à 25 °C, puis on ajoute 5 ml d'alcool isoamylique contenant 0,02% de cuproïne (biquinolyle-2,2'), et on agite vigoureusement pendant 2 min. Après séparation des deux phases, la couche alcoolique est centrifugée, de manière à éliminer les gouttelettes d'eau en suspension. La densité optique de la solution claire est alors mesurée à 546 nm par rapport à un témoin contenant seulement les réactifs.

Le pH des solutions d'équilibre a ensuite été déterminé au moyen d'un couple d'électrodes verre-calomel.

Le système hétérogène, solution-CuO (solide), a été étudié seul et en présence d'ammoniac en excès aux cinq concentrations suivantes:  $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 0,01; 0,02; 0,0375; 0,075$  et  $0,125\text{M}$ .

## RÉSULTATS

**1. Hydroxo-complexes.** – Les valeurs expérimentales de l'étude de solubilité du CuO en fonction du pH apparaissent à la figure I.

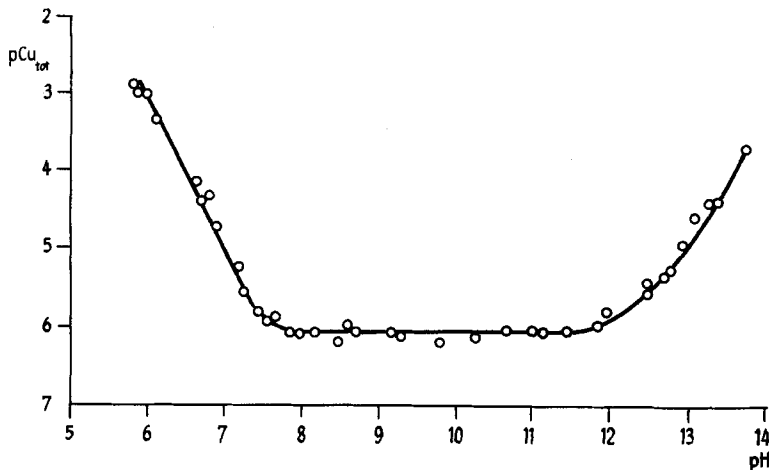


Fig. I. Courbe de solubilité de CuO en fonction du pH

On remarque une pente de (+2) qui prend naissance en milieu faiblement acide pour se terminer à pH 7,4, un plateau s'étendant de pH 7,5 à 11,65 et une courbe où la pente comprise entre pH 11,75 et 13,75 passe de (-1) à (-2). On peut conclure à la présence en solution de l'ion  $[\text{Cu}^{2+}]$  et de trois espèces hydroxylées, soit  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]$ <sup>1)</sup>.

### Calcul des constantes d'équilibre

A) *Produit de solubilité.* Les points sur le segment de pente (+2) peuvent être introduits dans le calcul du produit de solubilité de l'oxyde de cuivre

$$K_{s,o} = [\text{Cu}_{\text{tot}}] [\text{OH}^-]^2 = K_w^2 [\text{Cu}_{\text{tot}}] [\text{H}^+]^{-2}. \quad (13)$$

En utilisant pour  $K_w$  la valeur de 14,00, on obtient

$$\underline{pK_{s,o} = 19,1 \quad (\sigma = \pm 0,2)}$$

$$\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4 \text{ et } 25^\circ\text{C}.$$

<sup>1)</sup> Il n'y a pas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  colloïdal; comme les solutions n'ont à aucun moment été en contact avec du papier, la présence de complexes dérivés de composés glucidiques est exclue.

B) *Constantes de formation des espèces hydroxylées.* Dans la région où  $[\text{Cu}_{tot}]$  est égale à l'espèce  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ , on peut calculer

$$\phi_{20} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{Cu}_{tot}]}{K_{s_o}} \quad (14)$$

et on obtient

$$-p\phi_{20} = 13,0 \quad (\sigma = \pm 0,02).$$

Le domaine de prédominance des espèces  $[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]$  n'étant pas bien défini, nous avons jugé préférable de calculer leurs constantes de formation au moyen d'un système d'équations. On sait que, dans la solution alcaline en équilibre avec CuO précipité,

$$[\text{Cu}_{tot}] - [\text{Cu}^{2+}] - [\text{Cu}(\text{OH})_2] = [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (15)$$

et

$$[\text{Cu}(\text{OH})_3^-] = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^3 \phi_{30} = \frac{K_{s_o} K_w}{[\text{H}^+]} \phi_{30}, \quad (16)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^4 \phi_{40} = \frac{K_{s_o} K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \phi_{40}. \quad (17)$$

Si l'on pose

$$A_0 = [\text{Cu}_{tot}] - [\text{Cu}^{2+}] - [\text{Cu}(\text{OH})_2], \quad (18)$$

$$A_3 = K_{s_o} K_w [\text{H}^+]^{-1}, \quad (19)$$

$$A_4 = K_{s_o} K_w^2 [\text{H}^+]^{-2}, \quad (20)$$

l'équation (15) devient

$$A_0 = A_3 \phi_{30} + A_4 \phi_{40}. \quad (21)$$

Comme les données expérimentales fournissent les valeurs nécessaires au calcul des coefficients  $A$  de l'équation (21), on peut former, en groupant deux par deux les points expérimentaux, des systèmes de deux équations à deux inconnues et calculer une valeur moyenne pour  $\phi_{30}$  et  $\phi_{40}$ .

Les valeurs moyennes trouvées pour ces deux constantes sont :

$$-p\phi_{30} = 14,7 \quad (\sigma = \pm 0,06) \quad \mu = 1,0 \text{ NaClO}_4 \text{ et } 25^\circ \text{C},$$

$$-p\phi_{40} = 15,8 \quad (\sigma = \pm 0,05) \quad \mu = 1,0 \text{ NaClO}_4 \text{ et } 25^\circ \text{C}.$$

**II. Ammonio et hydroxo-ammonio-complexes.** – Les courbes de solubilité de CuO en fonction du pH, tracées pour les différents excès de  $[\text{NH}_3]_{tot}$ , sont présentées à la figure II. La figure III réunit les mêmes points expérimentaux corrigés pour  $p\text{Cu}'_{tot}$ , valeur obtenue après avoir soustrait le cuivre attribuable aux espèces hydroxylées simples, du cuivre total déterminé. L'interprétation qualitative des résultats devient, alors, beaucoup plus facile. Les courbes de solubilité de  $p\text{Cu}'_{tot}$  en fonction de  $p\text{NH}_3]_{tot}$ , à pH constant, qui servent à l'identification des espèces prédominantes aux diverses concentrations de  $[\text{NH}_3]_{tot}$ , sont tracées à la figure IV. Les pH choisis (8,50, 9,50, 10,50 et 12,25) correspondent aux endroits du graphique, figure III, où les espèces prédominantes sont bien définies.

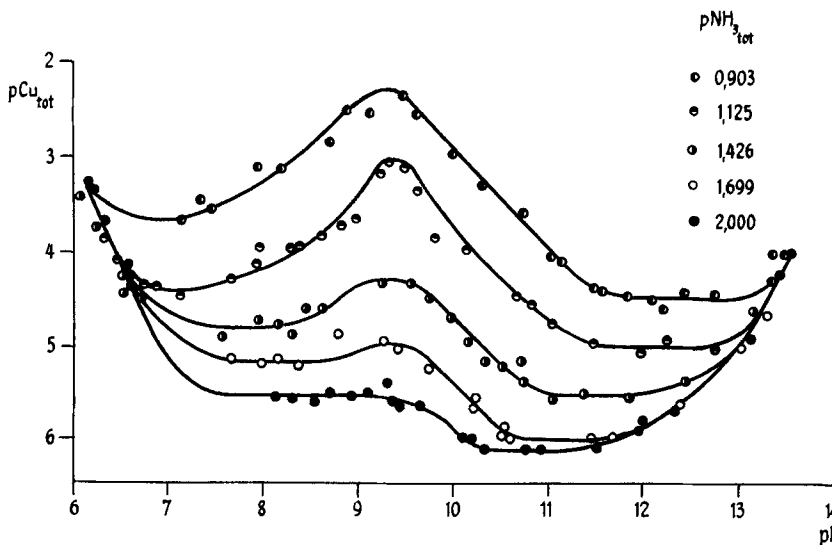


Fig. II. Courbes de solubilité de CuO en fonction du pH et en présence de différents excès d'ammoniac

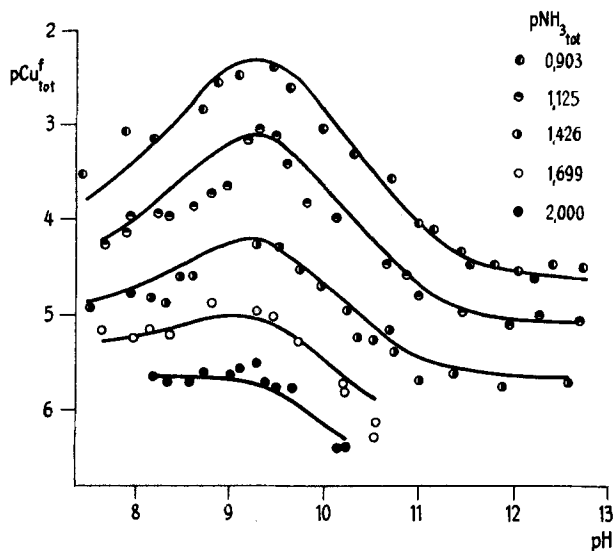


Fig. III. Solubilité de CuO ( $pCu_{tot}^f$ ) en fonction du pH et du  $pNH_{3tot}$

Cercles: résultats expérimentaux  
 Courbes calculées à partir des  $\phi_{xy}$  obtenus

**Interprétation qualitative des courbes de solubilité.** – Les courbes de solubilité de l'oxyde de cuivre à la figure II se superposent d'abord en milieu acide, puis se dispersent considérablement suivant l'augmentation de l'excès d'ammoniac, en se déplaçant vers le milieu alcalin. De ce fait, on peut déduire qu'il y a en solution formation de complexes.

L'apparition des complexes ammoniés n'affecte pas du tout l'existence des complexes hydroxo simples. Ceci est particulièrement mis en évidence en milieu très alcalin et aux faibles concentrations d'ammoniac. En effet, dans ces régions les courbes de solubilité obtenues en présence d'ammoniac coïncident parfaitement avec celles obtenues sans ammoniac.

La superposition des courbes de solubilité en milieu acide conduit à un segment de droite, qui concorde très bien avec le segment de droite de pente (+2) obtenu en absence d'ammoniac. Comme cette pente caractérise l'espèce  $[\text{Cu}^{2+}]$ , on a une preuve que le précipité est bien le même dans chaque cas étudié.

L'étude de la figure III nous permet de prévoir l'existence de quelques espèces dans des régions de pH et de  $\text{pNH}_{3\text{tot}}$  déterminées.

**Identification des complexes présents en solution.** – Nous remarquons un palier (pente nulle) en milieu très alcalin à la figure III et, dans la même région du pH, une pente de (+2) selon le  $\text{pNH}_{3\text{tot}}$  à la figure IV. Ces deux observations nous permettent de conclure à la prédominance de l'espèce  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ .

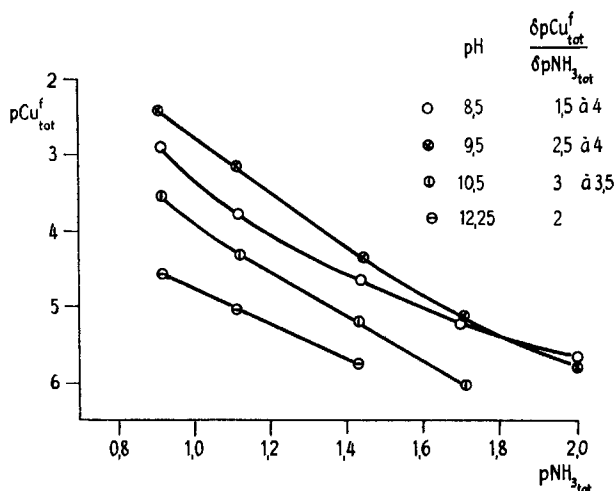


Fig. IV. Solubilité de  $\text{CuO}$  en fonction de  $\text{pNH}_{3\text{tot}}$  à des pH déterminés

Dans la région située entre le maximum de solubilité et le palier en milieu alcalin (figure III), à basse concentration d'ammoniac, nous obtenons une pente bien définie de (+1) selon le pH, tandis qu'aux plus fortes concentrations d'ammoniac cette pente tend vers une valeur plus élevée. Nous pouvons conclure que deux types de complexes existent simultanément en solution, que leur domaine de prédominance varie suivant  $[\text{NH}_{3\text{tot}}]$  et que ces deux types de complexes se distinguent par leur teneur en OH et  $\text{NH}_3$ . En nous rapportant à la troisième dimension, nous remarquons que la pente de  $\text{pCu}'_{\text{tot}}$  par rapport à  $\text{pNH}_{3\text{tot}}$  passe de (+3) à (+4). Si on consulte le tableau 1, on voit que  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+]$  est le seul complexe pouvant donner aux courbes de solubilité une pente de (+1) suivant le pH après le  $\text{p}k_a$  de l'ammoniac et une pente de (+3) suivant le  $\text{pNH}_{3\text{tot}}$ , tandis que  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  est la seule espèce capable de donner à la courbe de solubilité une pente de (+4) suivant le  $\text{pNH}_{3\text{tot}}$  et une pente plus grande que (+1) selon le pH après le  $\text{p}k_a$  de  $[\text{NH}_4^+]$ .

L'existence des espèces  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)^+]$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$  se définit sur la figure III par une pente nulle aux valeurs du pH inférieures au  $\text{p}k_a$  de l'ammoniac, aux faibles excès de  $[\text{NH}_3]_{\text{tot}}$ . Leur présence respective est aussi confirmée dans l'autre dimension à la figure IV par une pente inférieure puis égale à (+2) suivant le  $\text{pNH}_3]_{\text{tot}}$  à pH 8,50. Aux plus fortes concentrations de  $[\text{NH}_3]_{\text{tot}}$ , on peut déduire la présence de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$  d'une pente de (-1) selon le pH à la figure III et de (+3) selon le  $\text{pNH}_3]_{\text{tot}}$  à la figure IV.

En résumé, si on précipite l'oxyde de cuivre et si on place ce dernier en présence d'ammoniac, on trouve en solution en plus de  $[\text{Cu}^{2+}]$  et des hydroxo-complexes simples, les espèces  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+]$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)^+]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$  en équilibre avec le précipité. Chacune de ces espèces possède une région de pH et de  $\text{pNH}_3]_{\text{tot}}$  où elle existe en concentration prédominante en solution.

**Calcul des constantes de formation des hydroxo-ammonio-complexes et des ammonio-complexes de cuivre.** – Le calcul des constantes de formation de ces espèces demande la connaissance de la constante de dissociation de l'ammoniac. Nous introduirons dans nos calculs, la valeur de 9,30 ( $\sigma = \pm 0,02$ ) pour le  $\text{p}k_a$  de  $[\text{NH}_4^+]$ . Cette dernière a été déterminée par *Ste-Marie* [1], à force ionique unitaire ( $\text{NaClO}_4$ ) et à 25°C.

a) *Constante de formation de  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ .* La prédominance de l'espèce  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ , en milieu très alcalin, est particulièrement définie par des pentes de (0) et (+2) selon le pH et le  $\text{pNH}_3]_{\text{tot}}$ . Tous les points expérimentaux situés sur le segment de droite de pente nulle selon le pH peuvent être utilisés directement dans le calcul de la constante de formation de cette espèce mixte. En effet, pour tous ces points,  $[\text{Cu}'_{\text{tot}}] = [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ , on peut alors poser:

$$\phi_{22} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Cu}'_{\text{tot}}]}{K_{s,0}[\text{NH}_3]^2}. \quad (22)$$

Puisque  $[\text{H}^+]$  est beaucoup plus petite que  $k_a$ , la concentration de  $\text{NH}_3$  devient égale à  $[\text{NH}_3]_{\text{tot}}$  et l'équation (22) s'écrit

$$\phi_{22} = \frac{[\text{Cu}'_{\text{tot}}]}{K_{s,0}[\text{NH}_3]_{\text{tot}}^2}. \quad (23)$$

Les valeurs calculées avec différents points sont données au tableau 2. On obtient comme valeur moyenne:

$$-\text{p}\phi_{22} = 16,3 \quad (\sigma = \pm 0,1) \quad (\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4 \text{ et } 25^\circ\text{C}).$$

b) *Constantes de formation de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)^+]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+]$ .* Nous avons recouru à des systèmes d'équations pour calculer la valeur des constantes de formation de chacune des espèces. Une reproductibilité des résultats à travers ces différents systèmes est une preuve additionnelle de l'existence en solution des complexes identifiés.

On sait que dans la solution en équilibre avec  $\text{CuO}$  précipité, on a

$$[\text{Cu}'_{\text{tot}}] = [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2] + [\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+] + [\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]. \quad (24)$$



En faisant passer dans le premier membre de l'équation le terme  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$  que l'on peut évaluer, on obtient

$$[\text{Cu}'_{\text{tot}}] - [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2] = [\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+] + [\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}], \quad (25)$$

où

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+] = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-][\text{NH}_3]^3 \phi_{13} = \frac{K_{s0} k_a^3 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^3 \phi_{13}}{[\text{OH}^-] ([\text{H}^+] + k_a)^3}, \quad (26)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)^+] = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-][\text{NH}_3] \phi_{11} = \frac{K_{s0} k_a [\text{NH}_{3\text{tot}}] \phi_{11}}{[\text{OH}^-] ([\text{H}^+] + k_a)}, \quad (27)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2 \phi_{02} = \frac{K_{s0} k_a^2 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^2 \phi_{02}}{[\text{OH}^-]^2 ([\text{H}^+] + k_a)^2}, \quad (28)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3 \phi_{03} = \frac{K_{s0} k_a^3 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^3 \phi_{03}}{[\text{OH}^-]^2 ([\text{H}^+] + k_a)^3}, \quad (29)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 \phi_{04} = \frac{K_{s0} k_a^4 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^4 \phi_{04}}{[\text{OH}^-]^2 ([\text{H}^+] + k_a)^4}, \quad (30)$$

Maintenant, si l'on pose

$$A_0 = [\text{Cu}'_{\text{tot}}] - [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2], \quad (31)$$

$$A_{13} = \frac{K_{s0} [\text{H}^+] k_a^3 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^3}{K_w ([\text{H}^+] + k_a)^3}, \quad (32)$$

$$A_{11} = \frac{K_{s0} [\text{H}^+] k_a [\text{NH}_{3\text{tot}}]}{K_w ([\text{H}^+] + k_a)}, \quad (33)$$

$$A_{02} = \frac{K_{s0} [\text{H}^+]^2 k_a^2 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^2}{K_w^2 ([\text{H}^+] + k_a)^2}, \quad (34)$$

$$A_{03} = \frac{K_{s0} [\text{H}^+]^2 k_a^3 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^3}{K_w^2 ([\text{H}^+] + k_a)^3}, \quad (35)$$

$$A_{04} = \frac{K_{s0} [\text{H}^+]^2 k_a^4 [\text{NH}_{3\text{tot}}]^4}{K_w^2 ([\text{H}^+] + k_a)^4}, \quad (36)$$

l'équation (25) devient :

$$A_0 = A_{13} \phi_{13} + A_{11} \phi_{11} + A_{02} \phi_{02} + A_{03} \phi_{03} + A_{04} \phi_{04}. \quad (37)$$

Chaque point expérimental donne les valeurs nécessaires au calcul des coefficients  $A$  de l'équation (37). Le choix de points expérimentaux dans chacune des régions de prédominance des complexes permet alors de former plusieurs systèmes de cinq équations à cinq inconnues ( $\phi_{13}$ ,  $\phi_{11}$ ,  $\phi_{02}$ ,  $\phi_{03}$  et  $\phi_{04}$ ) qui, une fois résolus, donnent les valeurs des cinq constantes de formation.

Tous les systèmes d'équations formés par différentes combinaisons de ces points ont été résolus à l'aide d'une calculatrice électronique IBM 360.

On obtient, pour ces cinq constantes, les valeurs moyennes suivantes:

$$-p\phi_{13} = 14,4 (\sigma = \pm 0,1) ,$$

$$-p\phi_{11} = 10,7 (\sigma = \pm 0,1) ,$$

$$-p\phi_{02} = 7,1 (\sigma = \pm 0,3) ,$$

$$-p\phi_{03} = 10,2 (\sigma = \pm 0,2) ,$$

$$-p\phi_{04} = 12,1 (\sigma = \pm 0,2) ,$$

$$\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4 \text{ et à } 25^\circ \text{C} .$$

Ces valeurs et  $(-p\phi_{22})$ , introduites dans l'équation (24), ont donné les courbes calculées de la figure III.

Tableau 2. *Calcul de la constante de formation de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$*

pH	$\text{pCu}'_{tot}$	$\text{pNH}_{3_{tot}}$	$-p\phi_{22}$
11,03	5,68	1,426	16,18
11,35	5,60	1,426	16,26
11,85	5,75	1,426	16,11
12,55	5,79	1,426	16,07
11,95	5,12	1,125	16,14
12,25	5,00	1,125	16,24
12,70	5,02	1,125	16,26
12,05	4,51	0,903	16,30
12,20	4,58	0,903	16,24
12,70	4,41	0,903	16,41
13,30	4,51	0,903	16,30

## DISCUSSION

a) *Produit de solubilité de  $\text{CuO}$* . La valeur du produit de solubilité  $\text{p}K_{so}$  19,1 obtenue à force ionique unitaire et  $25^\circ\text{C}$  se situe parmi les valeurs données en littérature (tableau 3) et coïncide avec celle trouvée par *Näsänen & Tamminen* [3] ainsi qu'avec celle obtenue par *Barton & Bethke* [4].

Tableau 3. *Produit de solubilité de  $\text{CuO}$*

$\mu$	$t^\circ\text{C}$	$\text{p}K_{so}$	Auteurs
–	17	19,0	<i>Allmand</i> [5]
–	18	20	<i>Britton</i> [6]
0	25	18,2	<i>Oka</i> [7]
–	–	20,0	<i>Feitknecht &amp; Schindler</i> [8]
0	20–34	18,3	<i>Geloso &amp; Deschamps</i> [9]
0	25	19,66	<i>Näsänen &amp; Tamminen</i> [3]
0	18	19,88	<i>Aksel'rud &amp; Fialkov</i> [10]
0	25–28	19,82	<i>Sircar &amp; Prasad</i> [11]
0	25	19,7	<i>Barton &amp; Bethke</i> [4]

b) *Hydroxo-complexes*. L'étude de la répartition des domaines de prédominance en fonction du pH des différents hydroxo-complexes du cuivre en solution a démontré que les trois espèces  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]$  existent en concentration prédominante à des pH différents. La valeur de la constante de formation  $p\phi_{20} - 13,0$  obtenue pour  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ , espèce prédominante en milieu faiblement basique, s'accorde avec celle donnée par *Quintin* [12]. Les résultats obtenus en milieu plus basique, où il y a formation des complexes  $[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]$  correspondent avec ceux donnés par *Feitknecht* [13] et avec ceux de *McDowell & Johnston* [14], *Müller* [15] et *Goward* [16]. En milieu acide, seul l'ion  $[\text{Cu}^{2+}]$  est identifié comme espèce prédominante, bien que certains chercheurs comme *Owin & Gurry* [17] accordent une constante d'environ  $10^7$  à l'espèce  $[\text{Cu}(\text{OH})^+]$ . La formation des complexes polynucléaires a aussi été préconisée, particulièrement par *Pedersen* [18] et *Berecki-Biedermann* [19], mais selon cette dernière de telles espèces ne se formeraient qu'à des concentrations environ 10 fois plus élevées que celles que nous pouvons utiliser.

c) *Constantes de formation des ammonio-complexes simples*. Les constantes de formation obtenues pour les espèces  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ ,  $p\phi_{02} - 7,1$ ,  $p\phi_{03} - 10,2$  et  $p\phi_{04} - 12,1$ , correspondent assez bien avec les valeurs publiées (tableau 4), même si les conditions expérimentales ne sont pas identiques.

*Bjerrum* [20], *van Panthaleon van Eck* [21] et *Lloyd* [22] attribuent une constante de formation à l'espèce  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ . Nous n'avons détecté en solution comme espèces ammoniées simples prédominantes que les complexes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ . Il est à noter toutefois que leurs travaux ont été effectués en milieu très acide (pH = 4) tandis que les nôtres se situent entre pH 7 et 13. Toutefois, les valeurs des constantes de formation se rapportant aux espèces  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  publiées par ces auteurs coïncident avec nos résultats (tableau 4).

d) *Constantes de formation des hydroxo-ammonio-complexes*. L'existence des espèces  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$  a été suggérée dès le début du siècle, particulièrement par *Dawson & McCrae* [23] et *Bonsdorff* [24]. Plus récemment, une étude de la solubilité de l'hydroxyde de cuivre en présence d'ammoniac amena *Arkhipov* [25] à conclure à la présence, en solution, d'espèces de formule générale  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_m]$ .

Bien que ces nombreux auteurs signalent la formation en solution du complexe  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]$ , nous n'avons identifié que les espèces  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+]$  et  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)^+]$ :  $p\phi_{22} - 16,2$ ,  $p\phi_{13} - 14,2$  et  $p\phi_{11} - 10,7$ . Les travaux de *Hantzsch & Robertson* [26], ainsi que ceux de *Ettisch, Hellriegel & Krüger* [27] montrent que la formation de l'espèce  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]$  ne se présente qu'à de fortes concentrations d'ammoniac, soit de 10 à 50 fois plus élevées que les concentrations utilisées dans nos travaux.

Si l'existence d'espèces di-hydroxylées, comme  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$  a été prouvée depuis longtemps, la présence en solution d'espèces mono-hydroxylées a été suggérée seulement par *Reeves & Bragg* [28], au moyen de mesures potentiométriques. Toutefois, ces chercheurs, n'appliquant pas une méthode permettant l'identification des espèces mixtes, ont donné seulement la formule générale  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_m^+]$ .

L'emploi de la méthode de solubilité n'a donné aucun indice permettant de supposer l'existence de dérivés polynucléaires et colloïdaux dans l'intervalle de pH étudié et aux concentrations d'ammoniac utilisées.

Tableau 4. Constantes de formation des ammonio-complexes simples du cuivre(II)

$\mu$	t (°C)	$-\log \beta_{02}$	$-\log \beta_{03}$	$-\log \beta_{04}$	Auteurs
0	18	7,86	10,84	13,08	<i>Bjerrum</i> [29]
0	30	7,32	10,05	12,03	<i>Bjerrum</i> [20]
0	40	–	–	9,98	<i>Muendel, Linford &amp; Selke</i> [30]
–	16	–	–	9,3	<i>Job</i> [31]
–	–	–	–	15,74	<i>Knobloch</i> [32]
–	–	–	–	8,5	<i>Siddhanta &amp; Guha</i> [33]
1	25	7,82	10,72	12,90	<i>Lloyd</i> [22]
1	25	7,1	10,2	12,1	<i>Hébert</i> [36]
2	–	–	–	13,5	<i>von Stackelberg &amp; von Freyhold</i> [35]
2	25	7,86	10,86	13,05	<i>van Panthaleon van Eck</i> [21]
2,1	25	7,86	–	13,05	<i>Spike &amp; Parry</i> [34]

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. Ste-Marie*, Thèse, Univ. Laval, Québec (Canada) 1966; *A. O. Gübeli & J. Ste-Marie*, *Canad. J. Chemistry* **46**, 1707 (1968).
- [2] *J. Hoste, J. Eeckhout & J. Gillis*, *Analyt. chim. Acta* **9**, 263 (1953).
- [3] *R. Näsänen & V. Tamminen*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1994 (1949).
- [4] *P. B. Barton jr. & P. M. Bethke*, *Econ. Geol.* **53**, 361 (1958).
- [5] *A. J. Allmand*, *J. chem. Soc.* **95**, 2151 (1909).
- [6] *H. T. S. Britton*, *J. chem. Soc.* **127**, 2796 (1925).
- [7] *Y. Oka*, *J. chem. Soc. Japan* **59**, 971 (1938).
- [8] *W. Feitknecht & P. Schindler*, *Pure Applied Chemistry* **6**, 129 (1963).
- [9] *M. Geloso & P. Deschamps*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **225**, 742 (1947).
- [10] *N. V. Aksel'rud & A. Fialkov*, *Ukrain Khim. Zhur.* **16**, 283 (1950).
- [11] *S. C. Sircar & B. Prasad*, *J. Indian chem. Soc.* **33**, 361 (1956).
- [12] *M. Quintin*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **204**, 968 (1937).
- [13] *W. Feitknecht*, *Helv.* **27**, 771 (1944).
- [14] *L. A. McDowell & H. L. Johnston*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 2009 (1936).
- [15] *E. Müller*, *J. physic. Chemistry* **73**, 105 (1923).
- [16] *G. W. Goward*, Thèse Univ. Princeton, Microfilm 9414, Princeton 1954.
- [17] *B. B. Owin & R. W. Gurry*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 3074 (1938).
- [18] *K. J. Pedersen*, *Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fys. Medd.* **20**, 7 (1943).
- [19] *C. Berecki-Biedermann*, *Ark. Kemi* **9**, 175 (1956).
- [20] *J. Bjerrum*, «Metal Ammine Formation in Aqueous Solution», P. Haase and Son, Copenhagen 1941.
- [21] *C. L. van Panthaleon van Eck*, Thèse, Leiden 1958.
- [22] *R. Lloyd*, Thèse, Univ. Temple (Philadelphie, Penn.), Microfilm 12401, 1954.
- [23] *H. Dawson & J. McCrae*, *J. chem. Soc. (London)* **77**, 1239 (1900).
- [24] *W. Bonsdorff*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2322 (1903).
- [25] *M. I. Arkhipov*, *Zhur. Priklad. Khim. (J. Appl. Chem. U.S.S.R.)* **21**, 235 (1948).
- [26] *A. Hantzsch & P. Q. Robertson*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41**, 4328 (1908).
- [27] *G. Ettisch, E. Hellriegel & D. Krüger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **67**, 22 (1934).
- [28] *R. E. Reeves & P. Bragg*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2491 (1962).
- [29] *J. Bjerrum*, *Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fys. Medd.* **12**, No 15, 67 (1934).
- [30] *C. H. Muendel, H. B. Linford & W. A. Selke*, *A. I. Ch. E. Journal* **7**, 133 (1961).
- [31] *P. Job*, *Ann. Chim. [X]* **9**, 113 (1928).
- [32] *W. Knobloch*, *Lotos (Prague)* **78**, 110 (1930).
- [33] *S. K. Siddhanta & M. P. Guha*, *J. Indian chem. Soc.* **32**, 355 (1955).
- [34] *C. G. Spike & R. W. Parry*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3770 (1953).
- [35] *M. von Stackelberg & A. von Freyhold*, *Z. Elektrochem.* **46**, 120 (1940).
- [36] *J. Hébert*, Thèse, Univ. Laval, Québec (Canada) 1969.