

### 141. Les thio-complexes du thallium en solution aqueuse

par A. O. Gübeli et J.-P. Retel

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

(20 XII 71)

*Summary.* The solubility of thallium sulfide in 1M NaClO<sub>4</sub> at 25° ranges between 10<sup>-8</sup> and 10<sup>-8</sup>M as a function of pH and total sulfide concentration.

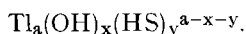
Soluble thallium was analysed by anodic stripping using the hanging mercury drop electrode.

The following complexes have been identified and their stability constants calculated: Tl<sub>2</sub>(HS)<sup>+</sup>, Tl(HS), Tl<sub>2</sub>(OH)(HS)<sub>2</sub><sup>2-</sup> and Tl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(HS)<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

**Introduction.** – On a étudié la solubilité du thallium (I) en fonction du pH dans l'équilibre hétérogène Tl<sub>2</sub>S(s) ⇌ solution aqueuse de concentration variable en sulfure.

Afin de réduire au minimum les variations des coefficients d'activité de chaque espèce soluble avec la force ionique, on a ajouté un excès constant d'un électrolyte indifférent, NaClO<sub>4</sub> 1M [1]. Les constantes d'équilibre que nous avons calculées se réfèrent à ce milieu particulier.

**Développement théorique.** – Les espèces solubles susceptibles de se former par addition d'un ou de plusieurs ligands sur le thallium peuvent se formuler arbitrairement comme suit:



La constante de formation cumulative pour une telle espèce s'écrira [2] [3]:

$$\phi_{\text{axy}} = \frac{[\text{Tl}_a(\text{OH})_x(\text{HS})_y^{\text{a-x-y}}]}{[\text{Tl}^+]^a a_{\text{OH}}^x [\text{HS}^-]^y}, \quad (1)$$

relation dans laquelle chaque terme est exprimé par la grandeur physique la plus facilement mesurable dans le milieu considéré.

Si plusieurs complexes sont présents, la concentration totale de métal en solution est égale à la somme de «a» fois la concentration de chacune des espèces:

$$[\text{Tl}]_{\text{tot}} = \sum_1^A \sum_0^X \sum_0^Y a \phi_{\text{axy}} [\text{Tl}^+]^a a_{\text{OH}}^x [\text{HS}^-]^y, \quad (2)$$

A, X et Y étant les valeurs maximales de a, x et y, nombres entiers.

Les variables [Tl<sup>+</sup>], [HS<sup>-</sup>] et a<sub>OH</sub> peuvent être exprimées en fonction du produit de solubilité de Tl<sub>2</sub>S, K<sub>S0</sub>, de la concentration totale du soufre en solution, [S]<sub>tot</sub>, et du produit ionique de l'eau, K<sub>e</sub> (10<sup>-14</sup>).

En effet, on peut écrire:

$$K_{\text{S0}} = [\text{Tl}^+]^2 [\text{S}^{2-}], \quad (3)$$

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + \Sigma [\text{S}]_{\text{lié}}, \quad (4)$$

$$a_{\text{H}} = K_e a_{\text{OH}}^{-1}, \quad (5)$$

où  $\Sigma[S]_{\text{lié}}$  est la concentration de soufre lié aux complexes en solution. Si la concentration des thio-complexes est faible comparativement à  $[S]_{\text{tot}}$ , la relation (4) se simplifie et devient:

$$[HS^-] = [S]_{\text{tot}} \left( \frac{k_1 a_H}{a_H^2 + k_1 a_H + k_1 k_2} \right), \quad (6)$$

$k_1$  et  $k_2$  étant les constantes de dissociation de  $H_2S$ , définies par:

$$k_1 = \frac{[HS^-] a_H}{[H_2S]} \quad (7) \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{[S^{2-}] a_H}{[HS^-]}. \quad (8)$$

A l'aide des relations (3-6 et 8) introduites dans l'équation (2), on obtient l'équation générale:

$$[Tl]_{\text{tot}} = \sum_1^A \sum_0^X \sum_0^Y C g ([S]_{\text{tot}}) j (a_H), \quad (9)$$

dans laquelle:

$$C = a \phi_{axy} K_{s0}^{a/2} K_e^x k_1^{y-a/2} k_2^{-a/2} \quad (9-1)$$

$$g ([S]_{\text{tot}}) = [S]_{\text{tot}}^{y-a/2} \quad (9-2)$$

$$j (a_H) = a_H^{y-x} (a_H^2 + k_1 a_H + k_1 k_2)^{-y+a/2} \quad (9-3)$$

Lorsqu'un seul complexe est prédominant en solution l'expression de  $[Tl]_{\text{tot}}$  se réduit à un seul terme. Dans une représentation graphique cologarithmique,  $p[Tl]_{\text{tot}} = f(pH, p[S]_{\text{tot}})$ , les variations de la solubilité de l'espèce prédominante  $Tl_a(OH)_x(HS)_y^{a-x-y}$  seront égales aux valeurs des pentes obtenues par dérivation de l'expression (9) selon les deux dimensions [2] [4-8]:

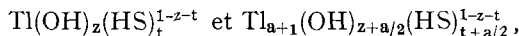
$$\left( \frac{\partial p[Tl]_{\text{tot}}}{\partial p[S]_{\text{tot}}} \right)_{pH} = y - a/2, \quad \text{à tout pH}; \quad (10)$$

$$= a - x - y, \quad \text{pour } pH < pk_1, \quad (11-1)$$

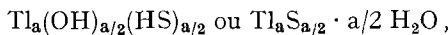
$$\left( \frac{\partial p[Tl]_{\text{tot}}}{\partial pH} \right)_{p[S]_{\text{tot}}} = -x + a/2, \quad \text{pour } pk_1 < pH < pk_2, \quad (11-2)$$

$$= y - x, \quad \text{pour } pH > pk_2. \quad (11-3)$$

**Limitations inhérentes à la méthode de solubilité.** - Seuls les coefficients  $z$  et  $t$  d'une espèce prédominante hypothétique  $Tl(OH)_z(HS)_t^{1-z-t}$  peuvent être calculés si l'on utilise la méthode de solubilité, l'état de l'équilibre hétérogène  $Tl_2S(s) \rightleftharpoons$  solution n'étant fixé que par deux variables indépendantes, le pH et le  $p[S]_{\text{tot}}$ . Par conséquent, il est impossible de différencier les deux espèces



car toutes deux ont la même charge et la même combinaison de pentes caractéristiques dans les deux dimensions. La différence entre celles-ci est



un multiple de  $Tl_2S$  soluble.

En pratique, on posera  $a = 1, 2, \dots$  jusqu'à obtenir des valeurs entières de  $x$  et de  $y$  pour le complexe de formule générale  $Tl_a(OH)_x(HS)_y^{a-x-y}$  envisagé dès le départ.

### Partie expérimentale

Les solutions d'équilibre ont été préparées avec de l'eau désionisée, bidistillée et dégazée. Dans des fioles de 100 ml, on a introduit successivement, sous atmosphère d'azote:

- 10 ml d'une solution de  $TlClO_4$  0,01M
- 20 ml d'une solution de NaHS de concentration variable (0,1 à 5M)
- 20 ml d'une solution de  $NaClO_4$  5M.

Le pH a été ajusté avec  $HClO_4$  ou NaOH, et le volume complété avec de l'eau.

Les solutions ont été agitées pendant quelques jours puis laissées au repos quatre semaines à 25°.

Le sulfure, NaHS solide, avait été synthétisé au préalable en milieu alcoolique [9] afin d'éviter l'introduction de polysulfures indésirables.

Le soufre total en solution a été dosé par iodométrie [10].

Le pH a été mesuré à l'aide d'un couple d'électrodes, verre-calomel saturée, étalonné avec des tampons et des solutions de NaOH.

La concentration en ions  $Tl^+$  a été déterminée avec une électrode métallique constituée d'un amalgame de thallium à 50%. La réversibilité de cette électrode a été vérifiée en présence des sels  $TlCl$ ,  $TlBr$  et  $TlI$  précipités en milieu  $NaClO_4$  1M et en faisant varier la concentration de l'halogénure correspondant dans la solution. La droite  $E = f(p[Tl^+])$  est parallèle à la droite de Nernst passant par  $E_0 = -581$  mV (référence calomel saturée) pour  $a_{Tl} = 1$  [11]. Elle indique un déplacement de  $-13$  mV qui peut être attribué à la force ionique des solutions et au potentiel de jonction.

Le thallium total présent en solution du fait des espèces solubles a été dosé par la méthode de redissolution anodique [12]–[14] sur goutte de mercure. Cette méthode voltamétrique est particulièrement sensible pour la détermination de traces d'éléments susceptibles de s'amalgamer.

Chaque détermination a été faite en double. Deux échantillons de 10,0 ml de la solution limpide, en l'absence de solide, sont prélevés et traités par  $HClO_4$ , à chaud, afin de détruire les sulfures. Chaque solution ainsi obtenue est électrolysée, après désaération, sur une goutte de mercure à un potentiel suffisamment négatif pour déposer le thallium présent. On fait ensuite varier le potentiel de manière continue vers les valeurs positives et on enregistre la variation du courant «i» qui traverse la solution. Autour de  $E = -480$  mV (réf. Ag/AgCl saturée) le thallium se redissout et la courbe  $i = f(mV)$  indique un très net pic de courant. La quantité de métal présent en solution se déduit du rapport des hauteurs relatives des pics de courant enregistrés lors de la redissolution du thallium avant et après l'addition d'un étalon.

Dans les conditions qui prévalaient, la sensibilité de la méthode permettait d'atteindre des concentrations voisines de  $10^{-8}$ M.

**Résultats.** – 1. *Détermination du  $pk_1$  et du  $pK_{s0}$ .* Les courbes tracées à l'aide des résultats expérimentaux,  $p[Tl^+] = f(pH, p[S]_{tot})$ , obtenus avec l'électrode de thallium sur l'échelle de pH et pour deux excès  $p[S]_{tot}$  présentent les pentes attendues (fig. 1): (+1) et (+0,5) selon le pH, avant et après le  $pk_1$ , et (–0,5) selon  $p[S]_{tot}$ , à condition de poser  $a = 1$ ,  $x = 0$  et  $y = 0$  dans les équations des dérivées partielles tirées de l'équation générale (9). Ces courbes indiquent ainsi la présence d'un seul et même solide précipité gouvernant les équilibres en solution sur toute l'échelle de pH.

En milieu fortement basique, la réponse de l'électrode est perturbée par la réaction  $Tl(Hg) + OH^- \rightleftharpoons TlOH + e^-$ . On ne peut donc utiliser les derniers points expérimentaux pour la détermination exacte du  $pk_2$ . On fixe cette valeur à 13,50 en s'appuyant sur l'ensemble des résultats expérimentaux et sur les données déjà utilisées dans ce laboratoire [15] [16].

On calcule le  $pk_1$  et le  $pK_{s0}$  en introduisant les résultats expérimentaux dans la relation générale (9) dans laquelle  $\phi_{100} = 1$ ,  $a = 1$ ,  $x = 0$  et  $y = 0$ , et en résolvant

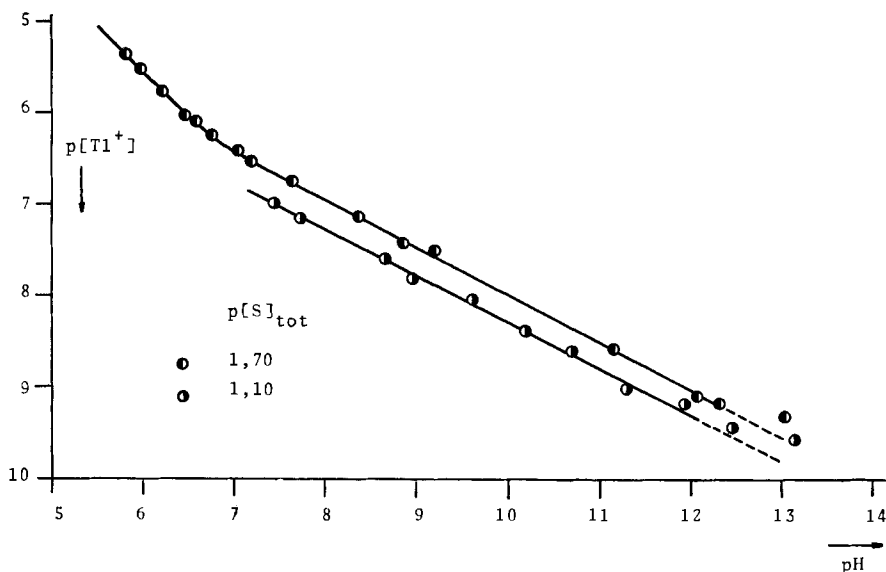


Fig. 1.  $p[Tl^+] = f(pH, p[S]_{tot})$  et courbes correspondantes

des systèmes de deux équations à deux inconnues. Les valeurs moyennes obtenues sont:

$$pk_1 = 6,74 \pm 0,03$$

$$pK_{s_0} = 21,15 \pm 0,03$$

2. *Thio- et hydroxo-thio-complexes.* On a représenté sur la fig. 2 quelques points expérimentaux,  $p[Tl]_{tot} = f(pH, p[S]_{tot})$ , obtenus par redissolution anodique. Les courbes représentatives des excès les plus concentrés en sulfure sont limitées vers les pH acides par la formation de H<sub>2</sub>S gazeux. On a aussi reproduit les courbes potentiométriques de la fig. 1 afin de situer dans un plan l'ensemble des résultats.

Les courbes de solubilité tracées à l'aide de tous les résultats analytiques mettent en évidence des régions bien distinctes, grâce auxquelles on identifie quatre complexes en concentration généralement prédominante.

Avant le  $pk_1$ , les deux courbes inférieures ( $p[S]_{tot} = 1,70$  et  $1,10$ ) sont confondues en une droite parallèle à  $p[Tl^+] = f(pH)$  dans cette région.

Entre les deux  $pk$ , on observe pour les cinq excès un accroissement de la solubilité avec l'augmentation de la concentration en sulfure. La pente dans cette dimension,  $(\partial p[Tl]_{tot} / \partial p[S]_{tot})_{pH}$ , varie de manière continue mais prend des valeurs définies sur d'assez longs intervalles de pH. Elle est de (+0,5) autour de pH = 8 pour les cinq excès, (+2) autour de pH = 11 pour les deux courbes supérieures ( $p[S]_{tot} = 0,31$  et  $0,00$ ) et (+1) vers pH = 13 pour les trois excès représentés. Dans l'autre dimension, et pour les mêmes intervalles de pH, les pentes,  $(\partial p[Tl]_{tot} / \partial pH)_{p[S]_{tot}}$ , prennent les valeurs (+0,5), (0) et (-1).

Dans la région du minimum de solubilité de l'excès  $p[S]_{tot} = 1,10$ , le palier propre à l'espèce identifiable dans la même zone de pH pour des concentrations supérieures

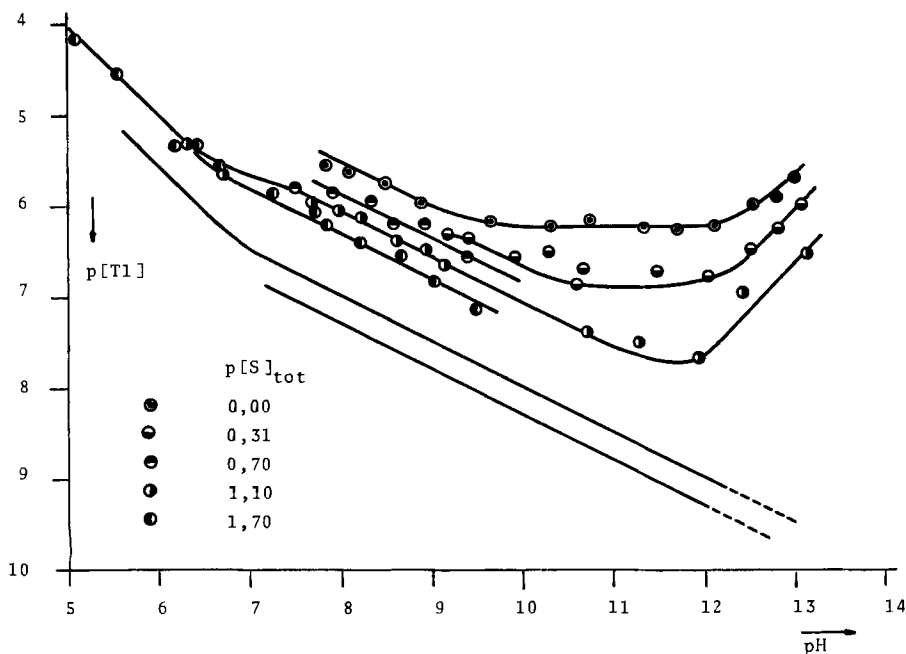


Fig. 2. Courbes de solubilité de  $Tl_2S$  en fonction du  $pH$  et de  $p[S]_{tot}$ . Courbes potentiométriques de l'électrode

en sulfure, n'est plus apparent. On peut interpréter ce fait comme étant une confirmation, par défaut, de la valeur importante de la pente,  $(\partial p[Tl]_{tot}/\partial p[S]_{tot})_{pH}$ , caractéristique de cette espèce, la solubilité n'étant due qu'aux espèces présentes à gauche et à droite de ce minimum.

En introduisant les valeurs de pentes dans les équations (10, 11-1 et 11-2) et en donnant au coefficient  $a$  des valeurs appropriées, on a calculé les différents  $x$  et  $y$  et identifié les complexes indiqués au tableau ci-dessous:

Identification des complexes

$\left(\frac{\partial p[Tl]_{tot}}{\partial pH}\right)_{p[S]_{tot}}$	$\left(\frac{\partial p[Tl]_{tot}}{\partial p[S]_{tot}}\right)_{pH}$	$a$	$x$	$y$	complexe
$a - x - y = 1$	$y - a/2 = 0$	2	0	1	$Tl_2(HS)^+$
$-x + a/2 = 0,5$	$y - a/2 = 0,5$	1	0	1	$Tl(HS)$
$-x + a/2 = 0$	$y - a/2 = 2$	2	1	3	$Tl_2(OH)(HS)_3^{2-}$
$-x + a/2 = -1$	$y - a/2 = 1$	2	2	2	$Tl_2(OH)_2(HS)_2^{2-}$

Note:  $Tl_2(OH)(HS)_3^{2-}$  et  $Tl_2(OH)_2(HS)_2^{2-}$  peuvent aussi être formulés respectivement  $Tl_2S(HS)_3^{2-}$  et  $Tl_2S_2^{2-}$ .

3. Calcul des constantes de formation. Le calcul des constantes de formation de ces complexes a été effectué à l'aide d'un ordinateur IBM 360.

Si l'on pose que  $D_{\text{axy}}$  représente tous les facteurs du membre de droite de l'équation (9), sauf  $\phi_{\text{axy}}$ , on peut écrire schématiquement:

$$D_{201} \phi_{201} + D_{101} \phi_{101} + D_{213} \phi_{213} + D_{222} \phi_{222} - [\text{Tl}]_{\text{tot}} = 0. \quad (12)$$

Chaque point expérimental fournit les valeurs nécessaires au calcul des coefficients  $D_{\text{axy}}$  et  $[\text{Tl}]_{\text{tot}}$  de l'équation (12) dans laquelle les seules inconnues sont les  $\phi_{\text{axy}}$ .

Les valeurs les plus probables des constantes de formation calculées par la résolution d'un grand nombre de systèmes de quatre équations à quatre inconnues, une fois introduites dans (9), peuvent être ajustées jusqu'à l'obtention de la meilleure série de courbes compatible avec l'ensemble des points expérimentaux.

Ces valeurs et les écarts types correspondants sont:

$$\begin{aligned} \log \phi_{201} &= 8,04 & (\sigma &= \pm 0,06) \\ \log \phi_{101} &= 2,27 & (\sigma &= \pm 0,04) \\ \log \phi_{213} &= 14,96 & (\sigma &= \pm 0,06) \\ \log \phi_{222} &= 16,70 & (\sigma &= \pm 0,06) \end{aligned}$$

Sur les fig. 3 et 4 sont représentées les courbes de solubilité individuelles de chacun des complexes, calculées à partir des constantes pour deux concentrations de sulfure ( $[\text{S}]_{\text{tot}} = 0,08$  et  $1,0\text{M}$ ). D'une figure à l'autre, on remarque les translations dans la dimension du  $p[\text{S}]_{\text{tot}}$  qui sont propres à chaque complexe et la modification de la courbe de solubilité résultante,  $p[\text{Tl}]_{\text{tot}}$ .

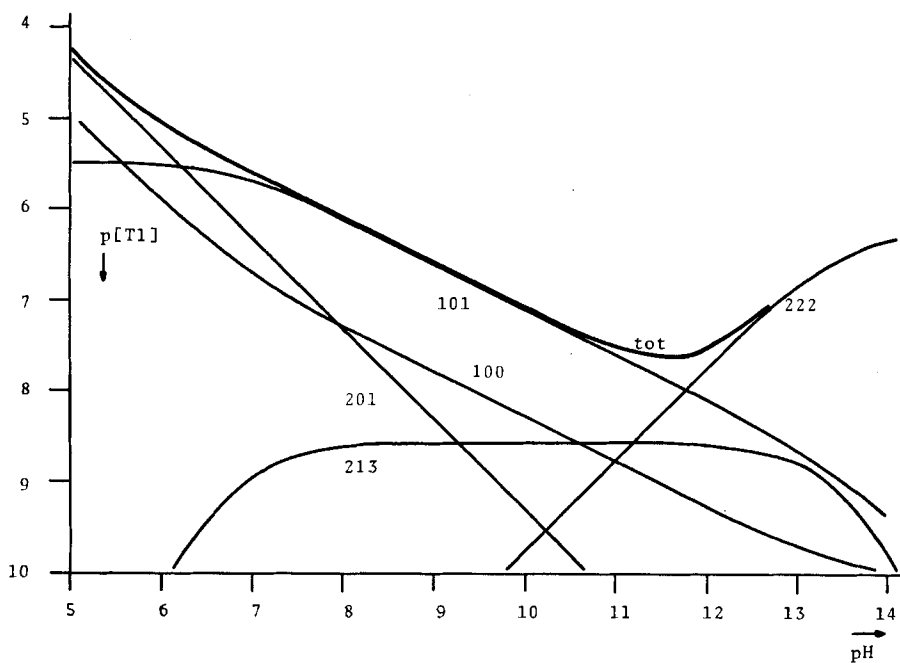


Fig. 3. Courbes de solubilité des espèces 100, 201, 101, 213 et 222 et du  $p[\text{Tl}]_{\text{tot}}$  résultant.

$$p[\text{S}]_{\text{tot}} = 1,10$$

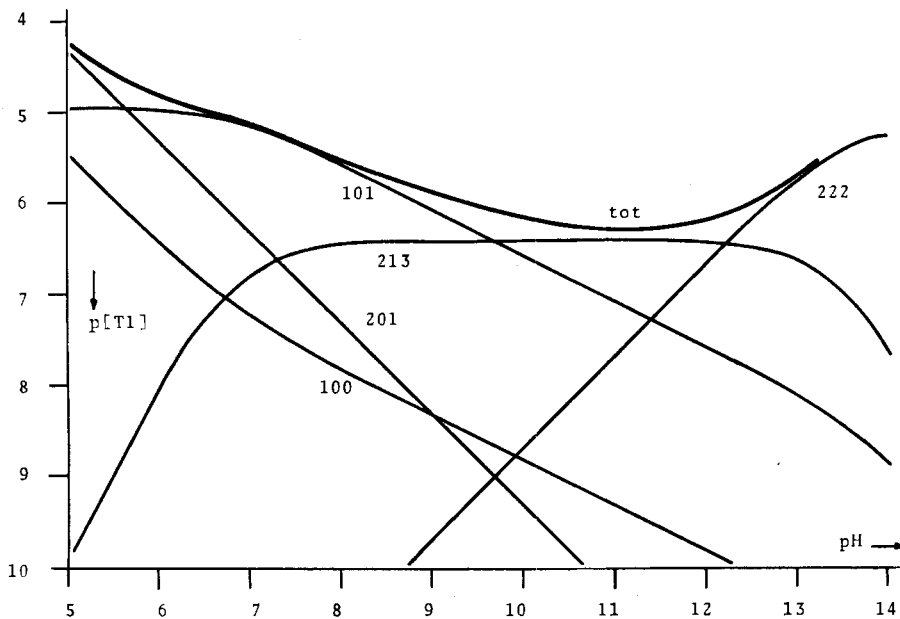


Fig. 4. Courbes de solubilité des espèces 100, 201, 101, 213 et 222 et du  $p[Tl]_{tot}$  résultant.  
 $p[S]_{tot} = 0,00$

**Discussion.** - La valeur du  $pk_1$  de  $H_2S$ , obtenue à partir des mesures potentiométriques effectuées avec l'électrode de thallium, se compare bien avec celles qui ont été publiées par *Ste-Marie, Torma & Gübeli* [15] et par *Widmer & Schwarzenbach* [17] pour des milieux de force ionique unitaire et basées sur des mesures faites avec les électrodes d'argent et de mercure.

La valeur du  $pK_{s0}$  de  $Tl_2S$  se situe parmi toutes celles qui sont données en littérature [18] [19].

A notre connaissance, c'est la première fois que des thio-complexes simples ou mixtes du thallium sont identifiés en solution aqueuse. On pourra rapprocher ces nouvelles espèces de celles qui ont été mises en évidence de façon analogue en présence d'argent [20], en particulier  $Tl_2(OH)(HS)_3^{2-}$ , que l'on peut écrire  $Tl_2S(HS)_2^{2-}$ , identique à  $Ag_2S(HS)_2^{2-}$  [21].

Il est fort vraisemblable que l'espèce  $Tl_2(OH)_2(HS)_2^{2-}$  existe plutôt sous la forme  $Tl_2S_2^{2-}$ , à cause de la tendance alcaline du thallium. La méthode de solubilité ne permet pas d'élucider plus avant les structures de ces nouveaux complexes.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. M. Bond*, J. phys. Chem. **74**, 331 (1970).
- [2] *A. O. Gübeli & J. Ste-Marie*, Canad. J. Chem. **45**, 2101 (1967).
- [3] *F. J. C. Rossotti & H. Rossotti*, «The Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York, 1961, p. 27.
- [4] *M. C. Mehra & A. O. Gübeli*, Canad. J. Chem. **48**, 3491 (1970).
- [5] *A. O. Gübeli, J. Hébert, P. A. Côté & R. Taillon*, Helv. **53**, 186 (1970).

- [6] *A. O. Gübeli, J. Hébert, R. Taillon & P. A. Côté*, *Helv.* **53**, 1229 (1970).  
[7] *G. Schwarzenbach & M. Widmer*, *Helv.* **46**, 2613 (1963).  
[8] *A. O. Gübeli & R. Taillon*, *Helv.* **54**, 2559 (1971).  
[9] *J. Kleinberg*, «Inorganic Synthesis», Volume VII, McGraw-Hill, New York, 1963, p.128.  
[10] *A. I. Vogel*, «Textbook of Quantitative Inorganic Analysis», J. Wiley and Sons, New York, 3ème éd., 1961, p. 370.  
[11] *Y. Claire, H. Tachoire & M. Laffitte*, *Bull. Soc. chim. France* 3152 (1968).  
[12] *R. D. DeMars & I. Shain*, *Anal. Chem.* **29**, 1825 (1957).  
[13] *W. Kemula & Z. Kublik*, *Analyt. chim. Acta* **18**, 104 (1958).  
[14] *R. Neeb*, *Z. analyt. Chem.* **171**, 321 (1959).  
[15] *J. Ste-Marie, A. E. Torma & A. O. Gübeli*, *Canad. J. Chem.* **42**, 662 (1964).  
[16] *M. C. Mehra*, Thèse, Univ. Laval, Québec (Canada) 1968.  
[17] *M. Widmer & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **47**, 266 (1964).  
[18] *W. M. Latimer*, «Oxidation Potentials», Prentice-Hall, New York, 2ème éd., 1952, p. 164.  
[19] *H. Gamsjäger, W. Kraft & W. Rainer*, *Mh. Chem.* **97**, 833 (1966).  
[20] *G. Schwarzenbach, O. Gübeli & H. Züst*, *Chimia* **12**, 84 (1958).  
[21] *G. Schwarzenbach & M. Widmer*, *Helv.* **49**, 111 (1966).

## 142. Formation d'images photolytiques sur les macrocristaux d'halogénure de plomb

par **J. F. Reber, J. G. Fernandez-Garcia, R. Steiger\*** et **Ch. G. Boissonnas**

Laboratoire de chimie physique de l'Université, 51, av. de Bellevaux, 2000 Neuchâtel

(11 IV 72)

*Summary.* The preparation and some properties of large lead halide crystals are described. The photolysis of these crystals was followed by chemical etching (photosolubilization), showing that the rate of solubilization decreases if the crystal is exposed in the presence of oxygen.

**Introduction.** – La photolyse des halogénures de plomb a fait l'objet de nombreux travaux, spécialement en ce qui concerne les phénomènes de transport, ainsi que l'étude optique des images directes résultant de la photodécomposition. Entre autres, *Kaldor & Somorjai* [1], ainsi que *Verwey* [2], décrivent l'influence du milieu ambiant sur la photolyse du chlorure de plomb, en particulier l'effet de «photo-oxydation» dû à la présence d'oxygène adsorbé sur la surface et se caractérisant par l'absence de toute image directe.

Le sujet de ce présent travail est la préparation de macrocristaux de chlorure et de bromure de plomb, ainsi que l'étude de leur photolyse. La méthode de «développement» utilisée pour mettre en évidence les «images latentes» résultant de la photolyse a été décrite dans le cas du bromure d'argent par *Boissonnas* [3] qui montra qu'une image visible se formait sur un monocristal de bromure d'argent préalablement exposé à la lumière, lorsqu'on le traitait par une solution concentrée de bromure de potassium. On donne une description des différents types d'images obtenues en fonction du solvant utilisé, ainsi que du milieu ambiant lors de l'exposition lumineuse. Suit une discussion sur la nature des figures d'attaque et sur l'influence de la photolyse sur la vitesse de dissolution des cristaux. D'autre part, des hypothèses sont for-

\*) Ciba-Geigy Photochimie S.A., 1701 Fribourg.