

COMPLEXES DU CUIVRE (II) AVEC DES MOLECULES. MODELES DE SYNTHESE ET IMPLICATIONS POUR L'INTERACTION DU CUIVRE AVEC LA MATIERE ORGANIQUE DES SOLS

M. APLINCOURT ⁽¹⁾, A. BEE-DEBRAS ⁽¹⁾ et J.-C. PRUDHOMME ⁽¹⁾

RESUME

La complexation du cuivre (II) par des polycondensats utilisés en tant que molécules modèles des substances humiques naturelles a été étudiée à 25°C en milieu de force tonique 1 M (NaClO₄). Les polycondensats ont été préparés par polycondensation de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, en présence d'oxygène. L'application de la méthode de McCallum et Midgley (1975), dérivée de celle de Gran (1952), a permis de mettre en évidence trois acidités différentes : une acidité forte résiduelle, une acidité faible attribuée aux groupements carboxyliques ($pK_{a1}=4,4$) et une acidité très faible due aux groupements phénoliques ($pK_{a2}=8,8$). Les constantes d'équilibre des complexes Cu (II)-polycondensats ont été déterminées par mesures simultanées du pH (électrode de verre) et de la concentration en cuivre (II) libre (électrode sélective). Les solutions étudiés ont une concentration en polycondensat proche de 0,29 g.l⁻¹, la concentration totale en cuivre (II) varie de 10⁻⁴ mol.l⁻¹ à 4.10⁻⁴ mol.l⁻¹. Les résultats obtenus permettent d'envisager l'existence de deux modes de complexation : l'un faisant intervenir un groupement carboxylique, l'autre deux groupements phénoliques voisins (complexation de type catéchol). L'augmentation du pH ou la diminution de la concentration totale en cuivre (II), à pH constant, conduit à une augmentation de la stabilité des complexes formés.

Mots clés : Complexes, cuivre (II), modèles humiques synthétiques.

INTRODUCTION

La rétention des cations métalliques dans les sols est due en partie aux phénomènes de complexation par les substances humiques. En effet, la formation de complexes plus ou moins solubles confère à la matière organique des sols un rôle important dans le transport, la fixation et la solubilisation des métaux oligo-éléments (SCHNITZER et KHAN, 1972 ; SIGEL, 1984).

Parmi les substances humiques, on distingue notamment les acides fulviques et humiques, macromolécules dont la structure chimique n'est pas encore connue avec précision. Il est donc difficile de décrire parfaitement les processus de complexation des ions métalliques par les composés organiques naturels. Toutefois, des études antérieures ont montré que ces macromolécules humiques possèdent des groupements

(1) Laboratoire de chimie minérale, UFR Sciences, Université de Reims - B.P. 347 - 51062 Reims Cédex.

fonctionnels oxygénés (principalement carboxylique et phénolique), lesquels sont susceptibles de se lier aux cations métalliques (STEVENSON, 1982; TAN, 1982; CHRISTMAN et GJESSING, 1983). Pour ces raisons, nous avons entrepris une étude des interactions des cations métalliques avec des molécules modèles possédant des sites de complexation analogues à ceux des substances naturelles.

Dans un premier temps, les acides 2,3-, 2,4-, 2,6- et 3,4-dihydroxybenzoïques (notés DHB) ont été choisis en tant que molécules modèles simples (APLINCOURT et al., 1986, 1987; GERARD et al., 1987).

Nous abordons ici, dans nos conditions expérimentales habituelles (force ionique 1 en milieu NaClO_4 et température égale à 25°C), l'étude en solution aqueuse des interactions du cuivre (II) avec des molécules modèles plus complexes susceptibles de mieux simuler les phénomènes naturels de complexation. Ces molécules sont des polycondensats obtenus par condensation, en présence d'oxygène, de l'acide 3,4-DHB.

Le manque d'informations sur la nature exacte de ces polycondensats (masse molaire, structure moléculaire...) rend le modèle intéressant car nous sommes alors confrontés aux mêmes problèmes que ceux rencontrés avec les acides humiques, à savoir définition de la concentration analytique molaire du ligand et méthodes de détermination des constantes de complexation.

I. PARTIE EXPERIMENTALE

A) Réactifs

— Les perchlorates de cuivre (II) et de sodium sont des produits FLUKA. Les solutions mères sont filtrées sur filtre MILLIPORE (taille des pores : 1,2 μm), puis dosées par l'EDTA (Cu) ou par gravimétrie (Na).

— Les polycondensats (notés PC 34) ont été préparés au Centre de pédologie biologique du CNRS de Nancy par ANDREUX et PORTAL selon le processus suivant : une solution d'acide 3,4 DHB 0,03 mol.l⁻¹, dont le pH est fixé à 8,5 par addition de soude, est parcourue par un courant d'oxygène. Au bout de 4 jours, la coloration brune de la solution est stable, le pH est alors égal à 7,3. Cette solution est concentrée au tiers sous pression réduite à 30°C, puis dialysée (partage théorique = 4 000). Les dialysats de masse molaire inférieure à 4 000 sont à nouveau concentrés (à 1/2) dans les mêmes conditions que précédemment et leur pH fixé entre 5 et 6 par addition d'acide chlorhydrique.

Ils sont ensuite fractionnés par dialyse (membrane Spectrapor; partage théorique = 2 000). Les dialysats de masse molaire inférieure à 2 000 sont fractionnés par osmose inverse, sous pression d'air égale à 100 bars, sur membrane « Ultra-fil, Nucleopore » (partage théorique = 100). Les deux fractions 4 000 - 2 000 et 2 000 - 100 sont ensuite décationisées par passage sur résine « Dowex W×850 » (H⁺) puis lyophilisées. Il faut noter que la fraction filtrée 2 000 - 100 passe totalement au travers d'une membrane coupant à une masse molaire théorique de 500.

La composition élémentaire des deux fractions solides obtenues est donnée dans le tableau I.

Tableau I : Composition élémentaire moyenne des molécules modèles synthétiques.

Average elemental composition of the synthetic model molecules.

| Polycondensats | Masse molaire | % C | % H |
|----------------|---------------|-------|------|
| PC 34a | 500 - 2 000 | 47,03 | 3,27 |
| PC 34b | 2 000 - 4 000 | 50,89 | 3,76 |

B) Techniques expérimentales

Les mesures de pH sont réalisées en cellule thermorégularisée à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, sous atmosphère d'azote. L'électrode de verre METROHM utilisée, de type « U », présente une très faible erreur d'alcalinité. L'électrode de référence est à double jonction. L'élément de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ plonge dans une solution de force ionique 1 et de composition NaCl $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ - NaClO_4 $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$, le tout muni d'une allonge remplie d'une solution de NaClO_4 1 mol.l^{-1} .

La chaîne de mesure comprend une burette à microprocesseur METROHM dosimat 655 et un pH-mètre à microprocesseur METROHM 654 reliés à un ordinateur APPLE IIe.

Un logiciel mis au point par PIERRARD et RIMBAULT (Laboratoire de chimie minérale, Université de Reims) permet une automatisation complète des titrages au niveau de l'acquisition des données (volumes de soude ajoutés, pH, critère de stabilité du pH) et de leur traitement, selon un processus décrit dans un travail précédent (APLIN COURT et al., 1987).

Simultanément à la mesure de pH, la concentration en cuivre libre est déterminée à l'aide d'une électrode sélective aux ions cuivriques « TACUSSEL type PCu 2M » reliée à un ionomètre TACUSSEL Isis 20000. Un étalonnage préalable de l'électrode a été réalisé par titrage en milieu complexant de force ionique égale à 1. Le système ligand-cuivre (II) choisi étant parfaitement connu, pour chaque valeur de pH obtenue, la concentration en cuivre libre est calculée à partir des constantes d'équilibre du système et relié à la valeur correspondante du potentiel mesuré. Dans ces conditions, la réponse de l'électrode est parfaitement linéaire pour des valeurs de pCu comprises entre 3,5 et 11. L'électrode sélective étant sensible aux ions H^+ , les mesures de potentiel effectuées en dessous de $\text{pH}=3,5$ n'ont pas été retenues pour le calcul des constantes d'équilibre.

C) Solutions étudiées

La dissolution des polycondensats, très difficile en milieu acide, est obtenue vers $\text{pH} = 9$ par l'ajout d'environ 1 ml de soude $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Après solubilisation, le pH est ramené à une valeur proche de 3 par addition d'acide perchlorique en excès.

Les solutions contenant 10 mg de polycondensat et 0,5 ml d'acide perchlorique $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ en excès dans un volume de 35 ml sont dosées par de la soude décimolaire. Lorsque le cuivre (II) est présent en solution, sa concentration totale C_M est égale à 10^{-4} , $2,10^{-4}$ ou $4,10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

II. PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES POLYCONDENSATS

A) Analyse des courbes de titrage

Les polycondensats étudiés possèdent des groupements fonctionnels acides, carboxyliques et phénoliques. La masse molaire de ces composés n'étant pas connue avec précision, la concentration du ligand est alors définie en terme de groupements fonctionnels titrables.

Les courbes de titrage obtenues (exemple fig. 1) ne présentent pas de points d'équivalence marqués caractérisant la neutralisation des différents types de groupements fonctionnels, car l'acidité de ces derniers varie avec le pH, comme cela est généralement observé avec les polyélectrolytes, et en particulier avec les substances humiques naturelles.

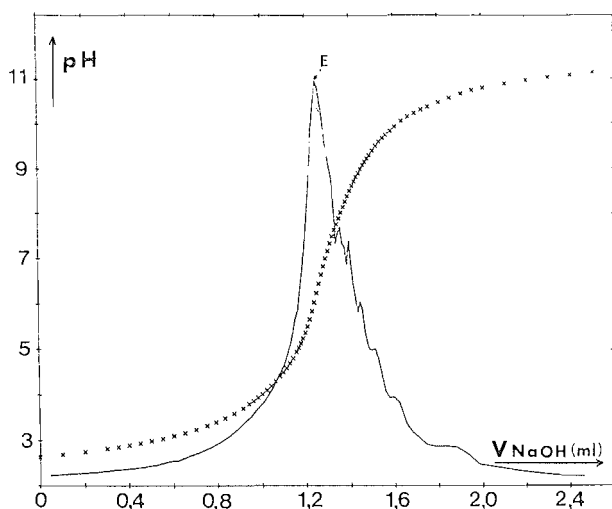


Figure 1 :

Neutralisation du polycondensat PC34b par NaOH 0,1 mol.l⁻¹.

(x) points expérimentaux ;
(—) courbe dérivée.

Neutralisation of the PC34b polycondensate with 0.1 mol.l⁻¹ NaOH.

(x) experimental points ;
(—) derivative curve.

La méthode de McCALLUM et MIDGLEY (1975), dérivée de celle de GRAN (1952), permet de préciser la part respective de chaque type de groupements fonctionnels dans l'acidité totale du polycondensat. Cette méthode est fondée sur la linéarisation des courbes de neutralisation de solutions d'acide perchlorique seul, puis en présence de polycondensat.

En début de titrage, le tracé des droites $(V_0 + V) [H^+] = f(V)$ (où V_0 représente le volume initial de la solution et le V le volume de soude ajouté) permet d'évaluer l'acidité forte de la solution (fig. 2 - points F et F'). L'acidité totale (fig. 2 - point T) est ensuite déterminée à l'aide de l'expression $(V_0 + V) [OH^-] = f(V)$ appliquée en fin de titrage.

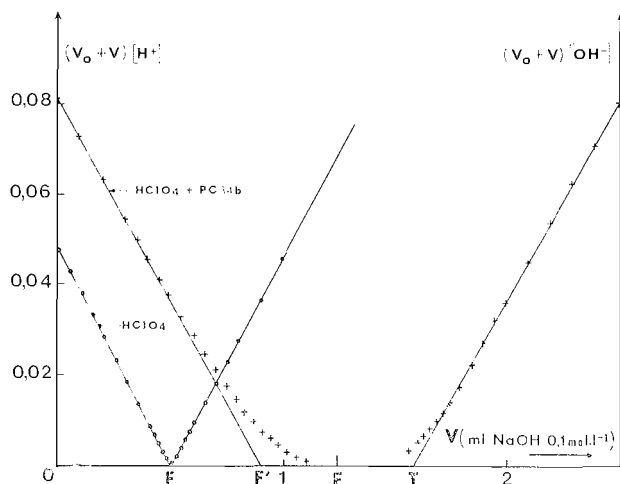


Figure 2 :

Analyse des différentes acidités d'une solution de polycondensat.

(o) acide perchlorique seul ;
(+) acide perchlorique et polycondensat PC34b.

Evaluation of the different acidities of a polycondensate solution.

(o) perchloric acid only ;
(+) perchloric acid and PC34b polycondensate.

Le tracé des courbes de titrage dérivées fait apparaître un point de neutralisation apparente pour un pH voisin de 7 (fig. 1 - point E), valeur de pH pour laquelle les groupements carboxyliques sont, a priori, majoritairement neutralisés.

L'acidité totale du polycondensat peut alors être scindée en une acidité forte (neutralisée par un volume de soude $V_{F'} - V_{F''}$), une acidité faible attribuée aux groupements carboxyliques (neutralisée par un volume $V_E - V_{F'}$) et une acidité très faible correspondant aux groupements phénoliques (neutralisée par un volume $V_T - V_E$).

L'acidité forte pourrait être due à la présence de groupements carboxyliques possédant deux groupes OH en ortho. En effet, nous avons observé précédemment, lors de l'étude de l'acide 2,6-dihydroxybenzoïque (APLINCOURT et al., 1986), que de tels groupements COOH étaient presque totalement ionisés. Mais la formation de ce type de groupements semble peu probable à partir de la condensation de l'acide 3,4-DHB. Une autre hypothèse, plus plausible, serait que cette acidité forte ait été introduite dans l'étape finale de préparation lors de la décationisation des polycondensats.

B) Détermination des constantes d'acidité

Le calcul des coefficients de dissociation α_A et α_B correspondant respectivement aux groupements carboxyliques et phénoliques permet ensuite la détermination des constantes d'acidité.

Les équations de neutralité électrique de la solution et de conservation de masse du ligand conduisent aux relations suivantes :

$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{X - [AF^-]}{C_A} \quad \text{et} \quad \alpha_B = \frac{[B^-]}{C_B} = \frac{X - [AF^-] - C_A}{C_B}$$

avec ● C_A, C_B concentrations totales respectives des groupements carboxyliques A et phénoliques B

- $[A^-], [B^-]$ concentrations respectives des groupements carboxyliques et phénoliques dissociés
- $[AF^-]$ concentration de l'acidité forte du polycondensat
- $X = [H^+] - [OH^-] + [Na^+] - [ClO_4^-]$ où $[Na^+]$ représente la concentration de la soude et $[ClO_4^-]$ la concentration de l'acide perchlorique en excès.

L'acidité des groupements fonctionnels des polycondensats étudiés diminue lorsque le coefficient de dissociation, donc le pH, augmente. Les droites $pH = f(\log \alpha / 1 - \alpha)$ ont alors une pente n différente de l'unité, ce qui conduit à la relation appelée équation généralisée d'Henderson-Hasselbalch (KATCHALSKY et SPITNIK, 1947) :

$$pH = pK_n + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

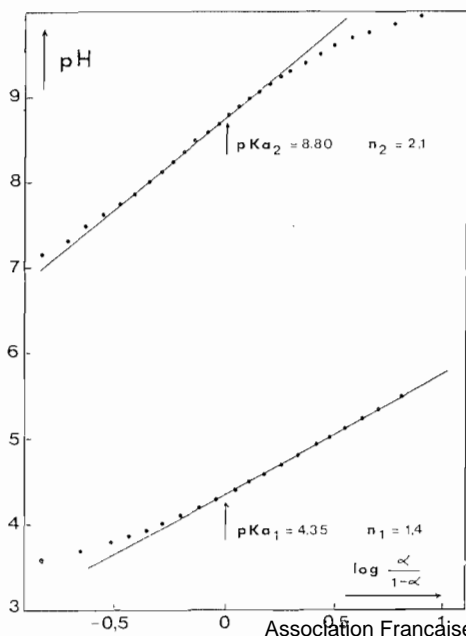


Figure 3 :

Représentation d'Henderson-Hasselbalch (Polycondensat PC34b).

Henderson-Hasselbalch plots (PC34b polycondensate).

Les valeurs de pK_a sont calculées pour des domaines de pH voisins de deux unités et correspondant à la partie linéaire des courbes $pH = f(\log \alpha/1-\alpha)$. La valeur obtenue pour $\alpha = 0,5$ représente « l'acidité moyenne » d'un même type de groupement fonctionnel (fig. 3).

L'ensemble des résultats concernant l'acidité des polycondensats est regroupé dans le tableau II. Il est intéressant de remarquer que les valeurs de K_a et de n obtenues sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature pour les substances humiques (par exemple : CHOPPIN et KULLBERG, 1978 ; TAKAMATSU et YOSHIDA, 1978 ; BIZRI et al., 1984).

Tableau II : Acidités des polycondensats PC34

Acidic properties of PC34 polycondensates.

| Poly-condensats | Acidité forte AF éq.l-1 | Acidité faible groupements COOH | | | Acidité très faible groupements OH | | |
|-----------------|----------------------------|---------------------------------|-----------|-------|------------------------------------|-----------|-------|
| | | C_A (éq.l-1) | pK_{a1} | n_1 | C_B (éq.l-1) | pK_{a2} | n_2 |
| PC 34a | $3,85 \cdot 10^{-4}$ | $1,30 \cdot 10^{-3}$ | 4,43 | 1,05 | $1,63 \cdot 10^{-3}$ | 8,73 | 1,3 |
| PC 34b | $1,20 \cdot 10^{-3}$ | $9,64 \cdot 10^{-4}$ | 4,35 | 1,4 | $9,07 \cdot 10^{-4}$ | 8,80 | 2,1 |

L'acide 3,4-DHB possède deux groupements phénoliques d'acidités très différentes ; l'un en position 4 d'acidité faible ($pK_a = 8,63$), l'autre d'acidité très faible en position 3 ($pK_a = 12,5$) (APLINCOURT et al., 1987). Les polycondensats étant obtenus par condensation de l'acide 3,4-DHB, on peut donc également envisager l'existence, dans ces macromolécules, de deux types de groupements phénoliques : les groupes phénoliques notés B pour lesquels les valeurs moyennes des pK_a , proches de 8,7-8,8, ont été précédemment déterminées (tableau II), et des groupements phénoliques d'acidité très faible, notés par la suite C, de pK_a supérieur à 12. L'étude des polycondensats ayant été réalisée pour des valeurs de pH inférieures à 11, la constante d'acidité des groupements phénoliques C n'a pas été déterminée.

III. ETUDE DES SYSTEMES CUIVRE (II) - POLYCONDENSATS

En présence de cation métallique, les courbes de neutralisation obtenues présentent, par rapport à celle du ligand seul, un abaissement de pH attribué à la formation de complexes (exemple fig. 4).

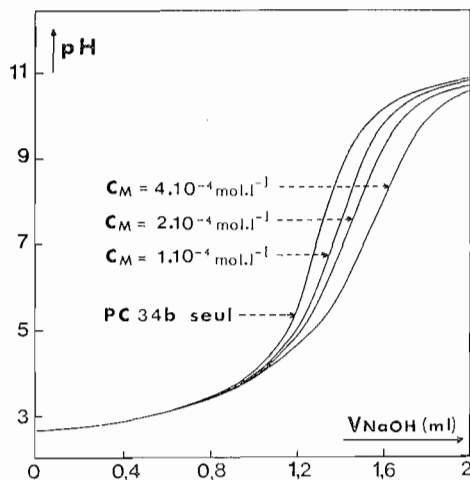


Figure 4 :

Courbes de neutralisation du système PC34b — Cuivre (II).

Neutralisation curves for the PC34b — Copper(II) system.

A) Nature des sites complexants

Les phénomènes de complexation des macromolécules peuvent être décrits en considérant la molécule comme le groupe central sur lequel sont fixés plusieurs cations métalliques ou en considérant, comme c'est le cas ici, la fixation du métal sur chaque type de site complexant de la molécule.

De nombreux auteurs (TAKAMATSU et YOSHIDA, 1978 ; STEVENSON, 1982 ; BIZRI et al., 1984, 1985 ; LAMY et al., 1987) envisagent la fixation du métal de façon globale en étudiant des équilibres de type $MA_n + A^- \rightleftharpoons MA_{n+1}$ où A^- représente un site déprotoné, monodenté et indifférencié. Dans ce travail, nous avons essayé de préciser la nature des sites intervenant dans la complexation en nous fondant sur les résultats obtenus avec les molécules monomères (APLINCOURT et al., 1986, 1987).

L'acide 3,4-DHB forme en milieu acide des complexes de type catéchol avec le cuivre(II). Une complexation analogue faisant intervenir les sites phénoliques B et C, et conduisant à l'espèce CuBC, peut aussi être envisagée avec les polycondensats PC34. Afin de vérifier la validité des résultats obtenus dans cette hypothèse, les concentrations en cuivre libre ont été ensuite recalculées (fig. 5). Les valeurs obtenues étant supérieures aux concentrations mesurées à l'aide de l'électrode sélective, il semble donc que le complexe CuBC ne soit pas la seule espèce formée en solution. Lors de leurs travaux sur les acides fulviques, SCHNITZER et KHAN (1972) ont mis en évidence, en bloquant successivement les différentes fonctions de la molécule, une complexation par l'intermédiaire des groupements carboxyliques. De même, avec les polycondensats PC34, on peut envisager, en plus de l'espèce CuBC, la formation de complexes de type CuA+ faisant intervenir les groupements carboxyliques. Sur la figure 5, il apparaît clairement que la concentration de l'espèce CuA+ correspond à la différence entre la concentration en cuivre libre calculée précédemment en supposant uniquement la formation de l'espèce CuBC et la concentration mesurée à l'aide de l'électrode sélective.

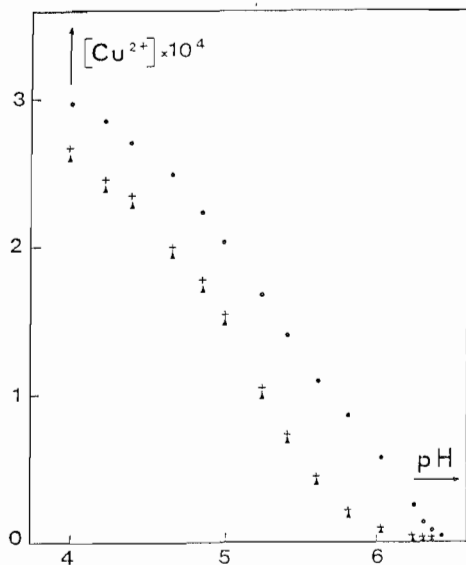


Figure 5 :

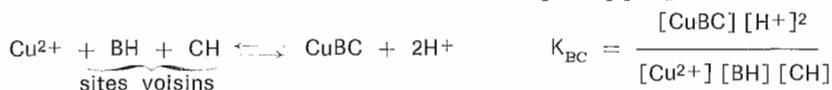
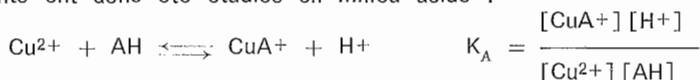
Système PC34a - Cuivre (II).
 (●) $[Cu^{2+}]_{CuBC}$ concentration calculée en cuivre libre (espèce CuBC seule)
 (+) concentration expérimentale en cuivre libre ; (▲) $[Cu^{2+}]_{CuBC} - [CuA^+]$

PC34a — Copper(II) system.
 (●) $[Cu^{2+}]_{CuBC}$ free copper calculated concentration (Cu-BC species only).
 (+) free copper experimental concentration ; (▲) $[Cu^{2+}]_{CuBC} - [CuA^+]$

Nous avons alors admis qu'une complexation conduisant à la formation des espèces CuA+ et CuBC représentait de façon satisfaisante les interactions cuivre(II) - polycondensats en solution.

B) Détermination des constantes d'équilibre

Le tracé des courbes $[Cu^{2+}]/C_M = f(pH)$ (fig. 6) montre que le cuivre est presque totalement complexé au-delà de $pH = 6,5$. Les deux équilibres de complexation suivants ont donc été étudiés en milieu acide :



AH, BH et CH représentent respectivement un site carboxylique non dissocié, un site phénolique non dissocié d'acidité faible et un site phénolique non dissocié d'acidité très faible ($pK_a > 12$).

Les équations de conservation des différents groupements fonctionnels et de neutralité électrique de la solution conduisent à la relation :

$$[AH] = \frac{C_A - 2C_M + 2[Cu^{2+}] - X - [AF^-]}{1 + (K_{a1} / [H^+])^{1/n1}}$$

où $[Cu^{2+}]$ est la concentration en cuivre libre mesurée à l'aide de l'électrode sélective, la signification des autres grandeurs ayant déjà été donnée.

La concentration AH étant connue, il est alors possible de calculer $[A^-] = [AH](K_{a1} / [H^+])^{1/n1}$, puis $[BH] = [CH] = C_B - ([AH] - C_A - X) / 2$ et enfin les concentrations des espèces complexes CuA^+ et $CuBC$. (Une complexation de type catéchol fait intervenir autant de sites phénoliques B que de sites phénoliques C, ce qui entraîne l'égalité $[BH] = [CH]$).

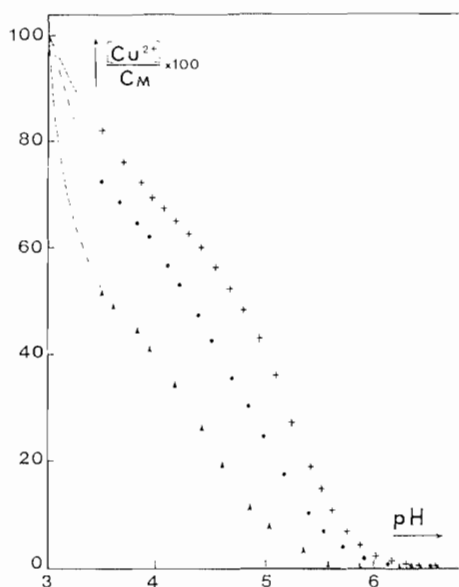


Figure 6 :

Système PC34a — Cuivre (II) — Variation du pourcentage de cuivre libre en fonction du pH.

(+) $C_M = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (●) $C_M = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (▲) $C_M = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

PC34a — Copper(II) system — Variation of the free copper percentage according to the pH.

(+) $C_M = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (●) $C_M = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
 (▲) $C_M = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Pour chaque valeur de pH et de potentiel mesurée, le calcul de ces différentes concentrations permet ensuite d'en déduire les constantes d'équilibres K_A et K_{BC} .

(tableau III). Ces constantes sont déterminées dans un domaine de pH compris entre 3,5 et 6 environ. Ces limites sont imposées d'une part par l'électrode sélective (en dessous de pH 3,5, il y a interférence des ions H⁺), d'autre part par la nécessité de connaître la constante d'acidité K_{A1}; or, celle-ci ne peut être connue que dans le domaine de pH correspondant à la partie linéaire des courbes pH = f(log α/1-α) (vide supra). De plus, la superposition des courbes de neutralisation en début de titrage indique que la complexation est négligeable en dessous de pH = 3,5 avec le polycondensat PC 34b (fig. 4) ou en dessous de pH = 3 avec le polycondensat PC 34a.

Tableau III : Systèmes polycondensats PC34 - Cuivre (II). Variation des constantes d'équilibre en fonction du pH et de la concentration analytique en cuivre

C_M

Polycondensates PC34 - Copper(II) systems. Variation of the equilibrium constants as a function of the pH and of the copper analytical concentration C_M.

| Système | pH | log K _A | | | log K _{BC} | | |
|----------------|-----|---------------------------------------|--------------------|------------------|---------------------------------------|--------------------|------------------|
| | | C _M (mol.l ⁻¹) | | | C _M (mol.l ⁻¹) | | |
| | | 4.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁴ | 4.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁴ |
| PC34a - Cu(II) | 3,7 | — 1,5 | — 1,2 | — 1,2 | — 2,7 | — 2,7 | — 2,5 |
| | 4,5 | — 1,8 | — 1,2 | — 1,1 | — 3,6 | — 3,6 | — 2,9 |
| | 5,1 | — 1,8 | — 1,3 | — 1,0 | — 4,3 | — 4,1 | — 3,2 |
| | 5,5 | — 1,6 | — 1,1 | — 0,8 | — 4,6 | — 4,3 | — 3,5 |
| PC34b - Cu(II) | 4,2 | — 1,0 | — 0,6 | — 0,1 | — 3,0 | — 3,0 | — 2,7 |
| | 4,5 | — 1,1 | — 0,6 | — 0,1 | — 3,2 | — 2,9 | — 2,8 |
| | 5,1 | — 1,1 | — 0,5 | — 0,1 | — 3,7 | — 3,3 | — 2,9 |
| | 5,7 | — 1,0 | — 0,4 | — 0,1 | — 4,1 | — 3,5 | — 3,1 |

IV. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

A pH constant, les valeurs des constantes d'équilibre obtenues indiquent que la stabilité des complexes augmente lorsque la concentration analytique en cuivre diminue. Cette variation peut s'expliquer en supposant que les cations Cu²⁺ se fixent préférentiellement sur les sites les plus accessibles de la molécule. Ensuite, au fur et à mesure que la concentration en cation métallique augmente, les sites de pouvoir complexant de plus en plus faible vont intervenir dans le phénomène de complexation. Dans les sols, les métaux oligo-éléments se trouvent généralement à l'état de trace. En admettant que l'on puisse extrapoler ces résultats aux solutions naturelles, il est alors permis d'envisager une complexation importante des cations métalliques dans les sols.

Le pH est également un des facteurs ayant une grande influence sur la stabilité des complexes formés avec les substances humiques. De nombreux auteurs (SCHNITZER et HANSEN, 1970 ; BUFFLE, 1980 ; STEVENSON, 1982) ont observé une augmentation des constantes de stabilité avec le pH. Ce résultat n'est pas en contradiction avec les valeurs des constantes d'équilibre déterminées dans ce travail. En effet, la comparaison de ces constantes d'équilibre avec les valeurs des constantes de stabilité relevées dans la littérature nécessite au préalable de transformer les constantes d'équilibre en constantes de stabilité, en tenant compte des constantes d'acidité des groupements fonctionnels mis en jeu. On constate alors également une augmentation de la stabilité avec le pH. L'une des hypothèses généralement admises pour expli-

quer cette variation est un changement de structure de la macromolécule qui passerait d'une configuration « agrégat » à une forme plus étirée (STEVENSON, 1982). Lorsque le pH augmente, les groupements fonctionnels acides s'ionisent, il en résulte une répulsion électrostatique entre ces groupements provoquant l'étirement de la molécule. Les sites complexants deviennent donc plus accessibles et les complexes formés sont plus stables.

Le tracé du pourcentage de cuivre libre en fonction du pH (fig. 6) indique que la presque totalité du métal est complexée à $\text{pH} = 6,5$. On peut donc également supposer que dans les sols basiques (par exemple, Rendzine de Champagne où le pH est voisin de 8), la formation de complexes stables avec les substances humiques peut empêcher ou inhiber partiellement la formation d'hydroxydes ou de sels métalliques insolubles, rendant peut-être ainsi le métal plus disponible vis-à-vis de la plante.

L'étude des interactions des cations métalliques avec la matière organique des sols est très délicate. Elle nécessite en effet de prendre en compte la diversité des sites complexants et des facteurs influençant le phénomène de complexation (pH, concentrations des cations métalliques, force ionique du milieu notamment). Il est également probable que la fixation des cations métalliques sur certains sites modifie le pouvoir complexant des sites non liés. En conclusion, l'utilisation de modèles simulant le plus étroitement possible les composés naturels est intéressante car elle permet une approche quantitative du phénomène de complexation en fonction du pH et de la concentration en métal du milieu étudié.

Reçu pour publication : décembre 1987
 Accepté pour publication : juin 1988

REMERCIEMENTS

Cette recherche a été réalisée dans le cadre de l'A.T.P. « Matière organique dans les sols » du P.I.R.E.N. (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement). Nous remercions le CNRS et la Région Champagne-Ardenne pour l'aide financière accordée à ce travail. Nous remercions également F. ANDREUX et J.-M. PORTAL, du Centre de pédologie biologique du CNRS de Nancy, pour l'obtention des polycondensats.

COPPER (II) COMPLEXES WITH SYNTHETIC MODEL MOLECULES AND IMPLICATIONS FOR THE INTERACTION OF COPPER WITH SOIL ORGANIC MATTER

Humic and fulvic acids play a significant role in the migration, the accumulation and the solubilization of metal cations in soils. The complexing ability of the humic substances is mainly due to their oxygen - containing functional groups such as COOH and phenolic OH. Because of the complexity of the structure of humic acids we had previously worked with simple model molecules, the dihydroxybenzoic acids (DHB). These ligands contain complexing sites similar to the natural humic molecules. In the present paper, we study the complexation of copper (II) with synthetic models of humic acids prepared by oxidative polycondensation of 3,4-DHB acid (table I).

There are two major difficulties in determining the equilibrium constants of metal-polycondensate complexes, the one related to determining concentrations of polycondensates as complexants and the other related to procedures of measurements of the equilibrium constants.

Potentiometric (glass electrode and ion-selective electrode) measurements were carried out at 25°C and 1 mol.l⁻¹ ionic strength (NaClO₄) under a dynamic nitrogen atmosphere in order to avoid oxidation of the ligands. Small samples (10 mg) of polycondensates were dissolved at first in basic medium (about pH 9). The pH of the aqueous solution was subsequently adjusted to about 3 by adding 0.1 mol.l⁻¹ HClO₄ and the solution of polycondensates was finally diluted to 35 ml. Titration was made by adding 0.1 mol.l⁻¹ NaOH (fig. 1). The polycondensates-copper (II) systems were studied for metal concentrations ranging from 10⁻⁴ to 4 × 10⁻⁴ mol.l⁻¹.

The total titrable acidity of the polycondensate solutions was resolved into a strong acidity, a weak acidity (due to carboxylic groups) and a very weak acidity (due to phenolic groups) by applying the McCallum-Midgley method in combination with Gran plots (fig. 2). The extended Henderson-Hasselbalch equation was used to obtain pK_a values (fig. 3). These values were found to be in the range of 4.35 to 4.43 for the weakly acidic COOH groups and in the range of 8.73 to 8.80 for the very weakly acidic OH groups (table II).

The determination of the equilibrium constants of copper(II) - polycondensate complexes in the acidic range ($pH = 3.5-6$) was based on the simultaneous measurement of the pH (fig. 4) and the free copper(II) ion concentration (fig. 5, 6). The results obtained suggest that the binding structures between copper(II) cations and polycondensates appear to be mainly through two phenolic oxygen atoms (catechol mode of complexation) and through one oxygen from carboxyl groups. The calculated constants show that the stability of the complexes increases with increasing pH and also with decreasing metal ion concentration at constant pH (table III). The fact that the stability increases with increasing pH may be attributed to conformational changes in the macromolecules. At constant pH, the variation of the equilibrium constants with decreasing metal concentration was attributed to preferential binding of the cation to functional groups having the strongest binding capacities.

BIBLIOGRAPHIE

- APLINCOURT M., BEE-DEBRAS A., GERARD C. et HUGEL R.P., 1986. — Modelling of the interactions of metal cations with soil organic matter. Part 1 : Thermodynamic stability of copper (II) complexes with dihydroxybenzoic acids. J. Chem. Research (S) 134 ; (M) 1253-1273.
- APLINCOURT M., BEE A., GERARD C., HUGEL R.P. et PRUDHOMME J.-C., 1987. — Modelling of the interactions of metal cations with soil organic matter. Part 3 : Thermodynamic stability of copper(II) and iron(III) complexes with 3,4-dihydroxybenzoic acid. J. Chem. Research (S) 398 ; (B) 3214-3241.
- BIZRI Y., CROMER M., SCHARFF J.-P., GUILLET B. et ROUILLER J., 1984. — Constantes de stabilité de complexes organo-minéraux. Interactions des ions plombés avec les composés organiques hydrosolubles des eaux gravitaires de podzol. Geochim. et Cosmochim. Acta, 48, 227-234.
- BIZRI Y., CROMER M., LAMY I. et SCHARFF J.-P., 1985. — Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles (acide caféique et tiron) et naturels (substances humiques). Anlausis, 13, 128-133.
- BUFFLE J., 1980. — A critical comparison of studies of complex formation between copper(II) and fulvic substances of natural waters. Analyt. Chim. Acta, 118, 29-44.
- CHOPPIN G.R. et KULLBERG L., 1978. — Protonation thermodynamics of humic acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 651-654.
- CHRISTMAN R.F. et GJESSING E.T., Eds, 1983. — Aquatic and Terrestrial Humic Materials. Ann. Arbor Science, Michigan, 538 p.
- GERARD C., NJOMGANG R., PIERRARD J.-C., RIMBAULT J. et HUGEL R.P., 1987. — Modelling of the interactions of metal cations with soil organic matter. Part 2 : Thermodynamic stability of iron(III) and manganese(II) complexes with three dihydroxybenzoic acids. J. Chem. Research (S) 294 ; (M) 2516-2535.
- GRAN G., 1952. — Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Analyst, 77, 661-671.
- KATCHALSKY A. et SPITNIK P., 1947. — Potentiometric titrations of polymethacrylic acid. J. Polymer Sci., 2, 432-446.
- LAMY I., CROMER M., SCHARFF J.-P., 1987. — The Science of the total Environment, 62, 271-274.

- McCALLUM C. et MIDGLEY D., 1975. — Linear titration plots for the potentiometric determination of mixtures of strong and weak acids. *Analyt. Chim. Acta*, 78, 171-181.
- SCHNITZER M. et HANSEN E.H., 1970. — An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. *Soil Science*, 109, 333-340.
- SCHNITZER M. et KHAN S.U., 1972. — Humic substances in the Environment. Marcel Dekker, Inc., New York, 327 p.
- SIGEL H., Ed., 1984. — Metal ions in biological systems, vol. 18 : Circulation of metals in the Environment. Marcel Dekker, Inc., New York, 397 p.
- STEVENSON F.J., 1982. — Humus Chemistry. John Wiley and Sons, Inc., New York, 443 p.
- TAKAMATSU T. et YOSHIDA T., 1978. — Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Science*, 125, 377-386.
- TAN K.H., 1982. — Principles of soil chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, 267 p.