

ETUDE THERMOCHIMIQUE DE QUELQUES BENZOATES DE CUIVRE(II) SOLVATES

M.M. BOREL, A. BUSNOT, F. BUSNOT et A. LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251 Laboratoires de Chimie Minérale B et de Cristallographie-Minéralogie, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)

(Reçu le 23 juin 1980)

ABSTRACT

Some compounds of copper(II) benzoate solvated by ligands containing either oxygen (water, alcohol, dioxan) or nitrogen (amines, amides) or both, have been prepared. The thermal decomposition has been studied by TG and ATD methods. The standard enthalpies of formation have been determined and verified by some estimation methods.

RESUME

Quelques composés d'addition du benzoate de cuivre(II) avec des coordinats soit oxygénés (eau, alcool, dioxanne), soit azotés (amines, amides), soit mixtes, ont été préparés. L'étude de la stabilité thermique de ces composés a été faite par TG and ATD. Les enthalpies standards de formation ont été déterminées et vérifiées par quelques méthodes d'estimation.

Les carboxylates de cuivre(II) ont donné lieu durant ces dernières années à un grand nombre de travaux [1–3] liés pour la plupart, directement ou indirectement aux structures variées de ces composés, conséquence de ce que l'on a pu appeler la plasticité de la sphère de coordination du cuivre [4].

Toutefois, les benzoates de cuivre(II) diversement solvatés ont été moins étudiés que les autres carboxylates, les travaux portant essentiellement sur les propriétés spectrales, magnétiques [5–9] et sur les structures de quelques uns de ces composés [10–15]. Aucune étude, à notre connaissance, n'a été faite sur leur stabilité thermique ni sur leurs enthalpies de formation. Cette lacune nous a encouragé, dans le cadre d'un travail général sur les carboxylates de cuivre, à effectuer une étude thermochimique de quelques benzoates solvatés, notamment ceux dont nous avons déterminé la structure [16–19].

Les composés étudiés peuvent se répartir en trois catégories.

(1) Des solvates à coordinats oxygénés:

A, $\text{Cubz}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (bz = $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO})$)

B, Cubz_2EtOH

Ces deux composés servant de point de départ pour la préparation des autres benzoates:

C, $\text{Cubz}_2(\text{diox})_{1,5}$ (diox = dioxanne 1-4) .

(2) Des solvates à coordinats azotés:

D, $\text{Cubz}_2 \alpha \text{ pic}$ (pic = picoline = méthyl pyridine)

E, $\text{Cubz}_2(\gamma \text{ pic})_2$

F, $\text{Cubz}_2 \text{ dmf}$ (dmf = $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)

G, $\text{Cubz}_2 \text{ def}$ (def = $\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) .

(3) Quelques solvates mixtes:

H, $\text{Cubz}_2(\text{CH}_3\text{—NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

I, $\text{Cubz}_2(\gamma \text{ pic})_2\text{H}_2\text{O}$

J, $\text{Cubz}_2(\beta \text{ pic})_2\text{H}_2\text{O}$

K, $\text{Cubz}_2(\text{py})_2\text{H}_2\text{O}$ (py = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)

L, $\text{Cubz}_2(\text{form})_2\text{H}_2\text{O}$ (form = HCONH_2) .

Ces composés sont soit mononucléaires hexacoordinés (Ex. I), pentacoordinés (Ex. J, K), soit binucléaires à structure cage (Ex. C).

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ET $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO})_2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Ces deux composés ont été préparés par les méthodes classiques déjà décrites; le premier à partir de solutions de benzoate de sodium et de sulfate de cuivre, le second par addition de solutions éthanoliques d'acétate cuivrique et d'acide benzoïque en proportions stoechiométriques.

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{AMINE}$

Les complexes avec les amines ont été préparés de trois façons.

(a) A partir du benzoate trihydraté que l'on dissout directement dans l'amine par agitation et léger chauffage; les complexes précipitent plus ou moins rapidement selon les conditions expérimentales (température, concentration) et l'amine considérée.

(b) A partir du benzoate de cuivre monoéthanol en milieu alcoolique avec un léger excès d'amine. Cette méthode présente quelques avantages, notamment une meilleure dissolution du benzoate, des complexes de meilleure qualité (pas d'amine en excès) et odeur moins désagréable lors des manipulations.

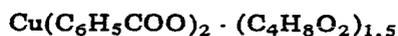
(c) Les divers complexes peuvent également être préparés par action de l'acide benzoïque sur le carbonate basique de cuivre(II) en milieu éthanolique avec un gros excès d'amine et un chauffage à reflux de plusieurs heures. La solution filtrée est évaporée à la température ambiante. Cette dernière méthode semble faciliter l'obtention de cristaux. C'est ainsi que nous avons

pu déterminer la structure de trois complexes qui se présentent sous la forme suivante:

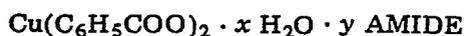
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})$ — aiguilles bleues [17];

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})$ — plaquettes octogonales bleues [16];

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ — plaquettes bleues [18].



Ce composé a été préparé à partir de $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ par chauffage à reflux dans un mélange dioxanne-éthanol. Le filtrat bleu limpide dépose des cristaux sous forme de plaquettes rectangulaires bleu-vert dont nous avons pu déterminer la structure [19].



Ces composés peuvent être préparés par les mêmes méthodes que pour les complexes avec les amines, notamment la dernière ou par échange entre l'acétate de cuivre et l'acide benzoïque dans un mélange d'éthanol et de l'amide considérée.

ANALYSES

Les différents éléments ont été dosés par les méthodes classiques: le cuivre par l'EDTA avec la murexide comme indicateur; le carbone, l'hydrogène et l'azote, par le service de microanalyse du C.N.R.S. de Caen.

Pour les solvates avec les amines, un dosage en milieu non aqueux a permis le dosage simultané de l'amine et de l'ion benzoate. Le dosage se fait par potentiométrie dans un solvant "acide" (l'anhydride acétique) pour exalter les forces intrinsèques des deux bases et permettre une meilleure précision. L'agent titrant est l'acide perchlorique. Les diagrammes présentent deux points d'inflexion: le premier correspond à la neutralisation de l'amine, et le second à la neutralisation de l'ion benzoate, ce qui permet de connaître la proportion de benzoate par rapport à l'amine.

Stabilité thermique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'air dans une thermobalance Adamel Chevenard, à température linéairement ascendante avec une vitesse de chauffage de 5°C min^{-1} , les échantillons étant de l'ordre de 0,15—0,30 g. Les analyses thermiques différentielles ont été réalisées dans un microanalyseur "du Bureau de Liaison".

Les décompositions thermiques qui aboutissent toutes dans les conditions opératoires, à l'oxyde de cuivre(II) CuO , évoluent suivant quatre schémas selon la nature des intermédiaires stables:

(1) passage par le benzoate de cuivre(II) désolvaté;

- (2) passage par un monosolvate du benzoate de cuivre(II);
- (3) passage successivement par les deux intermédiaires;
- (4) pas d'intermédiaire.

1er Schéma

Cas de: (A) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$; (B) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{EtOH}$; (C) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{diox})_{1,5}$; (D) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \alpha$ pic [Fig. 1, courbe TG(Ia), ATD(Ib)]; (F) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{dmf}$; (G) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{def}$; (L) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{form})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sur les courbes TG (Fig. 1, courbe Ia), on enregistre le départ des molécules de coordinat, puis un palier plus ou moins étendu correspondant au benzoate anhydre et ensuite la décomposition en oxyde. Les courbes d'ATD (Fig. 1, courbe Ib) présentent un pic endothermique unique correspondant au départ des molécules de coordinat, et dans tous les cas, un pic fortement exothermique, de forme hachurée, traduit la décomposition en oxyde. On peut toutefois noter que la courbe d'ATD de $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{diox})_{1,5}$ comporte deux pics endothermiques distincts vers 400 et 455 K (avec un épaulement vers 470 K) correspondant au départ des deux types de molécules de dioxanne présentes dans le cristal [19], l'une liée au cuivre et l'autre d'insertion. Cependant, la courbe TG ne comporte qu'un seul palier correspondant au départ de la totalité du dioxanne, et cela quelle que soit la vitesse de chauffage. Une interprétation possible est que le dioxanne lié au cuivre s'en sépare

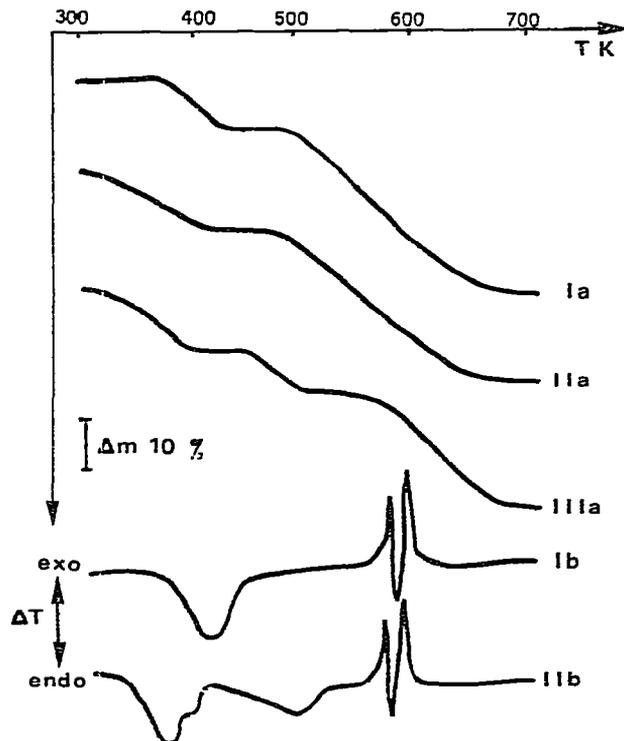


Fig. 1. (a) Les courbes TG et (b) les courbes ATD pour I, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \alpha$ $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$; II, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$; et III, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$.

dans une première étape et passe en insertion dans des sites disponibles avant le départ global du dioxanne.

2ème schéma

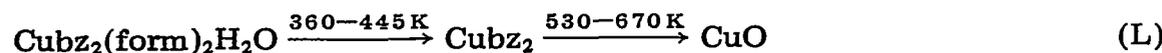
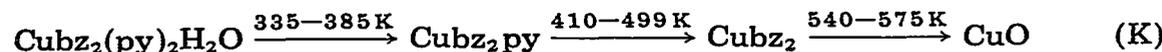
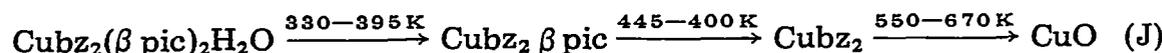
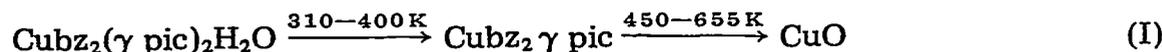
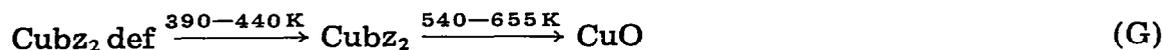
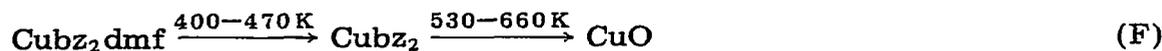
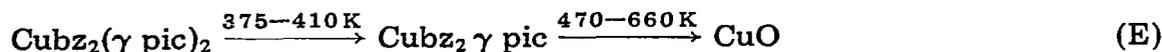
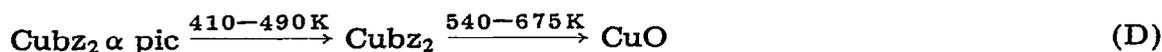
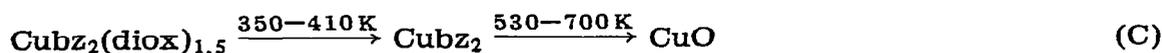
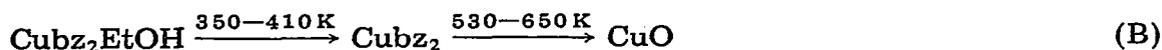
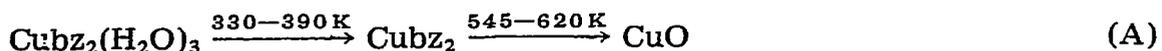
Cas de: (E) $\text{Cubz}_2(\gamma \text{ pic})_2$; (I) $\text{Cubz}_2(\gamma \text{ pic})_2 \text{H}_2\text{O}$ [Fig. 1, courbe TG (IIa) et ATD(IIb)]. Les courbes TG (exemple courbe IIa) ont la même allure que la courbe Ia, mais le palier correspond au sel monosolvaté. Sur la courbe d'ATD on peut noter un pic endothermique avec un épaulement correspondant au départ d'une molécule de γ picoline et de la molécule d'eau, un second pic endothermique plus faible traduit le départ de la seconde molécule d'amine.

3ème schéma

Cas de: (J) $\text{Cubz}_2(\beta \text{ pic})_2 \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1, courbe IIIa); (K) $\text{Cubz}_2(\text{py})_2 \text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas, la courbe TG présente deux paliers, le premier correspondant au sel monosolvaté et le second au benzoate anhydre. Les courbes ATD sont analogues à celle obtenue pour $\text{Cubz}_2(\gamma \text{ pic})_2 \text{H}_2\text{O}$ (courbe IIb).

4ème schéma

Cas de: (H) $\text{Cubz}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. On n'a pu mettre en évidence aucun intermédiaire. Ces décompositions peuvent être résumées par les schémas suivants



ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION

L'absence totale, à notre connaissance, de données concernant les enthalpies standards de formation des benzoates métalliques solides ou de leurs composés d'addition, nous a incité à essayer de déterminer, même de façon approchée, ces grandeurs.

La faible solubilité de ces composés rend beaucoup moins précise que pour les carboxylates aliphatiques par exemple [20] la mesure des enthalpies de dissolution en milieu acide. Cependant, même si cette valeur n'est connue qu'à 10, voire 20 ou 25% près, cette grandeur étant relativement faible, de l'ordre de 10–50 kJ mole⁻¹ suivant les composés, l'incertitude n'a qu'une incidence relativement faible sur le calcul des enthalpies de formation qui sont beaucoup plus importantes, de 600–1500 kJ mole⁻¹.

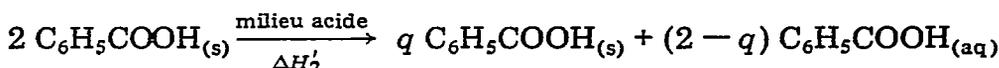
Détermination des enthalpies standards de formation

Cette détermination a été effectuée en mesurant les enthalpies de dissolution en milieu acide (HClO₄ 4 N). Nous ne décrivons pas l'appareillage utilisé, ni les précautions expérimentales nécessaires signalés dans des travaux antérieurs [21]. L'absence de données nous a conduit dans un premier temps à déterminer l'enthalpie standard de formation du benzoate de cuivre anhydre.

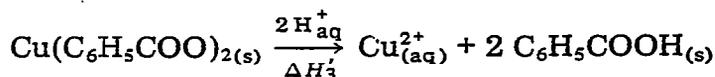
Cu(C₆H₅COO)₂ en milieu acide (HNO₃ ou HClO₄) se dissout lentement avec une précipitation partielle (de l'ordre de 10%) d'acide benzoïque. Nous avons utilisé les deux réactions suivantes pour pallier cet inconvénient.



$$(q \approx 0,1)$$



La mesure de ces deux enthalpies de dissolution en milieu acide (HClO₄ 4 N) permet d'en déduire l'enthalpie de la réaction



En effet

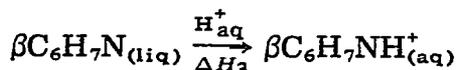
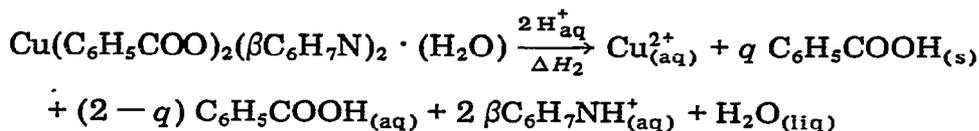
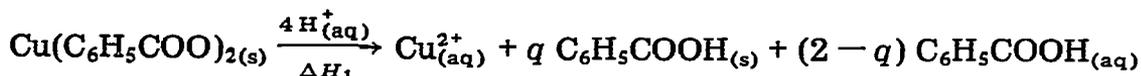
$$\Delta H_3' = \Delta H_1 - \Delta H_2'$$

et

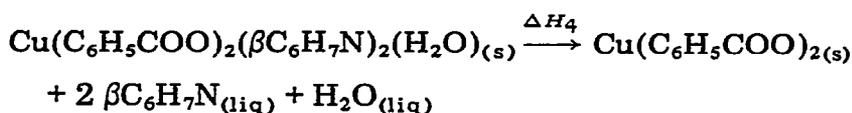
$$\Delta H_3' = \Delta H_f^0 \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \Delta H_f^0 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(s)} - \Delta H_f^0 \text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{2(s)}$$

d'où la détermination de $\Delta H_f^0 \text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{2(s)}$, seule inconnue de cette équation. En fait, nous avons vérifié que $\Delta H_2'$ est négligeable, d'où $\Delta H_3' = \Delta H_1$ et sur 10 déterminations, nous avons obtenu pour l'enthalpie de dissolution de Cu(C₆H₅COO)₂ dans HClO₄ 4 N une valeur moyenne de -23 ± 5 kJ mole⁻¹, ce qui donne pour l'enthalpie standard de formation du benzoate de cuivre anhydre, -682 kJ mole⁻¹.

Pour la détermination des enthalpies de formation des solvates, nous avons utilisé les réactions suivantes. Par exemple, pour $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$



Ces trois réactions permettent de déterminer ΔH_4 , enthalpie de la réaction



En effet

$$\Delta H_4 = \Delta H_2 - \Delta H_1 - 2 \Delta H_3$$

Soit encore

$$\Delta H_4 = \Delta H_f^0 \text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{2(s)} + 2 \Delta H_f^0 \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_{(liq)} + \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}_{(liq)} \\ - \Delta H_f^0 \text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_{(s)}$$

TABLEAU 1

Enthalpies standard de formation de la littérature utilisées pour nos calculs

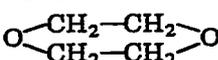
	ΔH_f^0 (kJ mole ⁻¹)		ΔH_3 (kJ mole ⁻¹)
	Liquide	Gazeux	
H ₂ O	-285,90 [22]	-241,90 [22]	
C ₅ H ₅ N	100,00 [23]	140,76 [24]	-36,7 [20]
αC ₆ H ₇ N	59,02 [24]	102,04 [24]	-43,3 [20]
βC ₆ H ₇ N	68,31 [24]	113,68 [24]	-39,8 [20]
γC ₆ H ₇ N	56,80 [24]	102,25 [24]	-41,0 [20]
C ₂ H ₅ OH	-277,40 [22]	-234,90 [22]	-10,4 [22]
	-353,20 [27]	-314,75 [28]	-12,2
CH ₃ -NH ₂	-47,20 [22]	-23,00 [22]	-77,6 [22]
H-CO-NH ₂	-253,70 [22]	-186,00 [29]	-1,9
H-CON 	-238,85 [30] solide	-191,44 [30]	-16,3
C ₆ H ₅ -COOH	-384,80 [25]	-289,90 [26]	

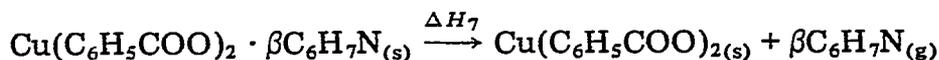
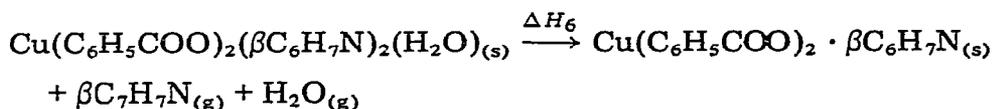
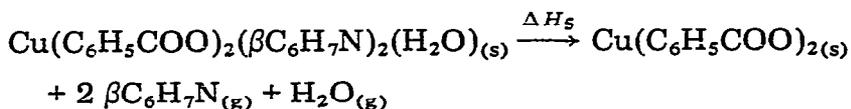
TABLEAU 2

Enthalpies standards de formation et enthalpies de décomposition (valeurs en kJ mole⁻¹)

	ΔH_2	ΔH_4	ΔH_f^0	ΔH_5	ΔH_6	ΔH_7
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{H}_2\text{O})$	-35	61,6	-829,5	187	117	70
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-31	28,7	-611			70
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-35	43,3	-654			74
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})$	-40	62,6	-894	197	119	
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-30	32,8	-646			78
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})$	-55	50	-904	185	112	
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2 \gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-50	55	-624	146		
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-36	28	-653			73
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-93	75,2	-1423	211		
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5}$	-40	1,3	-1213			59
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-20	13,4	-973			56
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-17		-1546	138		
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2 \text{HCONH}_2(\text{H}_2\text{O})$	-25	1,8	-1477	181		
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	-30	9,3	-928			57

Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les enthalpies standards de formation de la littérature utilisées pour nos calculs et dans le Tableau 2 les résultats obtenus avec les divers composés d'addition du benzoate de cuivre. Comme nous l'avons signalé précédemment, les mesures des enthalpies de dissolution en milieu acide sont rendues délicates en raison de la dissolution difficile et de la mauvaise mouillabilité de certains benzoates solvatés et surtout des benzoates anhydre et solvaté par une seule molécule de coordinat, et ceci quelle que soit la concentration de l'acide utilisé et quelle que soit la vitesse d'agitation. C'est pourquoi on peut estimer que toutes nos valeurs des enthalpies de dissolution sont obtenues par défaut.

La connaissance des enthalpies standards de formation permet le calcul des variations d'enthalpies des réactions de dissociation possibles pour ces complexes, soit par exemple pour $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\beta \text{ pic})_2 \text{H}_2\text{O}$



Les valeurs obtenues figurent dans le Tableau 2, elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les carboxylates de cuivre aliphatiques [20].

Estimation des enthalpies standards de formation

Les données concernant les enthalpies standards de formation des benzoates de cuivre solvatés étant inexistantes, nous avons recherché, pour vérifier la cohérence de nos résultats, les méthodes d'estimation susceptibles d'être utilisées.

En premier lieu, nous avons voulu vérifier la valeur de l'enthalpie standard de formation du benzoate de cuivre anhydre, valeur utilisée pour la détermination des ΔH_f^0 de tous les solvates du benzoate de cuivre. Une relation applicable dans ce cas a été proposée par Le Van [31]

$$\Delta H_f^0 M(\text{RCOO})_{2(s)} = \Delta H_f^0 (\text{RCO})_2\text{O} + \Delta H_f^0 \text{MO}_{(s)} + A$$

A étant une constante égale à $-100,45 \text{ kJ mole}^{-1}$.

Comme le montrent les valeurs que nous avons rassemblées dans le Tableau 3 pour des carboxylates de cuivre dont les enthalpies de formation ont pu être calculées à partir des données de la littérature, la valeur expérimentale obtenue pour le benzoate anhydre est acceptable, l'intervalle d'incertitude entre les valeurs expérimentales et calculées est bien du même ordre de grandeur que pour les autres carboxylates.

Pour le benzoate de cuivre trihydraté, on peut utiliser la relation de Karapetyant [34] initialement utilisée pour les hydrates d'halogénures métalliques, mais applicable à un nombre très varié de composés hydratés [35] et en particulier aux carboxylates métalliques [20].

Cette relation permet de calculer l'enthalpie standard de formation des sels hydratés connaissant l'enthalpie standard de formation du sel anhydre

$$\Delta H_f^0 M(\text{RCOO})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}_{(s)} = \Delta H_f^0 M(\text{RCOO})_{2(s)} - bn$$

où n représente le nombre de molécules d'eau de l'hydrate et b une constante voisine de 297 kJ mole^{-1} . C'est ainsi que pour le benzoate de cuivre trihydraté, le calcul donne une valeur $-1573 \text{ kJ mole}^{-1}$ et la détermination

TABLEAU 3

Enthalpies standards de formation pour des carboxylates de cuivre

	$\Delta H_f^0 (\text{RCO})_2\text{O}$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta H_f^0 \text{Cu}(\text{RCOO})_2 (s)$ (kJ mole ⁻¹)	
		Expérimental	Calculé
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	-510,6 [31]	-781,4 [22]	-768,4
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-636,2 [31]	-893,6 [22]	-894,0
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COO})_2$	-682,2 [32]	-936,7 [33]	-940,0
$\text{Cu}(\text{CH}_3 \text{ > } \text{CH—COO})_2$	-758,8 [32]	-1026 [33]	-1017
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	-431,5 [32]	-682	-689,3

expérimentale (Tableau 2) $-1546 \text{ kJ mole}^{-1}$, ce qui donne un écart entre ces deux valeurs, inférieur à 2%.

Dans le cas de quelques solvates du benzoate de cuivre avec les amines, on peut utiliser une formule dérivée de celle de Karapet'yant et déjà utilisée pour d'autres carboxylates solvatés [20]

$$\Delta H_{fM(RCOO)_2nL(s)}^0 = \Delta H_{fM(RCOO)_2(s)}^0 - bn \quad (1)$$

b étant une constante caractéristique du coordinat L et n le nombre de molécules L fixées sur le solvate.

En fait, il est préférable d'utiliser une constante B à la place du produit bn . On détermine ainsi une constante B pour chaque série homologue de composés, ainsi la relation (1) est applicable si l'on a plusieurs ligands.

$$\Delta H_{fM(RCOO)_2nL,n'L'(s)}^0 = \Delta H_{fM(RCOO)_2(s)}^0 - B$$

En portant sur un graphe les valeurs de

$$\Delta H_{f\text{ carboxylate solvaté (s)}}^0 - \Delta H_{f\text{ carboxylate anhydre (s)}}^0$$

en fonction de $\Delta H_{f\text{ carboxylate anhydre (s)}}^0$, on a obtenu () des points sensiblement alignés sur des droites parallèles à l'axe des abscisses et coupant l'axe des ordonnées en des points correspondant au produit bn ou à la constante B , c'est-à-dire à la valeur moyenne de bn ou de B , et ce, pour les formiates, acétates, propionates et isobutyrate de cuivre.

Les valeurs correspondantes pour les benzoates de cuivre s'alignent de façon satisfaisante. En effet, la valeur moyenne de b pour les formiates, acétates, propionates et isobutyrate de cuivre avec une molécule d'amine est de -70 , -31 , -36 et -24 kJ mole^{-1} , respectivement pour les complexes avec la pyridine, l' α la β et la γ picoline, la valeur correspondante de b pour le ben-

TABLEAU 4

Enthalpies standards de formation expérimentales et calculées par

$$\Delta H_{fM(RCOO)_2nL(s)}^0 = \Delta H_{fM(RCOO)_2(s)}^0 - bn$$

	ΔH_f^0 (kJ mole^{-1})		Ecart entre les valeurs exp. et calc.	
	Exp.	Calc.	en kJ mole^{-1}	en %
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-611	-612	-1	0,2
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \alpha\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-651	-654	-3	0,5
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-646	-646	0	0
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	-653	-658	-5	0,8
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$	-624	-634	-10	1,6
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-829,5	-842	+12,5	1,5
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-894	-900	-6	0,7
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot (\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-904	-910	-6	0,7

zoate de cuivre avec les mêmes amines est de -71 , -28 , -36 et -29 kJ mole⁻¹. Le Tableau 4 donne les valeurs des enthalpies standards de formation expérimentales et calculées par la relation (1) en prenant pour b la valeur moyenne mentionnée ci-dessus, pour les benzoates. Les écarts entre valeurs expérimentales et calculées sont du même ordre de grandeur que pour les autres carboxylates, l'écart n'est jamais supérieur à 2% pour les solvates à une molécule d'amine. Mais nous sommes ici dans un cas favorable car, comme il l'a été établi pour certains d'entre eux, ces complexes possèdent sans doute tous la même structure binucléaire avec ponts carboxyles.

Pour les complexes avec une molécule d'eau et deux molécules d'amine, $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{amine})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la vérification est généralement moins bonne: on obtient pour B des valeurs plus disparates, ce qui n'est pas surprenant car dans ce cas, les complexes n'ont pas tous la même structure. La valeur moyenne de B pour les complexes du formiate, de l'acétate, de l'isobutyrate et du benzoate est de -160 , -218 et -228 kJ mole⁻¹ respectivement avec la pyridine, la β et la γ picoline, ce qui donne pour les solvates avec le benzoate de cuivre des valeurs satisfaisantes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Kato, H.B. Jonassen et J.C. Fanning, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 99.
- 2 R.J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 209.
- 3 J. Catterick et P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) 291.
- 4 J. Gazo, I.B. Bersuker, J. Garas, M. Kabesova, J. Kohout, H. Langfelderova, M. Melnik, M. Serator et F. Valach, *Coord. Chem. Rev.*, 19 (1976) 253.
- 5 J. Lewis et F. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3894.
- 6 M. Kishita, M. Inoue et M. Kubo, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 237.
- 7 R.D. Gillard, D.M. Harris et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2838.
- 8 G. Narain, *J. Prakt. Chem.*, 38 (1968) 362.
- 9 D.B. Briggs, H. Saenger et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, (1931) 2552.
- 10 H. Koisumi, K. Osaki and T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 18 (1963) 117.
- 11 I. Brouche-Waksman, C. Bois, G.A. Popovitch et P. L'Haridon, *Bull. Soc. Chim.*, (1980) 69.
- 12 R. Ugglä, O. Orama, M. Sundberg, M. Tirronen et M. Klinga, *Fin. Chem. Lett.*, (1974) 185.
- 13 O. Orama, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A*, (1976) 180.
- 14 O. Orama et A. Pajunen, *Fin. Chem. Lett.*, (1977) 193.
- 15 A. Bencini, D. Gatteschi et C. Mealli, *Cryst. Struct. Commun.*, 8(2) (1979) 305.
- 16 M.M. Borel, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.*, 15 (1978) 397.
- 17 M.M. Borel, F. Busnot et A. Leclaire, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 449 (1979) 177.
- 18 M.M. Borel, L. Boniak, F. Busnot et A. Leclaire, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 455 (1979) 88.
- 19 L. Boniak, M.M. Borel, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.*, 16 (1979) 501.
- 20 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot et A. Leclaire, *Thermochim. Acta*, 31 (1979) 189.
- 21 M.A. Bernard et F. Busnot, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 3045.
- 22 D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.*, 500 (1968).
- 23 W.H. Hubrad, R.F. Frow et G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1326.
- 24 J.D. Cox, A.R. Challoner et A.R. Meetham, *J. Chem. Soc.*, (1954) 265.
- 25 R.S. Jessup, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 36 (1946) 421.
- 26 C.K. Hancock, G.M. Watson et R.F. Gilby, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 127.
- 27 A. Snelson et H.A. Skinner, *Trans Faraday Soc.*, 57 (1961) 2125.
- 28 I.A. Goddman et P.H. Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3076.

- 29 A. Bauder et H.H. Guntaard, *Helv. Chim. Acta.*, 41 (1958) 670.
- 30 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, New York, 1970.
- 31 M. Le Van, thèse, Marseille, 1968.
- 32 D.R. Stull, E.F. Westrum et G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.
- 33 M. Le Van et G. Perinet, *Bull. Soc. Chim.*, (1969) 2681.
- 34 Karapet'yant, *Zh. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 1136.
- 35 M. Le Van, *C.R. Acad. Sci.*, 272 (1971) 125.