

69. Etude théorique et possibilités d'application de la méthode de « variations continues » [1] aux complexes très dissociés

par M. Marcantonatos, R. Buffle et D. Monnier

Laboratoires de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève

(11 XII 69)

Summary. A theoretical study of the possibilities of applicability to very unstable complexes of the «continuous variation» principle shows that the general equation of a theoretical Job's curve can be reduced, for limiting values of x and $1 - x$ (x being the ligand's mole fraction), to expressions permitting the determination of the number « m » of the central groupes, the number « n » of the ligands, and the stability constants of highly dissociated complexes. Theoretical and practical limitations are discussed.

Parmi les différentes méthodes simples permettant de déterminer la composition et la constante de stabilité des complexes, celle de « variations continues » (VC.)¹⁾ a été pendant longtemps et est encore largement utilisée.

Toutefois, certaines études critiques [2] [3a] [4a] ont montré que le procédé graphique, généralement employé, de « tangentes » à la courbe de VC. pour les valeurs de x^2) proches de zéro et de l'unité, ne fournit de résultats satisfaisants que si les systèmes auxquels il est appliqué sont très stables ou, dans les cas contraires, de composition 1/1 seulement. Pour les complexes de stabilité moyenne et de composition différente de 1/1, les constantes de stabilité calculées par cette méthode sont peu précises, les branches paraboliques des courbes de VC. pour $x \rightarrow 0$ dans le cas de systèmes mononucléaires [3a], et $x \rightarrow 0$ et $x \rightarrow 1$ pour les polynucléaires [4a], ne permettant pas le tracé précis de tangentes, ni par conséquent, l'obtention d'une représentation graphique correcte d'un complexe infiniment stable. Enfin, pour les complexes très dissociés, les résultats deviennent plus incertains encore car, ainsi que nous avons pu l'établir théoriquement (v. p. ex. fig. 1) les parties paraboliques des courbes de VC. sont beaucoup plus marquées.

De plus, si pour les complexes de stabilité moyenne, l'évaluation des abscisses des maximums des courbes de VC. ne peut se faire qu'avec ambiguïté [3b], elle peut être très imprécise dans le cas de complexes fortement dissociés, ce qui porte l'incertitude sur la détermination de leur composition également.

Récemment, K. S. Klausen [5] a publié une méthode de calcul de constantes de complexes de stabilité moyenne, basée sur les données de VC. aux maximums des courbes de Job.

Dans le présent travail, nous étudions le cas de complexes très dissociés et montrons que l'application du principe des VC. à la détermination de leur composition et de leurs constantes de stabilité est possible.

En effet, en utilisant les données y (v. note⁴⁾) pour des valeurs appropriées de x , on peut déterminer séparément le nombre de groupes centraux et celui de ligands

1) L'abréviation VC. est utilisée dans le présent travail.

2) Fraction molaire du ligand (v. note⁴⁾).

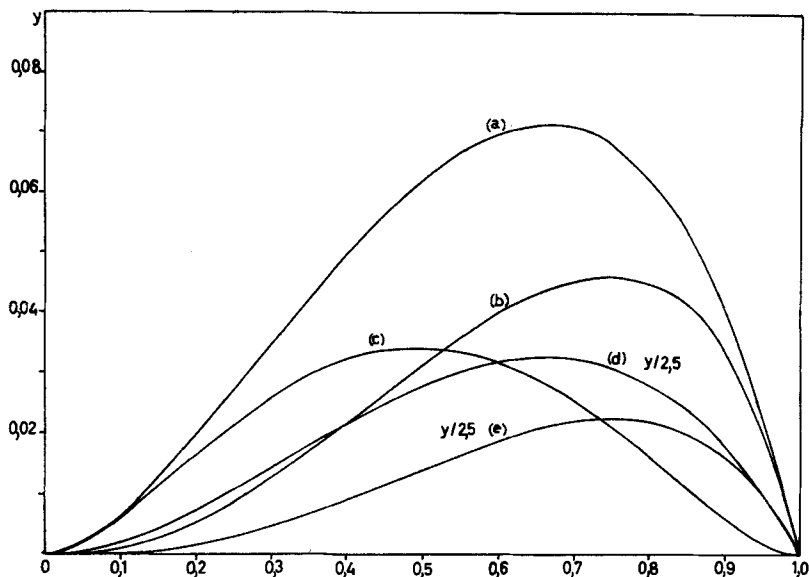


Fig. 1. Exemples de courbes de VC. théoriques⁷⁾, tracées pour différentes compositions et stabilités n, m : (a) 2,1 (b) 3,1 (c) 2,2 (d) 2,1 (e) 3,1 $1/K c^{m+n-1}$: (a) (b) (c):1, (d) (e):10

entrant dans la composition des complexes³⁾. En outre, la constante de stabilité peut être obtenue soit en exploitant les données VC. pour les valeurs de x proches de zéro, soit pour celles proches de l'unité.

A. Partie théorique. – Dans l'équation [4b] d'une courbe théorique de VC.:

$$1/K c^{m+n-1} = (1 - x - m y)^m (x - n y)^n / y^4 \tag{1}$$

on peut développer [4c] [7] $(x - n y)^n$, ce qui donne:

$$\begin{aligned} 1/K c^{m+n-1} &= \left(\frac{x^n}{y} - n^2 x^{n-1} + \binom{n}{2} n^2 x^{n-2} y - \binom{n}{3} n^3 x^{n-3} y^2 + \dots + (-1)^n n^n y^{n-1} \right) \\ &\times (1 - x - m y)^m = \left[x^n \left(\frac{1}{y} + \binom{n}{2} \left(\frac{n}{x} \right)^2 y - \binom{n}{3} \left(\frac{n}{x} \right)^3 y^2 + \dots + (-1)^n \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \left(\frac{n}{x} \right)^n y^{n-1} \right) - n^2 x^{n-1} \right] (1 - x - m y)^m, \tag{2} \end{aligned}$$

et $(1 - x - m y)^m$, ce qui conduit à:

$$\begin{aligned} 1/K c^{m+n-1} &= \left[(1 - x)^m \left(\frac{1}{y} + \binom{m}{2} \left(\frac{m}{1-x} \right)^2 y - \binom{m}{3} \left(\frac{m}{1-x} \right)^3 y^2 + \dots + (-1)^m \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \left(\frac{m}{1-x} \right)^m y^{m-1} \right) - m^2 (1 - x)^{m-1} \right] \times (x - n y)^n \dots \tag{3} \end{aligned}$$

³⁾ Il est à remarquer que, comme toute autre méthode analytique ou graphique traitant globalement [6] les équilibres de formation des complexes ($m A + n B \rightleftharpoons A_m B_n$), le développement qui suit ne saurait être valable que si l'on considère la formation d'un seul complexe ou, autrement, la prédominance de celui-ci. Ceci ne peut être réalisé pratiquement que si les conditions de détermination expérimentale [pH ou H_0 , λ d'absorption (spectrophotométrie), d'excitation ou émission (fluorimétrie) ou autres] ont été choisies en conséquence.

⁴⁾ $K = [A_m B_n] \cdot A^{-m} \cdot B^{-n}$; $c = c_{T(A)} + c_{T(B)} = cte$; $c_{T(A)}$ et $c_{T(B)}$ = conc. totales resp. du groupe central et du ligand; $x = c_{T(B)}/c$; $y = [A_m B_n]/c$.

Si $A_m B_n$ est très dissocié:

1. Pour les valeurs de x proches de zéro et du fait que $y \ll x$, peuvent être négligés: my par rapport à $(1-x)$ et tous les termes dans la parenthèse devant $1/y$, et l'équation (2) devient:

$$1/K c^{m+n-1} = (x y^{-1} - n^2) ((1-x)^m x^{n-1}). \tag{4}$$

2. Par un raisonnement analogue, pour les valeurs de x proches de l'unité, la relation (3) donne:

$$1/K c^{m+n-1} = [(1-x) y^{-1} - m^2] [x^n (1-x)^{m-1}]. \tag{5}$$

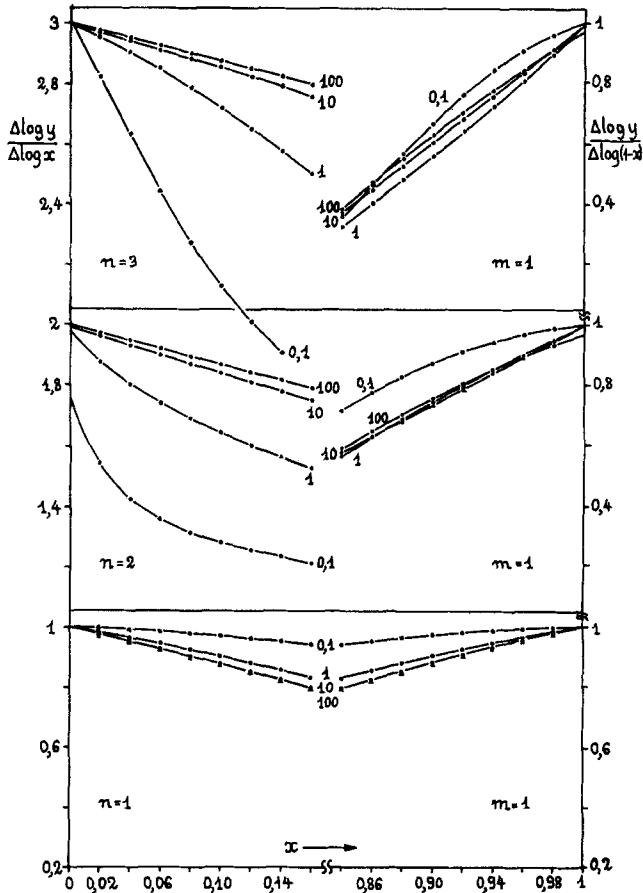
Si on écrit les équations (4) et (5) sous la forme resp. (6) et (7):

$$\log y = \log K c^{m+n-1} + n \log x - \log [(1-x)^{-m} + n^2 K c^{m+n-1} x^{n-1}], \tag{6}$$

$$\log y = \log K c^{m+n-1} + m \log (1-x) - \log [x^{-n} + m^2 K c^{m+n-1} (1-x)^{m-1}], \tag{7}$$

on aura:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \log y}{\partial \log x} = n, \tag{8}$$



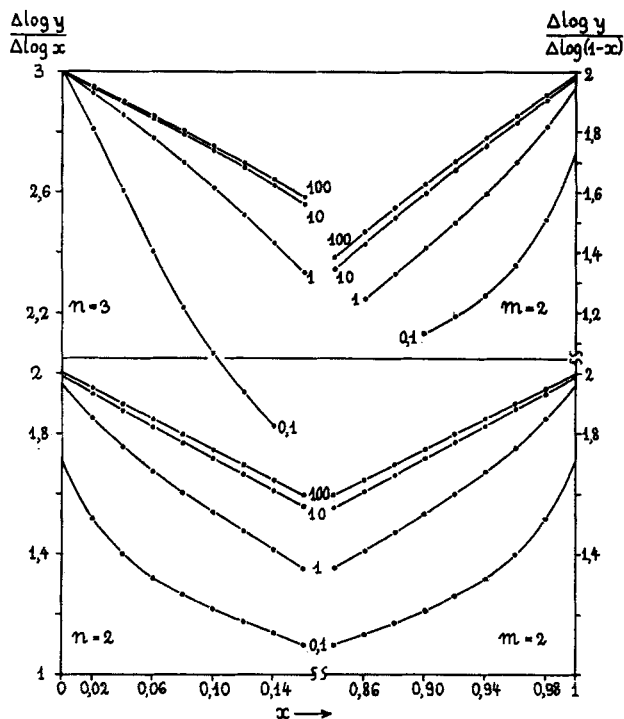


Fig. 2 et 3. Détermination de n et m selon (8) et (9)

Les chiffres accompagnant les courbes correspondent aux diverses stabilités $1/K c^{m+n-1}$. $\Delta \log x$ est calculé pour Δx 0,02

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{\partial \log y}{\partial \log(1-x)} = m. \quad (9)$$

Les figures 2 et 3 montrent les valeurs extrapolées de $\Delta \log y / \Delta \log x$ et $\Delta \log y / \Delta \log(1-x)$, donnant la composition de cinq systèmes:

$$n, m: 1,1; 2,1; 3,1; 3,2; 2,2$$

avec pour chacun de ceux-ci $1/K c^{m+n-1}$: 100, 10, 1, 0,1 (stabilité, dans l'ordre, croissante⁵⁾), les valeurs théoriques de y ayant été obtenues par résolution de (1) à l'aide d'un ordinateur⁶⁾.

Le tableau I et la figure 4 donnent, d'autre part, les valeurs de $1/K c^{m+n-1}$, calculées (pour $1/K c^{m+n-1} = 100$ et 10) au moyen de (4) et (5) et obtenues (pour $1/K c^{m+n-1} = 1$ et 0,1) par extrapolation de $1/K c^{m+n-1} = f(x)$ et de $1/K c^{m+n-1} = f(1-x)$.

⁵⁾ Pour un complexe infiniment stable, $1/K c^{m+n-1} = 0$.

⁶⁾ Nous tenons le programme à disposition (adresse: Laboratoires de Chimie minérale et analytique de l'Université, 1211 Genève 4).

⁷⁾ Des courbes de VC., pour $1/K c^{m+n-1} < 1$, ont déjà été données dans la littérature [4a].

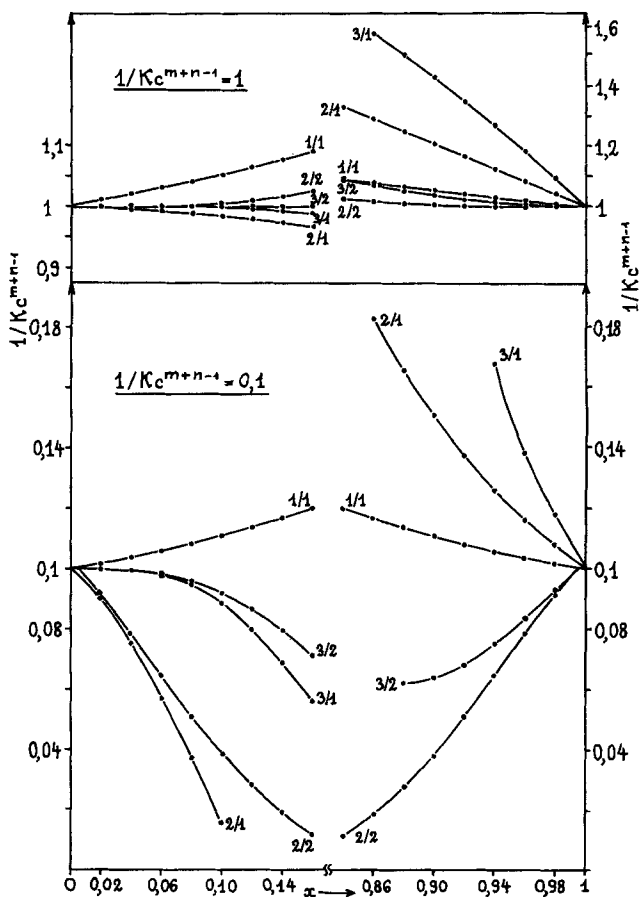


Fig. 4. Détermination graphique de $1/Kc^{m+n-1}$ pour diverses compositions

Tableau I. Coefficients $1/Kc^{m+n-1}$ calculés par (4) et (5)

Moyenne de dix valeurs \pm écart type; $x = 0,02$ à $0,2$ (4), $x = 0,98$ à $0,80$ (5); $1/Kc^{m+n-1} = 100$ (a) et 10 (b)

n, m	Eq. (4)		Eq. (5)	
	(a)	(b)	(a)	(b)
1,1	100,10 \pm 0,06	10,10 \pm 0,055	100,10 \pm 0,06	10,10 \pm 0,055
2,1	100,01 \pm 0,01	10,00 \pm 0,008	100,37 \pm 0,18	10,35 \pm 0,17
3,1	100,00 \pm 0,00	10,00 \pm 0,00	100,72 \pm 0,32	10,67 \pm 0,20
3,2	100,00 \pm 0,01	10,00 \pm 0,006	100,10 \pm 0,07	10,09 \pm 0,07
2,2	100,04 \pm 0,04	10,04 \pm 0,03	100,04 \pm 0,04	10,04 \pm 0,03

B. Limitations théoriques et pratiques. - Il est évident que les approximations faites dans (2) et (3) pour aboutir aux relations simplifiées (4) et (5), permettant le calcul des constantes et l'évaluation graphique de n et m ((8) et (9)), ne peuvent être théoriquement satisfaites que si les systèmes étudiés sont très instables.

En effet, quoique les valeurs des coefficients $1/K c^{m+n-1}$, calculées par (4) et (5), et leur constance, dans une zone relativement étendue de x ($x = 0,02$ à $0,2$ et $0,80$ à $0,098$), sont, pour $1/K c^{m+n-1} = 100$ et 10 , satisfaisantes (tableau I), elles ne peuvent s'obtenir avec précision, lorsque $0,1 \leq 1/K c^{m+n-1} \leq 1$, que par extrapolation (fig. 4). Si $1/K c^{m+n-1} \leq 0,01^a$, les écarts aux valeurs choisies des constantes deviennent considérables, même si l'on procède par extrapolation.

En pratique, pour qu'une méthode basée sur (4) et (5), (8) et (9), soit applicable aux complexes très dissociés, il est nécessaire que les valeurs d'une propriété choisie (p. ex. densité optique) du système à étudier puissent, dans l'intervalle des x où (4) et (5) sont valables, être mesurées avec une précision acceptable.

Une telle méthode serait, par conséquent, limitée par la sensibilité des appareils de mesure et surtout par la valeur de facteurs moléculaires d'intensité (p. ex. coefficient d'extinction moléculaire) des systèmes étudiés.

Néanmoins, un très grand nombre de complexes colorés ou luminescents peuvent avoir respectivement des coefficients d'extinction moléculaires ou d'efficacité suffisamment élevés pour que le principe des VC. puisse, au moyen d'une telle méthode, servir à la détermination de la composition et de la stabilité de ceux qui sont très instables.

C. Exemple d'application

Tableau II. *Complexe $Fe_2(ER)_2$ du Fe^{3+} avec l'ériochrome-cyanine $R(ER)$
 $c = 10^{-6} M$, $pH^a) = 4,2$, $\lambda = 560 \text{ nm}$, $l = 5 \text{ cm}$*

x	$D_{560}^{b)}$								moyenne			
0,02	0,010	-	0,010	-	0,006	-	0,006	-	0,005	-	0,010	0,007
0,04	0,020	-	0,026	-	0,028	-	0,021	-	0,024	-	0,019	0,023
0,06	0,040	-	0,038	-	0,046	-	0,042	-	0,044	-	0,043	0,042
0,08	0,065	-	0,060	-	0,059	-	0,062	-	0,059	-	0,068	0,062
0,10	0,080	-	0,084	-	0,080	-	0,078					0,080
0,12	0,102	-	0,096	-	0,095	-	0,100					0,098
0,88	0,088	-	0,086	-	0,078	-	0,080					0,083
0,90	0,062	-	0,072	-	0,063	-	0,069					0,066
0,92	0,046	-	0,055	-	0,054	-	0,050	-	0,044	-	0,051	0,050
0,94	0,030	-	0,034	-	0,036	-	0,036	-	0,034	-	0,032	0,034
0,96	0,024	-	0,016	-	0,014	-	0,019	-	0,020	-	0,018	0,018
0,98	0,004	-	-	-	-	-	0,008	-	-	-	-	c)

a) Ajusté comme il a été décrit ailleurs [8].

b) Valeurs ($D =$ densité optique), après déduction des blancs (ER)

c) Valeur négative.

*) Des courbes de VC., pour $1/K c^{m+n-1} = 0,01$ et $0,001$ ont été également tracées et étudiées.

	litt. [8]	trouvé (v. fig. 5)
m	2	2
n	2	2
K	$4 \cdot 10^{16}$	$4,5 \cdot 10^{16}$ ($K = 1/[\varepsilon l c x D^{-1} - n^2] [(1-x)^m x^{n-1}]^9$) $4,0 \cdot 10^{16}$ ($K = 1/[\varepsilon l c (1-x) D^{-1} - m^2] [x^n (1-x)^{m-1}]$)

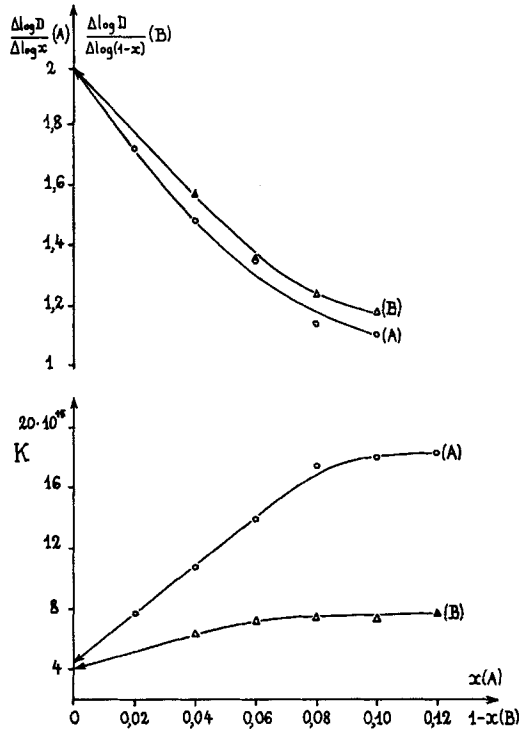


Fig. 5. Détermination de la composition et de la constante de stabilité du complexe du Fe^{3+} avec l'ériochrome-cyanine R

Nous remercions le *Fonds National Suisse* grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Job, *Ann. Chim.* 9, 113 (1928).
- [2] G. Schwarzenbach, *Helv.* 32, 839 (1949); G. Schwarzenbach & A. Willi, *Helv.* 34, 528 (1951).
- [3] a) E. Asmus, *Z. analyt. Chem.* 183, 321 (1961); b) *idem, ibid.* 178, 104 (1960).
- [4] a) K. S. Klausen & F. J. Langmyhr, *Analyt. chim. Acta* 40, 167 (1968); b) *idem, ibid.* 28, 335 (1963); c) *idem, ibid.* 28, 501 (1963).
- [5] K. S. Klausen, *Analyt. chim. Acta* 44, 377 (1969).
- [6] F. J. C. & H. Rossotti, «The determination of stability constants», p. 47–53, McGraw-Hill, New York 1961.
- [7] M. Marcantonatos & D. Monnier, *Helv.* 52, 2361 (1969).
- [8] F. J. Langmyhr & T. Stumpe, *Analyt. chim. Acta* 32, 535 (1965).

⁹⁾ ε a été déterminé égal à $7,5 \cdot 10^4$.