N° D'ORDRE
60

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Louis DELSAL
Assistant à l'Institut Pasteur de Lille.

1re THÈSE : ÉTUDE POLARIMÉTRIQUE ET ÉLECTROMÈTRIQUE DE COMPLEXES MÉTALLO-TARTRIQUES ET MÉTALLO-MALIQUES.

2e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Avril 1938 devant la Commission d'Examen

MM. H. PARISELLE, *Président.*
M. CAU
E. DECARRIÈRE } *Examinateurs.*
J. WIEMANN

PARIS-LILLE
IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT

1938

N° D'ORDRE
60

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Louis DELSAL
Assistant à l'Institut Pasteur de Lille.

1re THÈSE : ÉTUDE POLARIMÉTRIQUE ET ÉLECTROMÉTRIQUE DE COMPLEXES MÉTALLO-TARTRIQUES ET MÉTALLO-MALIQUES.

2e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Avril 1938 devant la Commission d'Examen

MM. H. PARISELLE, *Président.*
M. CAU
E. DECARRIÈRE } *Examinateurs.*
J. WIEMANN

PARIS-LILLE
IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT

1938

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	MAIGE, Professeur de Botanique générale et appliquée.	
Assesseur	PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie.	
Professeurs honoraires.	HALLEZ, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAUTHENIER, BÉGHIN, CHAZY, PARISELLE, FLEURY, SWYNGEDAUW, MALAQUIN, JOUNIAUX.	
Maître de Conférences honoraire . . .	QUINET.	
Professeurs	GAMBIER. . . .	Calcul différentiel et intégral.
	BERTRAND . . .	Paléobotanique.
	LERICHE . . .	Géologie générale et Géographie physique.
	DEHORNE . . .	Zoologie générale et appliquée.
	CHAUDRON . . .	Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.
	KAMPÉ DE FÉRIET	Mécanique des fluides.
	CHAPELON . . .	Analyse supérieure et Calcul des Probabilités.
	GALLISSOT . . .	Mathématiques appliquées et Astronomie.
	CAU	Physique générale.
	LAMBREY . . .	Radiotélégraphie.
	MAZET	Mécanique rationnelle et Mécanique expérimentale.
	DOLLÉ	Hydrogéologie.
	DUPARQUE . . .	Pétrographie des Roches Combustibles.
	ROUELLE . . .	Physique et Électricité industrielles.
	LEFEBVRE . . .	Chimie appliquée et Chimie de la Houille.
	HOCQUETTE. . .	Biologie végétale et agricole.
Professeur sans chaire.	FRANÇOIS . . .	Chimie générale.
Maîtres de Conférences.	DECARRIÈRE . .	Chimie générale.
	MARTINOT-LAGARDE.	Mécanique des fluides.
	ESCLANGON. . .	Physique.
	HEIM DE BALSAC .	Zoologie.
	HOCHARD . . .	Physique.
Chargés de Cours . .	DUTERTRE . . .	Géologie générale et Géographie physique.
	WIEMANN . . .	Chimie générale.
Chef du Secrétariat .	Melle BLANCARD DE LÉRY.	
Secrétaire honoraire .	M. LEBRUN.	

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MON MAITRE

Monsieur le Recteur H. PARISELLE

A Monsieur le Docteur L. MARMIER

Directeur de l'Institut Pasteur de Lille

Témoignage profondément
respectueux et reconnaissant.

ERRATUM

Pages			
25	lignes 2 et 27	*au lieu de* Glo	*lire* GlO.
31	2e tableau, 2e ligne	*au lieu de* 3,36	*lire* 3,26.
36	formules au bas de la page	*au lieu de* $C_4H_2O_6Na_2$	*lire* $C_4H_2O_6Na_4$.
38	avant dernière ligne	*au lieu de* Tcu, $3H_2O$	*lire* TCu, $3H_2O$.
52	2e tableau, 3e ligne	*au lieu de* 16°70	*lire* 14°70.
53	7e ligne	*au lieu de* 0°84	*lire* 0°94.
57	1er tableau, 2e ligne	*au lieu de* O_4Cu	*lire* SO_4Cu.
73	équation au bas de la page ajouter coefficient 2 au 1er membre.		
74	20e ligne	*au lieu de* $H_8O_{12}NiK_2$	*lire* $C_8H_8O_{12}NiK_2$.
87	1er tableau, 2e ligne	*au lieu de* — 1°13	*lire* — 0°13.
105 et 112		*au lieu de* $(TH)_3AL$ et $\frac{AL}{5}$	*lire* $(TH)_3Al$ et $\frac{Al}{5}$.
111	5e ligne du tableau	*au lieu de* + 38°44	*lire* + 39°44.
133	1er tableau, 4e ligne	*au lieu de* 5°40	*lire* 4°40.
142	1re et 3e lignes à partir du bas de la page, *au lieu de* dissimilé *lire* dissimulé.		
147-148		*au lieu de* BOUGAULT	*lire* BOUGAULT.
159	*au lieu de* $(C_4H_3O_6)_4$ $Bi_2K_3Na_2$	*lire* $(C_4H_3O_6)_4Bi_2K_3Na_3$.	
161	4e ligne après le tableau	*au lieu de* 15 cm³	*lire* 13 cm³.
175	4e ligne du tableau	*au lieu de* 0°26	*lire* — 0°26.
179	2e ligne du tableau	*au lieu de* 9°30	*lire* 9°50.
179	4e ligne du tableau pour NH_4OH = 4 *au lieu de* 11°63 *lire* 16°63.		
180	3e ligne à partir du bas	*au lieu de* 13 cm³	*lire* 12 cm³.
189	2e tableau, 4e ligne	*au lieu de* 2°95	*lire* 2°75.
204	1er tableau, 3e ligne	*au lieu de* 1,15	*lire* 1,50.

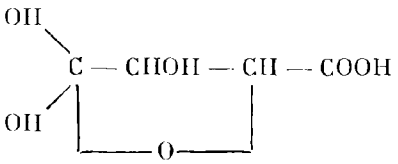
ÉTUDE
POLARIMÉTRIQUE ET ÉLECTROMÉTRIQUE
DE COMPLEXES
MÉTALLO-TARTRIQUES
ET MÉTALLO-MALIQUES

INTRODUCTION
ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Depuis la découverte, en 1832, du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique par Biot (4) de nombreux auteurs ont cherché à expliquer la variation de son pouvoir rotatoire en fonction de la concentration et de la température.

Maintes théories physiques et chimiques ont été discutées. Biot (5) avait pensé à l'existence d'une combinaison entre l'acide et l'eau, mais, les variations subsistant avec l'alcool, cette hypothèse doit être abandonnée.

Dès 1858, Arndtsen (2) explique les propriétés rotatoires de l'acide tartrique par l'existence de deux formes actives de pouvoir rotatoire et de dispersion rotatoire différentes. Armstrong et Walker (1) admettent une forme active droite et une forme gauche qui serait la forme lactonique.



Bruhat (8) suppose que la forme gauche est un polymère de l'acide tartrique :

$$TH_2 \text{ normal } [\alpha]_D = + \ 14^{\circ}98$$
$$\text{polymère } \ [\alpha]_D = - \ 115^{\circ}3.$$

De Malleman (13) admet une déshydratation portant sur deux molécules d'acide tartrique. Le composé lévogyre ou « acide isotartrique » serait un éther interne.

Lucas (18) propose l'hypothèse de trois formes moléculaires se trouvant en équilibre dans les divers solvants. Les facteurs d'équilibre (concentration, température) interviennent pour modifier les probabilités d'existence des trois formes.

Lowry (17) envisage une cyclisation à l'aide d'hydrogène bivalent.

Devant ces difficultés d'interprétation chimique on tend de plus en plus à expliquer la variation de pouvoir rotatoire en admettant le principe de la liaison mobile [Darmois (12)], d'après lequel les deux tétraèdres qui correspondent aux atomes asymétriques peuvent tourner librement autour de la droite qui les joint. Cette hypothèse permet de concevoir que, pour certaines positions variant avec la concentration et la température, les actions mutuelles des molécules changent, entraînant une modification de pouvoir rotatoire.

Le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique varie également par l'addition de substances inactives. C'est ainsi que les chlorures ou nitrates des métaux alcalins et alcalino-terreux provoquent un « effet de sel » qui croît dans l'ordre K, Li, NH_4, Na passe par un maximum pour Ca puis décroît dans l'ordre Sr, Ba.

Les chlorures ont d'ailleurs une influence plus grande que les nitrates, — le sulfate de sodium agit très peu, alors que le chlorure et l'azotate de sodium ont une action très nette. Le chlorure de calcium abaisse considérablement le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique ; les pouvoirs rotatoires obtenus sont lévogyres et la dispersion est normale. Si l'on trace les droites de Darmois relatives à tous ces mélanges, elles sont concourantes et le point caractéristique coïncide avec celui correspondant aux dilutions d'acide tartrique dans l'eau. On en conclut qu'il existe dans ces diverses solutions deux corps actifs, l'un droit, l'autre gauche, et de dispersion différente. Ces corps existent en proportions variables suivant la concentration, la température, la nature du solvant ; ils sont identiques aux deux formes actives, de signes contraires, imaginées par Arndtsen pour l'explication des propriétés rotatoires de l'acide tartrique pur.

L'addition, aux solutions aqueuses d'acide tartrique droit, de certains sels métalliques dérivant en général d'acides faibles (acide borique, antimonique, arsénique, molybdique, tungstique) augmentent au contraire le pouvoir rotatoire de ces solutions d'une façon considérable [Biot (7), Gernez (14)]. Il ne faut plus voir ici « un effet de sel » modifiant l'équilibre entre les ions existant dans la solution. Cette exaltation du pouvoir rotatoire doit être interprétée par la formation de véritables complexes organo-métalliques ayant un pouvoir rotatoire et surtout une dispersion rotatoire spécifique. C'est dans le sens de cette recherche de complexes métallo-organiques que nous avons orienté notre travail.

Dans le but de donner quelques renseignements sur la façon dont

le métal est rattaché à l'ion tartrique nous avons étudié parallèlement les complexes métallo-maliques. L'acide malique, présentant les mêmes anomalies que l'acide tartrique, il est logique de penser que la suppression d'une fonction alcool rompant la symétrie de l'ion malique a une influence sur la formation des complexes-maliques et que certains complexes analogues à ceux des complexes métallo-tartriques ne pourront plus se former avec l'acide malique.

L'idée directrice de ce travail ayant été posée, indiquons les méthodes expérimentales que nous avons employées :

Étude polarimétrique.

La polarimétrie est le procédé d'investigation le plus rapide et le plus précis pour rechercher la constitution des composés définis qui peuvent se former par réaction de deux corps en solution lorsque l'un au moins de ces corps est actif. Biot (6) pratiqua le premier de telles mesures. Depuis de nombreux physico-chimistes sous l'impulsion de MM. Darmois (9) et Pariselle (19) ont employé ce procédé d'étude.

Deux méthodes peuvent être appliquées dans ce but :

a) *Méthode de neutralisation.*

On étudie la variation du pouvoir rotatoire d'un mélange, en proportions déterminées, du corps actif et d'un sel du métal, en fonction de la quantité d'alcali ajoutée. Cet alcali libère l'hydroxyde métallique qui se combine au corps actif, l'excès d'alcali salifie une ou plusieurs fonctions hydroxylées du complexe acide formé créant ainsi de nouveaux complexes alcalins. La courbe $f(\alpha, x)$ où x représente la quantité de base ajoutée, met en évidence par ses points singuliers les divers complexes acides et alcalins formés. En faisant varier les proportions de corps actif et de sel du métal on peut déduire du déplacement des points singuliers la composition des complexes. Dans certains cas les points singuliers ne correspondent pas à la composition du complexe, mais à sa démolition à partir d'un pH déterminé. Nous verrons dans le cours de ce travail des exemples de complexes ayant un pH de stabilité maximum. Souvent le complexe qui se forme aisément en solution concentrée ne se forme plus en solution diluée, il y a donc lieu d'examiner l'influence de la concentration et de la température.

b) *Méthode des variations continues de* Job (15).

On peut déterminer les proportions suivant lesquelles le corps actif et le métal interviennent dans la formation des complexes en préparant divers mélanges de même volume au moyen de solutions équimoléculaires du corps actif et du sel du métal. Job (15) a en effet démontré que « la condition nécessaire et suffisante pour que la composition maximum ne varie pas, si l'on change les concentrations des deux solutions simples, est que ces deux solutions soient équimoléculaires. Dans ce cas et dans ce cas seulement la composition maximum correspond à la proportion de deux constituants qui réagissent pour former le complexe ». Si les solutions ne sont pas équimoléculaires, la composition maximum dépend à la fois des concentrations des deux solutions et de la constante d'équilibre K de la loi d'action de masse appliquée à la réaction de formation du complexe.

En traçant le diagramme donnant le pouvoir rotatoire des divers mélanges en fonction de leur composition, trois cas peuvent se présenter.

Si le diagramme est une droite, c'est qu'il n'y a aucune action entre les deux corps utilisés. S'il se forme au contraire un composé défini par réaction totale, on a deux droites formant un angle, la composition du complexe étant déterminée par l'abscisse du sommet de l'angle. Si la réaction est équilibrée on a une courbe et le composé formé correspond au maximum d'écart que présente cette courbe avec la « droite théorique » qui serait obtenue s'il n'y avait pas eu de combinaison.

Appareil employé.

Le polarimètre utilisé pour les mesures de pouvoir rotatoire est un polarimètre Jobin et Yvon avec monochromateur Bruhat. Le vernier de 16 cm. de diamètre donne le 1/100e de degré en lecture directe. Les mesures ont été effectuées pour les trois radiations du mercure (lampe à mercure Gallois en quartz) isolées au monochromateur de Bruhat.

raie jaune (J) moyen : 5780 Å
raie verte (V) : 5461 Å
raie indigo (I) : 4358 Å.

L'utilisation de ces trois raies permet d'effectuer des mesures de

dispersion rotatoire. M. Darmois (9) a montré en effet que le rapport de dispersion est beaucoup plus caractéristique de l'espèce chimique que le pouvoir rotatoire. Dans le cas d'un mélange de deux corps actifs, la dispersion rotatoire est fonction du titre du mélange. M. Darmois (9) a démontré que la loi des mélanges de Biot pouvait se mettre alors sous une forme géométrique remarquable : lorsqu'on fait un mélange en proportion variable de deux corps actifs, une courbe de dispersion relative à un mélange quelconque divise les ordonnées comprises entre les courbes correspondant à deux mélanges donnés dans un rapport constant ; il en résulte que les droites qui, pour chaque courbe de dispersion, joignent les points correspondants à deux longueurs d'onde données, sont concourantes. On donne le nom de *diagramme de* Darmois ou *droites de* Darmois à cette représentation géométrique. Le point de concours de ces droites est appelé *point caractéristique* des mélanges des deux corps actifs.

Inversement, il est possible étant donné un faisceau de droites concourantes de conclure à la présence dans les solutions de deux corps optiquement actifs et de deux seulement.

En résumé la formule du complexe peut être déduite de l'étude des mélanges équimoléculaires. L'étude des mélanges non équimoléculaires permet de déterminer la constante K et par conséquent de mesurer la stabilité du complexe.

Nous n'avons pas effectué de mesures avec des solutions non équimoléculaires, les courbes polarimétriques et électrométriques de neutralisation nous fournissant tous les renseignements sur la stabilité des complexes.

Le lecteur trouvera tous les renseignements sur la théorie générale et les applications de la polarimétrie qui n'ont pas été abordées, dans le *Traité de polarimétrie* de Bruhat, le *Traité de chimie organique* de Grignard (21), le traité Anglais « *Optical rotatory power* » par T. Martin Lowry et le Fascicule XXXII du Mémorial des Sciences Physiques « *Polarimétrie et Chimie* », par H. Pariselle.

De nombreux auteurs notamment Vles et Vellinger (22) pour l'acide tartrique, M. Darmois (11) pour le dimolybdomalate d'ammonium, Mlle Liquier (16) pour la nicotine, la quinine, l'asparagine ont étudié les variations du pouvoir rotatoire des solutions en fonction du pH. Nous avons le plus souvent possible pour les courbes de neutralisation, mesuré le pouvoir rotatoire et le pH. Nous verrons par la suite que les deux courbes ont des points singuliers identiques et permettent de connaître le pH de stabilité maximum du complexe.

Pour la partie théorique de cette question, nous renvoyons le lecteur aux traités classiques notamment à la conférence de M. Darmois (10). Pour les mesures de pH, nous avons utilisé un potentiomètre de précision Elliot Frères (20). L'instrument de zéro était un électromètre capillaire de Lippmann. L'accumulateur de 4 volts utilisé était étalonné au moyen d'une pile étalon Latimer-Clark. Les mesures de pH ont été effectuées avec une électrode à hydrogène associée à une électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium. Le bon fonctionnement de l'appareil était contrôlé au début et à la fin de chaque courbe en mesurant le pH du tampon de Michaelis.

Lorsque l'électrode à hydrogène ne pouvait être utilisée, nous avons employé l'électrode à quinhydrone. On sait depuis les travaux de Billmann (3) que la quinhydrone en solution dans l'eau peut être considérée comme réalisant une concentration en hydrogène constante, analogue à celle que l'on obtient en saturant d'hydrogène la solution.

L'addition de base élevant la température des solutions, nous avons toujours maintenu celle-ci constante au cours de nos mesures.

Cette étude polarimétrique et électrométrique nous a permis de confirmer l'existence de complexes connus et d'en isoler de nouveaux.

Plan :

Nous avons classé notre travail par métal et nous avons étudié successivement l'acide tartrique et l'acide malique.

Première partie : Métaux divalents.

Chapitre premier : famille du magnésium et plomb divalent.

I Glucinium.
II Zinc.
III Cadmium.
IV Plomb.
V Cuivre.

Chapitre deuxième : famille du fer.

I Fer.
II Nickel.

III Cobalt.
IV Manganèse.

DEUXIÈME PARTIE : MÉTAUX TRIVALENTS.

Chapitre premier : famille de l'aluminium.

I Bore.
II Aluminium.
III Fer.
IV Chrome.
V Manganèse.

Chapitre deuxième : Métaux métalloïdes.

I Antimoine.
II Bismuth.
III Arsenic.

TROISIÈME PARTIE : MÉTAUX MÉTALLOIDES HEXAVALENTS.

I Molybdène.
II Tungstène.
III Uranium.

QUATRIÈME PARTIE : ÉTUDE PAR EFFET RAMAN DE LA VARIATION DU POUVOIR ROTATOIRE AU COURS DE LA DILUTION.

REMARQUES :

a) Les solutions du sel du métal titrent, sauf indication contraire au cours du texte, un atome gramme de métal par litre. Les solutions d'acide tartrique et d'acide malique sont moléculaires. Les solutions de soude, potasse ou ammoniaque sont normales.

b) Pour rendre plus aisée la lecture bibliographique, celle-ci est classée par métal.

c) Nous désignons l'acide tartrique par TH_2, l'acide malique par MH_2. Le radical tartrique T^{--} représente $C_4H_4O_6$; le radical malique M^{--} $C_4H_4O_5$. Les notations T'^{---}, T''^{----}, M'^{---} correspondent respectivement à $C_4H_3O_6$, $C_4H_2O_6$ et $C_4H_3O_5$.

BIBLIOGRAPHIE

1. ARMSTRONG et WALKER. *Proc. Roy. soc.*, **88**, 1913, p. 388.
2. ARNDTSEN, *Ann. de chim. et phy.*, **54**, 1858, p. 403.

3. Biilmann, *Annales de chimie*, **15**, 1921, p. 109 ; **16**, 1921, p. 321.
4. Biot, *Mém. Acad. Sciences*, **13**, 1835, p. 168 (lu le 5 novembre 1832).
5. Biot, *Mém. Acad. Sciences*, **15**, 1835, p. 93.
6. Biot, *Mém. Acad. Sciences*, **16**, 1838, p. 229.
7. Biot, *Annales de Chimie et Physique*, 1884, 1850, 1860.
8. Bruhat, *Ann. de Phys.*, **3**, 1915, p. 417.
9. E. Darmois, *Revue générale des Sciences*, **33**, 1922, p. 670 et 710 ; — *Bull. soc. Chim.*, **21**, 1922, p. 542.
10. Darmois, *J. de Physique*, **4**, 1923, p. 461.
11. Darmois, *J. Chimie Physique*, **22**, 1925, p. 556.
12. Darmois, *J. Chimie Physique*, **24**, 1927, p. 347.
13. De Mallemann, *J. de Physique* (6), **4**, 1923, p. 18.
14. Gernez, *C. R.*, **104** à **112**.
15. P. Job, *Annales de Chimie*, **9**, 1928, p. 113.
16. Melle Liquier, *Annales de Physique*, **8**, 1927, p. 121.
17. Lowry et Austin, *Phil. Trans.*, **222** A, 1922, p. 275.
18. Lucas, *C. R.*, **186**, 1928, p. 857.
19. H. Pariselle, *Mémorial des sciences physiques*. Polarimétrie et chimie, 1936.
20. Potentiomètre Elliot Frères. *Bull. soc. int. des Electriciens*, **15**, 1898, p. 257.
21. *Traité de Chimie organique* publié sous la direction de Grignard, librairie Masson, **1**, p. 843 ; **2**, fascicule 1, p. 23.
22. Vles et Vellinger, *C. R.*, **180**, 1925, p. 742 ; — *Bull. Soc. Chim.*, **37**, 1925, p. 841 ; — *Archives de physique biologique*, 1926, p. 31.

PREMIERE PARTIE

MÉTAUX DIVALENTS

CHAPITRE PREMIER

FAMILLE DU MAGNÉSIUM ET PLOMB DIVALENT

I. Complexes glucino-tartriques.

Les premiers résultats sont obtenus par Atterberg (1) qui signale le tartrate :

$$C_4H_4O_6Gl + 3H_2O$$

sous la forme de cristaux presque microscopiques perdant 2 molécules d'eau à 100°.

Quant aux sels alcalins, en mélangeant une partie d'hydroxyde de glucinium avec deux parties de crème de tartre on obtient le dérivé :

$$C_4H_3O_6GlK.$$

A l'ébullition la crème de tartre avec un excès d'hydroxyde de glucinium donnerait d'après l'auteur :

$$C_4H_2O_6Gl(GlOH)K,\ 1/2H_2O$$

Toczynski (10) et plus particulièrement Rosenheim et ses collaborateurs (8) et (9) ont étudié la question aux points de vue polarimétrique et chimique. A une solution aqueuse d'un tartrate acide de sodium, potassium ou ammonium on ajoute à l'ébullition de l'hydroxyde de glucinium à saturation ; la solution filtrée cristallise en donnant un sel de glucinium bien caractérisé.

Le sel de potasse, très facilement soluble, se sépare d'abord du mélange sirupeux en grands prismes brillants. En raison de leur facile solubilité on peut les faire recristalliser plusieurs fois afin d'obtenir un produit pur pour l'analyser.

Les sels de sodium et d'ammonium donnent un précipité microcristallin.

Ces sels ont pour formule :

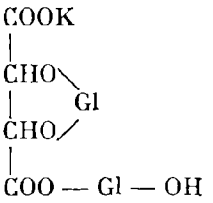
$$KGl_2C_4H_3O_7,\ 3H_2O$$
$$NaGl_2C_4H_3O_7,\ 4{,}5H_2O$$
$$(NH_4)Gl_2C_4H_3O_7,\ 4{,}5H_2O$$

Leur pouvoir rotatoire moléculaire est de l'ordre de :

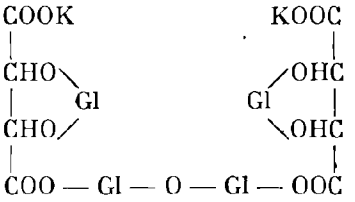
$$[M]_D = +\ 225^o.$$

Ces composés sont très stables, $[M]_D$ croît peu avec la dilution.

Dans ces sels, le glucinium n'est pas dissimulé, il est directement dosable par l'ammoniaque. De plus, les indicateurs usuels indiquent un sel neutre. Rosenheim discute la structure à donner à ce sel : ou une formule simple :



ou une formule double analogue à celle indiquée par Kahlenberg pour le cuivre :



Les auteurs signalent en outre un deuxième groupe de composés alcalins. Ces composés s'obtiennent par l'action d'une solution bouillante de bitartrate (2 à 3 molécules) sur l'hydroxyde de glucinium. Il cristallise d'abord du bitartrate ; le sirop clair restant se solidifie en une masse vitreuse qui desséchée sur l'acide sulfurique donne :

$$K_2O,\ 2GlO,\ 2C_4H_4O_5 + 2H_2O$$

Ce composé correspond au composé cuivrique T'KCu dont Kahlenberg, donne une formule double.

Les sels de potassium et d'ammonium ont pour pouvoir rotatoire moléculaire :

$$[M]_D = + 125^o.$$

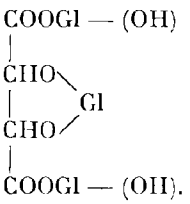
Tartrate de glucinium.

Si on sature complètement une solution bouillante d'acide tartrique par l'hydroxyde de glucinium fraîchement préparé on obtient une masse amorphe de formule :

$$Gl_3C_4H_3O_7,\ 7H_2O.$$

Le pouvoir rotatoire qui est très grand croît ici avec la dilution et il est vraisemblable que le pouvoir rotatoire moléculaire tendrait vers celui du tartrate de glucinium (TGl) décrit par Atterberg.

Rosenheim indique la constitution probable :



Calcagni (2) étudie la conductibilité spécifique de mélanges d'acide tartrique et de glucine.

La courbe des conductibilités présente deux cassures nettes :

une pour : $1TH_2$ et 0,5 Gl ;

une pour : $1TH_2$ et 2 Gl.

Nous avons repris cette question aux points de vue polarimétrique et électrométrique ; mais signalons encore les résultats obtenus par M. Peyches (7) :

La courbe des variations continues de Job : $TH_2 + Gl(OH)_2$ indique un maximum de pouvoir rotatoire pour : $T'Gl_2(OH)$.

Ce complexe est hydrolysé et l'auteur admet :

$$T'Gl_2(OH) \longrightarrow T''Gl^{--} + GlOH^+ + H^+.$$

L'ion $T''Gl$ ayant un pouvoir rotatoire plus grand que celui de $T'Gl_2(OH)$ « Si cette hypothèse est exacte une base doit augmenter la quantité de $T''Gl$ donc exagérer le pouvoir rotatoire » et l'auteur constate en effet que le maximum du pouvoir rotatoire est atteint

avec 1 atome alcalin pour $1T'Gl_2$ (OH). L'auteur n'admet pas l'existence du complexe $T''Gl_3(OH)_2$.

Courbes des variations continues de Job.

a) $TH_2 + (NO_3)_2Gl$: On n'observe aucune action entre ces deux corps et la courbe est rigoureusement une droite.

b) $TH_2 + Gl(OH)_2$:

V = 50 cm³ $t = 14°$

TH_2	10	9	8	7	6	4	3.5	3	2.5
$(NO_3)_2Gl$	0	1	2	3	4	6	6.5	7	7.5
NH_4OH	0	2	4	6	8	12	13	14	15
α_J^{4dm}	+ 1°72	1°85	2°0	2°38	2°92	4°40	4°50	4°60	3°82 ppté après filtration

Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour le rapport :

$$\frac{Gl}{TH_2} = 2.33.$$

c) $TNa_2 + (NO_3)_2Gl$:

V = 50 cm³ $t = 22°$

TNa_2	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$(NO_3)_2Gl$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α_J^{4dm}	+ 4°92	4°75	4°54	4°34	4°08	3°65	3°08	2°36	1°55	0°75	0

Le maximum a lieu pour $1TH_2$ et 1Gl. L'exaltation du pouvoir rotatoire est nette puisque avec 5 cm³ de tartrate neutre de sodium, sans nitrate de glucinium, à la concentration de la courbe, le pouvoir rotatoire n'est que de 2°45 au lieu de 3°65 avec le nitrate de glucinium.

d) $THNa + Gl(OH)_2$:

V = 55 cm³ $t = 19°$

TH_2	20	16	12	10.5	10	9	8	7.5	7
$(NO_3)_2Gl$	0	4	8	9.5	10	11	12	12.5	13
NaOH	20	24	28	29.5	30	31	32	32.5	33
α_J^{4dm}	6°18	6°91	8°20	8°56	8°75	9°39	10°06	10°07	8°
α_V^{4dm}	6°89	7°79	9°33	9°74	10°02	10°75	11°50	11°55	9°15
α_I^{4dm}	10°	12°15	15°75	16°70	17°25	18°50	20°	20°10	16°10
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	1.63	1.75	1.92	1.95	1.97	1.97	1.98	2	2.01

Pour les deux dernières solutions il s'est formé un précipité et

les mesures ont été faites sur les solutions décantées. Le maximum de pouvoir rotatoire est atteint pour :

$$\frac{Gl(OH)_2}{THNa} = 1,6.$$

Avec des solutions plus diluées le rapport a atteint 1,75 ; ensuite on a observé une précipitation de glucine.

e) $TNa_2 + Gl(OH)_2$:

La glucine ne se dissout pas dans le tartrate neutre de sodium.

Courbes polarimétriques de neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de nitrate de glucinium.

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2Gl$ $t = 19°$

NaOH	0	2	4	5	6	6.5	6.6	6.7	6.75	6.8	6.9	14
α_J^{4dm}	+ 0°36	0°72	1°45	1°75	1°98	2°15	2°19	2°20	2°11	2°06	2°02	0°90

(2 cm³ TNa_2 à la même concentration $\alpha_J^{4dm} = 0°94$).

Le maximum de la courbe a lieu pour 6 cm³ 7 de soude, après ce maximum il y a précipitation de glucine.

b) $2TH_2 + 1(NO_3)_2Gl$:

4 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2Gl$ $t = 17°$

NaOH	0	6	8	10	10.5	10.75	11	14
α_J^{4dm}	+ 0°72	2°06	2°61	3°04	3°06	2°68	2°39	1°83

(4 cm³ TNa_2 à la même concentration $\alpha_J^{4dm} = 1°92$).

Le maximum de la courbe a lieu pour 10 cm³ 5 de soude.

c) $3TH_2 + 1(NO_3)_2Gl$:

6 cm³ TH_2 V = 50 cm³
$2(NO_3)_2Gl$ $t = 20°$

NaOH	0	4	8	12	14	14.5	14.6	14.7	14.8	14.85
α_J^{4dm}	+ 1°12	1°77	2°70	3°67	4°	4°11	4°15	4°15	4°18	4°20
NaOH	14.9	15	15.5	16	17	18	19	20	21	22
α_J^{4dm}	4°	3°87	3°34	3°02	3°02	3°	2°99	2°95	2°96	2°93

Le maximum a lieu pour 14,85 cm³ de soude. A partir de 16 cm³ de

soude, il y a précipitation de glucine. A 22 cm³ de soude le précipité est redissous.

(6 cm³TNa_2 à la même concentration $\alpha_J^{4dm} = 3^o$).

A partir de 16 cm³ de soude la courbe présente un palier, le corps formé étant le tartrate neutre de sodium.

d) $2TH_2 + 3(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
3 cm³ $(NO_3)_2Gl$ t = 19°

NaOH	0	2	4	6	7.5	8	8.1	8.2	8.3	8.5
α_J^{4dm}	+ 0°37	0°78	1°53	2°19	2°64	2°75	2°77	2°76	2°54	2°11
NaOH	9	9.5	10	12						
α_J^{4dm}	1°20	0°95	0°98	0°95						

Le maximum a lieu pour 8 cm³ 1 de soude. Après ce maximum la glucine précipite. A 9 cm³ 5 de soude on a un palier correspondant au tartrate neutre de sodium.

e) $2TH_2 + 4(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
4 cm³ $(NO_3)_2Gl$ t = 20°

NaOH	0	2	4	6	7.5	8	8.5	9	9.1	9.2
α_J^{4dm}	+ 0°37	0°80	1°57	2°27	2°64	2°74	2°98	3°12	3°16	3°13
NaOH	9.3	9.5	9.6	9.7	9.8	10	11			
α_J^{4dm}	3°10	3°04	2°90	2°75	2°58	1°95	0°92			

Le maximum a lieu pour 9 cm³ 1 de soude. Après ce maximum il y a précipitation de glucine.

f) $2TH_2 + 5(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
5 cm³ $(NO_3)_2Gl$ t = 18°

NaOH	0	4	8	8.5	9	9.5	10	10.5	10.75	11
α_J^{4dm}	+ 0°37	1°60	2°70	2°82	2°90	3°15	3°28	3°40	3°38	3°16
NaOH	11.5	12.5	13							
α_J^{4dm}	2°50	0°98	0°95							

Après 10 cm³ de soude, il y a précipitation de glucine.

Le maximum a lieu à 10 cm³, 5 de soude.

COURBES ÉLECTROMÉTRIQUES DE NEUTRALISATION PAR LA SOUDE DE MÉLANGES D'ACIDE TARTRIQUE ET DE NITRATE DE GLUCINIUM.

Les mesures ont été faites à l'électrode à hydrogène avec électrode au calomel et solution saturée de chlorure de potassium.

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_2Gl$:

5 cm³ TH_2 $t = 21°$
5 cm³ $(NO_3)_2Gl$

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14	15	16	16.5
pH	1.83	2.36	2.78	3.08	3.35	3.65	4.04	4.68	5.05	5.49	5.95
NaOH	16.75	17	17.5	18	19	19.5	20	21	22		
pH	7.40	8.69	9.11	9.29	11.17	11.86	12.12	12.43	12.58		

La courbe présente un palier vertical pour 16,75 cm³ de soude.

La courbe polarimétrique donnait également un maximum pour 16,75 cm³ de soude.

b) $3TH_2 + 1(NO_3)_2Gl$:

15 cm³ TH_2 $t = 20°$
5 cm³ $(NO_3)_2Gl$

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14	16
pH	1.50	1.82	2.05	2.29	2.48	2.67	2.82	2.98	3.15
NaOH	18	20	22	24	26	28	30	32	34
pH	3.30	3.44	3.60	3.74	3.91	4.09	4.34	4.65	5.15
NaOH	36	36.5	36.75	37	37.5	38	39	40	41
pH	5.91	6.87	8.66	9.36	9.57	9.69	11.27	12.03	12.32
NaOH	42	44	46						
pH	12.47	12.66	12.75						

La courbe présente un palier vertical pour 36,75 cm³ de soude. La courbe polarimétrique donnait un maximum pour 37 cm³ de soude.

c) $2TH_2 + 3(NO_3)_2Gl$:

5 cm³ TH_2 $t = 19°$
7 cm³,5 $(NO_3)_2Gl$

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
pH	1.72	2.22	2.59	2.87	3.11	3.36	3.58	3.90	4.37	4.93
NaOH	19	19.5	20	20.25	20.5	21	22	23	24	
pH	5.23	5.46	6.24	7.72	8.12	8.65	9.26	10.12	11.82	
NaOH	25	26	28	30						
pH	12.27	12.50	12.71	12.82						

La courbe présente un palier vertical pour 20 cm³ 25 de soude, correspondant également au maximum polarimétrique et au début de la précipitation.

d) $2TH_2 + 4(NO_3)_2Gl$:

5 cm³ TH_2 $t = 19°$
10 cm³ $(NO_3)_2Gl$

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14	16
pH	1.66	2.11	2.46	2.71	2.92	3.13	3.34	3.54	3.80
NaOH	18	20	21	22	23	23.5	23.75	24	24.5
pH	4.16	4.67	4.88	5.10	5.50	6.39	7.21	7.48	8.02
NaOH	25	25.5	26	26.5	27	27.5	28	29	30
pH	8.29	8.56	8.85	9.10	9.50	10.60	11.48	12.13	12.44
NaOH	32	35							
pH	12.70	12.87							

La courbe présente un palier vertical à 23 cm³ 75 de soude, la précipitation commençant à ce moment. De cette série de courbes polarimétriques et électrométriques, nous pouvons déduire, pour le moment, que le complexe qui se forme se démolit lorsque le pH passe brusquement de pH = 7 à pH ≫ 8. A ce moment le pouvoir rotatoire décroît et il y a précipitation de glucine.

Courbes polarimétriques de neutralisation par l'ammoniaque de mélanges d'acide tartrique et de nitrate de glucinium :

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2Gl$ $t = 23°$

NH_4OH	6	6.5	6.6	7	8	9	10
α_J^{4dm}	+ 2°	2°12	2°14	1°98	1°53	1°35	1°30

Nous avons fait une courbe en solution plus concentrée pour savoir si le maximum variait avec la dilution ; dans la courbe précédente, il est vers 3,3 molécules d'ammoniaque, dans la courbe suivante, il est à 3 molécules, 4.

5 cm³ TH_2 V = 50 cm³
5 cm³ $(NO_3)_2Gl$ $t = 25°$

NH_4OH	16	16.5	16.75	17	17.25	17.50	18
α_J^{4dm}	5°30	5°47	5°51	5°60	5°40	5°25	4°90
					↓	↓	↓
					5°60	5°56	5°45

Après le maximum il n'y a plus de précipitation, mais une mutarotation nette avec augmentation du pouvoir rotatoire.

b) $2TH_3 + 3(NO_3)_2Gl$:

		5 cm³ TH_2		V = 50 cm³	
		7,5 cm³ $(NO_3)_2Gl$		t = 26°	
NH_4OH	20	20.25	20.5	20.75	21
α_J^{4dm}	6°97	7°02	7°10	6°90	6°65
				↓	↓
				7°08	6°90

c) $1TH_2 + 2(NO_3)_2Gl$:

		5 cm³ TH_2			V = 50 cm³	
		10 cm³ $(NO_3)_2Gl$			t = 25°	
NH_4OH	22	22.5	23	23.5	24	24.5
α_J^{4dm}	7°60	7°80	8°15	8°38	8°35	7°50
					↓	↓
					8°53	7°95

Dans toutes ces courbes le maximum se produit pour une teneur un peu plus grande d'ammoniaque, par rapport à la soude et se rapproche ainsi de la quantité théorique pour donner le complexe $T''Gl_2(OH)NH_4$.

Dans la série des courbes des variations continues de Job les conclusions qui en découlent sont peu précises, nous avons donc repris deux de ces courbes en partant de glucine.

$TH_2 + Gl(OH)_2$: Le nitrate de glucinium est précipité par l'ammoniaque et lavé jusqu'à disparition presque totale de l'ion ammonium. Lorsqu'il n'y a plus que des traces de celui-ci, la glucine a tendance à s'hydrolyser et à donner de la glucine colloïdale, il y a donc intérêt à terminer le lavage à l'alcool et à l'éther. La glucine obtenue est dissoute dans 50 cm³ d'acide tartrique moléculaire.

Courbe I (fig. 1).

nb. de mol. de $Gl(OH)_2$			V = 100 cm³		t = 14°			
pour 1 mol. TH_2	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5 (dissolution incomplète)
α_J^{4dm}	4°15	8°90	16°90	25°25	31°28	33°70	34°70	32°70
pH	1.42	2.46	3.11	3.28	3.70	4.05	4.28	4.75

On peut donc dissoudre *à froid* 3 molécules de glucine pour 1 molécule d'acide tartrique. Le maximum de pouvoir rotatoire correspond à $T''Gl_3(OH)_2$. La courbe présente un changement de pente très net

pour 2 molécules de glucine et 1 molécule d'acide tartrique corres-

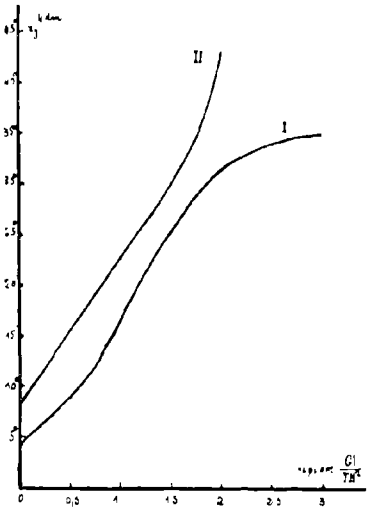


Fig. 1.

pondant à $T'Gl_2(OH)$. Ces solutions mises évaporer dans le vide n cristallisent pas.

THNa + $Gl(OH)_2$:

V = 100 cm³ 50 cm³ THNa moléculaire

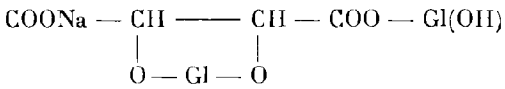
$t = 18°$

Courbe II (fig. 1)

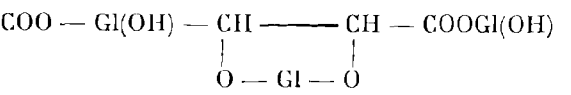
nb. de mol. de $Gl(OH)_2$ pour 1 mol. THNa	0	0.5	1	1.5	2	2.5
α_J^{4dm}	8°50	15°47	22°45	30°	42°80	dissolution
pH	3.44	3.71	4.42	5.00	5.38	incomplète

Conclusions :

Le maximum de pouvoir rotatoire est atteint pour 2 molécules d glucine et 1 molécule de tartrate acide de sodium, le composé formé



a déjà été décrit par Rosenheim. La courbe I (fig. 1) nous permet d conclure à l'existence du complexe :



Ce complexe pourrait être envisagé sous la forme d'un tartrate basique $T''Gl_2$, Glo. Toutefois, si nous ajoutons à ce complexe 1 molécule de soude, il y a précipitation de glucine et formation du complexe $T''Gl_2(OH)Na$

$$T''Gl_3(OH)_2 + NaOH \longrightarrow T''Gl_2(OH)Na + Gl(OH_2).$$

Il semble que le complexe $T'Gl_2(OH)$ n'est pas entièrement saturé et qu'il puisse l'être indifféremment par une molécule de soude ou une molécule de glucine.

En solution le maximum de pouvoir rotatoire des courbes de neutralisation que nous venons d'effectuer avec la soude et l'ammoniaque correspond aux complexes $T''Gl_2(OH)Na$ et $T''Gl_2(OH)NH_4$ Ces complexes possèdent un pH de stabilité de sorte qu'ils se démolissent un peu avant leur complète formation.

Note sur le dosage du glucinium.

a) A l'état d'oxyde : la précipitation d'un sel de glucinium par la quantité suffisante d'ammoniaque est totale ; la difficulté réside dans le lavage du précipité gélatineux qui adsorbe les eaux mères. D'après un travail de Fischer (5) la glucine peut en effet adsorber 23 % de fluorure de sodium. En distillant à 80° avec un condenseur à reflux, il ne reste plus que des traces de fluorure de sodium et le précipité de glucine devient de plus en plus cristallin.

Copaux et Matignon (3) indiquent que la déshydratation de la glucine est réalisée à 500, 550°, l'oxyde continue à perdre un peu de poids aux températures supérieures, soit qu'il abandonne un reste d'eau occlus, soit plutôt qu'il se polymérise. En conclusion, la glucine, pour atteindre son état définitif, doit être calcinée à une température assez haute, de l'ordre de 1.000°. L'oxyde Glo ainsi calciné se réhydrate et on doit le peser en pèse-filtre (Cœfficient 0,36 pour transformer en Gl).

b) A l'état de pyrophosphate : La précipitation d'un sel de glucinium à l'état de PO_4NH_4Gl est quantitative.

Travers et Perron (11) ont mis au point cette précipitation. A un excès de phosphate d'ammonium (15 g. dans 200 cm³). on ajoute le

sel de glucinium, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline à la phtaléine. Le précipité est chauffé à l'ébullition pendant quelques instants pour le rendre plus dense. Il est filtré et lavé avec une solution de nitrate d'ammoniaque à 5 %. Le précipité de PO_4NH_4Gl dissout dans l'acide nitrique (6N) est reprécipité par addition d'ammoniaque (1, 5N) jusqu'à réaction alcaline à la phtaléine. Il ne nous a pas donné un précipité cristallin comme l'indique Moser et Singer (6).

Le précipité lavé au nitrate d'ammoniaque est séché à 105° il est détaché du filtre, celui-ci est calciné à part et quand les cendres sont blanches on ajoute le précipité de PO_4NH_4Gl. La calcination est assez longue, la pesée est effectuée à l'état de pyrophosphate de glucinium $P_2O_7Gl_2$ (Cœfficient 0,0939 pour transformer en Gl).

Le dosage à l'état de pyrophosphate plus précis a été appliqué pour le titrage de la solution de nitrate de glucinium.

Ibis. Complexes glucino-maliques.

Rosenheim et Itzig (9) ont étudié les malates de glucinium au point de vue chimique et peu au point de vue polarimétrique. Les auteurs signalent l'existence de deux classes de complexes :

1° Les malates avec un seul glucinium :

$$(NH_4)_2Gl_2C_8H_8O_{11}, H_2O$$

dont le pouvoir rotatoire est :

$$[\alpha]_D = -63°75$$
$$[M]_D = -106°3.$$

2° Les malates avec deux glucinium :

$$K_2Gl_4C_8H_6O_{12}, 5H_2O$$
$$Na_2Gl_4C_8H_6O_{12}, 7H_2O$$
$$(NH_4)_2Gl_4C_8H_6O_{12}, 4H_2O$$

dont les pouvoirs rotatoires respectifs sont :

$$[\alpha]_D = -95°54 \qquad [M]_D = -198°9$$
$$[\alpha]_D = -107°5 \qquad [M]_D = -202°2$$
$$[\alpha]_D = -110°5 \qquad [M]_D = -200°9.$$

Calcagni (2) étudie, comme il l'a fait pour le tartrate, la conductibilité spécifique des mélanges d'acide malique et de glucine ; la courbe présente deux cassures nettes pour 1 molécule d'acide malique et 1 molécule de glucinium et pour 1 molécule d'acide malique et 1,5 molécules de glucinium. Si pour le tartrate la courbe mettait bien en évidence $T'Gl_2(OH)$ elle mettait aussi en évidence T_2GlH_2 qui n'a pas été trouvé par la polarimétrie.

Courbes des variations continues de Job :

a) $MH_2 + Gl(OH)_2$:

		V = 50 cm³		t = 19°		
MH_2	3	2.25	2	1.5	1	0.75
$(NO_3)_2Gl$	0	0.75	1	1.5	2	2.25
NaOH	0	1.50	2	3	4	4.50
α_V^{4dm}	— 0°12	— 0°40	— 0°62	— 1°25	— 1°92	— 1°60 (1)

Le maximum correspond à 2Gl pour $1MH_2$.

Comme avec l'acide tartrique nous avons repris la courbe en préparant de la glucine — ce qui revient à éliminer le nitrate de soude dans la courbe précédente.

25 cm³ de MH_2 V = 100 cm³ t = 18°

nb. de mol. de $Gl(OH)_2$ par mol. de MH_2	1	2	3 (2)	4 (2)
α_V^{4dm}	— 9°	— 19°83	— 19°92	— 9°

Nous pouvons donc dissoudre complètement 2 molécules de glucine pour 1 molécule d'acide malique. Avec 3 molécules de glucine on a un excès de glucine et le même pouvoir rotatoire. Avec 4 molécules de glucine, un corps cristallisé précipite avec la glucine en excès. Le composé $MGl_2(OH)_2$ est donc mis en évidence.

(1) précipité - mesure faite sur le liquide décanté.
(2) La dissolution pour ces deux derniers points n'est plus totale.

COURBES DE NEUTRALISATION PAR LA SOUDE ET L'AMMONIAQUE DE MÉLANGES D'ACIDE MALIQUE ET DE NITRATE DE GLUCINE :

a) $1MH_2 + 1(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ MH_2 $t = 20°$
2 cm³ $(NO_3)_2Gl$ V = 50 cm³

NaOH	0	2	4	5	6	6.5	7	8
α_V^{4dm}	— 0°21	— 0°80	— 1°61	— 2°02	— 2°23	— 2°27	— 2°	— 0°38

Le maximum a lieu pour 6 cm³ 5 de soude. A 8 cm.³ de soude on a le pouvoir rotatoire du malate neutre de sodium et un précipité de glucine.

b) $1MH_2 + 2(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
4 cm³ $(NO_3)_2Gl$ $t = 20°$

NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7
α_V^{4dm}	— 0°20	— 0°50	— 0°91	— 1°36	— 1°85	— 2°38	— 2°92	3°35

NaOH	8	9	9.5	10	11	12
α_V^{4dm}	— 3°75	— 4°05	— 4°	— 3°	— 1°	— 0°40

A 9 cm³ 5 de soude on remarque une légère opalescence. A partir de 10 cm³ de soude on a un précipité de glucine et à 12 cm³ on a le pouvoir rotatoire du malate neutre de sodium. Le maximum polarimétrique est près de 9 cm³ 5 de soude. A 9 cm³ 6 de soude la solution est alcaline à la phtaléine. Comme pour l'acide tartrique le maximum se produit avant la quantité théorique, le pH de démolition du complexe étant atteint.

c) $1MH_2 + 3(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
6 cm³ $(NO_3)_2Gl$ $t = 20°$

NaOH	0	3	6	9	10	11	11.5
α_V^{4dm}	— 0°25	— 1°49	— 3°	— 3°83	— 4°02	— 4°22	— 4°31

NaOH	12	13	14	15	16
α_V^{4dm}	— 4°22	— 4°06	— 2°43	— 0°70	— 0°40

A 11 cm³ 5 de soude, on observe une légère opalescence correspondant au maximum. Après ce maximum, on a un précipité de glucine.

Pour 16 cm³ de soude, il y a précipitation de glucine et le pouvoir rotatoire est celui du malate neutre de sodium. En remplaçant la soude par l'ammoniaque, il n'y a plus de précipitation. Comme pour l'acide tartrique le pH de démolition du complexe n'est pas atteint.

d) $1MH_2 + 2(NO_3)_2Gl$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
4 cm³ $(NO_3)_2Gl$ $t = 20°$

NH_4OH	0	2	4	6	8	9	9.5
α_V^{4dm}	— 0°20	— 0°92	— 1°83	— 2°85	— 3°71	— 4°05	— 4°13
NH_4OH	10	11	12	15			
α_V^{4dm}	— 4°13	— 4°08	— 4°02	— 3°66			

Avec l'ammoniaque le maximum se trouve à 10 cm³ d'ammoniaque correspondant au complexe $M'Gl_2(OH)_2NH_4$. Dans la série des courbes faites avec la soude le maximum est avant la quantité théorique ; ce fait est dû au pH de stabilité du complexe.

Conclusions :

En résumé l'étude polarimétrique met nettement en évidence le complexe : $MGl_2(OH)_2$

$$\begin{array}{l} COOH - CHO - CH_2 - COO - Gl(OH) \\ \qquad\quad\ \ | \\ \qquad\quad Gl(OH) \end{array}$$

analogue à $T'Gl_2(OH)$
et son sel alcalin $M'Gl_2(OH)_2Na$

$$\begin{array}{l} COONa - CHO - CH_2 - COO - Gl(OH) \\ \qquad\quad\ \ | \\ \qquad\quad Gl(OH) \end{array}$$

analogue à $T''Gl_2(OH)Na$.

Bibliographie du Glucinium

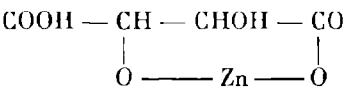
1. Atterberg, *Bull. Soc. Chim.*, **21**, 1874, p. 162.
2. Calcagni, *Gazz. Chim. italiana*, **43**, 1, 1913, p. 19.
3. H. Copaux et C. Matignon, *C. R.*, **181**, 1925, p. 550
4. J.-L. Delsal, *C. R.*, **198**, 1934, p. 2076.
5. Fischer, *Z. Angew. chem.*, **43**, 1930, p. 919.

6. Moser et Singer, *Monatsh.*, **48**, 1927, p. 673.
7. I. Peyches, *C. R.*, **198**, 1934, p. 1778 ; — *Thèse ès sciences physiques*, Paris, 1936, p. 22.
8. A. Rosenheim et P. Woge, *Z. Anorg. Chem.*, **15**, 1897, p. 283.
9. A. Rosenheim et H. Itzig, *Ber.*, **32**, III, 1900, pp. 3424 et 3432.
10. F. Toczynski, *Z. f. Phy. Chem.*, 1871, p. 277.
11. Travers et Perron, *Ann. Chim.* (10), **1**, 1924, p. 318.

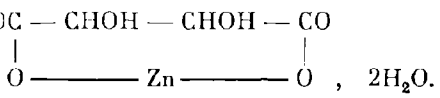
II. Complexes zinco-tartriques.

Le tartrate de zinc peut se présenter sous deux formes : amorphe et cristallisée.

Le tartrate amorphe :



est obtenu par exemple en mélangeant des solutions équimoléculaires de tartrate neutre de sodium et de sulfate de zinc. Le précipité gélatineux ainsi formé devient progressivement cristallin et se transforme en véritable tartrate de zinc :



D'après les analyses que nous avons faites ce tartrate de zinc devient anhydre à 105° ou desséché dans le vide sulfurique. L'étude polarimétrique de la neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de sulfate de zinc n'est possible que jusqu'à la neutralisation de l'acide tartrique, le pouvoir rotatoire croît jusqu'à cette neutralisation indiquant l'existence du tartrate de zinc. Un excès de soude précipite la solution. Quelque soit l'excès de tartrate de soude employé on ne peut réussir à éviter cette précipitation qui empêche toute mesure polarimétrique.

Courbes électrométriques d'acide tartrique et de sulfate de zinc en solutions équimoléculaires.

La polarimétrie ne nous permettant pas d'étudier les complexes sodés du tartrate de zinc ; nous avons pensé que la courbe électrométrique, malgré la précipitation des solutions, nous donnerait quelques

renseignements (Les mesures ont été faites avec l'électrode à hydrogène).

5 cm³ TH_2 $t = 21°$ (fig. 2).
5 cm³ SO_4Zn

NaOH	0	2	4	6	8	9.5	10	10.5	11	12.
pH	1.85	2.16	2.45	2.73	3.19	3.85	4.77	6.33	6.42	6.55
NaOH	14	16	17	18	19	20	21	22	23	24
pH	6.79	8.93	10.60	11.13	11.61	11.97	12.19	12.36	12.51	12.60
NaOH	25	30	40							
pH	12.67	12.84	12.96							

Nous indiquons sur la même courbe (en pointillé, fig. 2) les mesures

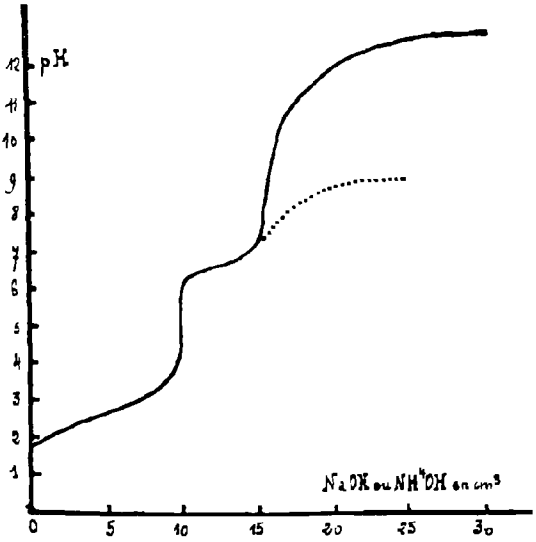


Fig. 2.

effectuées avec une électrode à quinhydrone en remplaçant la soude par l'ammoniaque.

Les résultats obtenus avec : 5 cm³TH_2
5 cm³SO_4Zn sont les suivants :

NH_4OH	0	2	4	6	8	9.5	10	10.5	11
pH	1.88	2.20	2.49	2.80	3.36	4.05	5.55	6.45	6.49
NH_4OH	12	14	15	16	17	18	19	20	25
pH	6.64	6.84	7.09	7.52	8.09	8.39	8.54	8.68	9.03

Ces courbes électrométriques mettent nettement en évidence à

2 molécules de soude ou d'ammoniaque le tartrate de zinc, à 3 molécules le complexe monoalcalin.

Une courbe polarimétrique de neutralisation avec l'ammoniaque a pu être obtenue en partant de 5 molécules d'acide pour 1 molécule de sulfate de zinc.

5 cm³ TH_2 V = 50 cm³

1 cm³ SO_4Zn t = 23°

NH_4OH	0	10	10.5	11	11.5	12	12.5	13	15
(N)				(A)	(B)	(C)			
α_j^{4dm}	1°	2°70	2°70	2°40	2°30	2°36	2°41	2°48	2°50

La solution A précipite rapidement. (B) précipite moins rapidement et (C) ne précipite plus.

Le maximum de pouvoir rotatoire correspond au tartrate de zinc. Après ce maximum le pouvoir rotatoire diminue jusqu'à un minimum pour 11 cm³ 5 d'ammoniaque. Ce minimum correspond vraisemblablement au dérivé monoammoniacal. Un excès d'ammoniaque fait croître ensuite le pouvoir rotatoire jusqu'à celui du tartrate neutre d'ammoniaque (2°50).

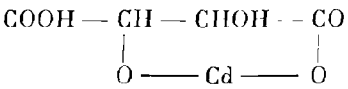
Il est donc difficile de conclure, cependant, il semble exister, à côté du tartrate de zinc, un dérivé monoalcalin de pouvoir rotatoire légèrement inférieur à celui du tartrate de zinc.

L'étude des complexes zinco-maliques n'a pu être effectuée par suite des précipitations constantes des solutions. Un excès d'acide malique ou de malate de soude n'empêche plus cette précipitation.

III. Complexes cadmio-tartriques.

L'étude polarimétrique a été effectuée par MM. Pariselle et Barbier (1). Ces auteurs sont arrivés aux conclusions suivantes : le tartrate de cadmium comme celui de zinc se présente sous deux formes :

l'une amorphe :



et l'autre cristallisée :

```
OC — CHOH — CHOH — CO
|                   |
O ———— Cd ———— O
```

Il y a d'ailleurs équilibre entre les deux formes.

En partant de solutions équimoléculaires d'acide tartrique et de sulfate de cadmium neutralisées par la soude la précipitation commence à 1,5 molécules de soude pour obtenir une solution permanente à 3 molécules de soude. L'étude polarimétrique de la neutralisation par la soude de 4 molécules d'acide tartrique et une molécule de sulfate de cadmium, pour éviter la précipitation, met en évidence deux maxima à 9 et 12 molécules de soude et un minimum à 10 molécules de soude.

Le premier maximum correspond au complexe monosodé :

```
COONa — CH — CHOH — CO
        |           |
        O ——— Cd ——— O
```

Le minimum et le second maximum semblent indiquer la formation des composés suivants :

```
COONa          NaOOC          COONa          NaOOC
|              |              |              |
CHOH           HOHC           CHONa          NaOHC
|              |              |              |
CHO    — Cd —  OHC    et      CHO    — Cd —  OHC
|              |              |              |
COONa          NaOOC          COONa          NaOOC
```

Ce dernier complexe ayant un pouvoir rotatoire considérable. A la longue, ces composés instables se dédoublent en tartrate de soude et hydroxyde de cadmium.

En remplaçant la soude par l'ammoniaque le maximum de pouvoir rotatoire correspond au complexe :

```
COONH4 — CH ———— CH — COONH4
         |         |
         O — Cd — O
```

qui n'est stable qu'en présence d'un excès de tartrate neutre d'ammonium. En présence d'un excès d'ammoniaque, il n'y a plus de précipitation d'hydroxyde ; celui-ci, étant soluble dans l'ammoniaque en

donnant un hydrate complexe : $Cd(OH)_2(NH_3)_4$ tandis que le pouvoir rotatoire tend vers celui du tartarte neutre d'ammonium.

Complexes cadmio-maliques.

Comme pour les complexes zinco-maliques et pour les mêmes raisons, l'étude des complexes cadmio-maliques n'a pu être effectuée.

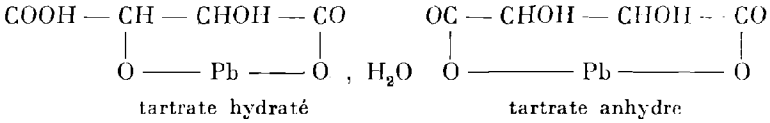
BIBLIOGRAPHIE DU CADMIUM

1. PARISELLE et BARBIER, *C. R.*, **196**, 1933, p. 114.

IV. Complexes plombo-tartriques.

L'étude faite par KAHLENBERG (1) aboutissant à des conclusions peu précises, M. PARISELLE (2) a effectué une étude polarimétrique complète donnant les résultats suivants :

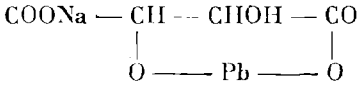
Le mélange de solutions d'acide tartrique et de nitrate de plomb laisse déposer de fines aiguilles d'un tartrate hydraté : TPb, H_2O se transformant ultérieurement en une poudre cristalline anhydre. D'après les propriétés chimiques de ces deux sels M. PARISELLE indique les formules développées suivantes :



tartrate hydraté — tartrate anhydre

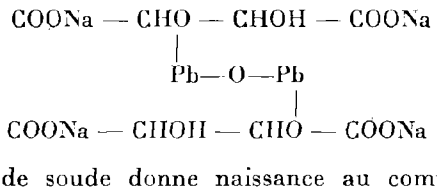
L'étude polarimétrique de la neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de nitrate de plomb permet de conclure à l'existence des trois complexes alcalins suivants :

a) tartrate monosodé :

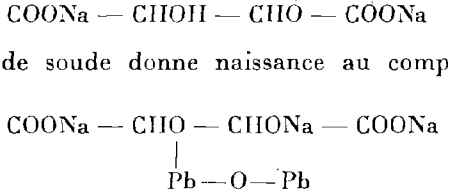


fortement lévogyre, dont la formation est accompagnée d'un phénomène de mutarotation très net ; ce complexe s'hydrolysant partiellement en solution aqueuse.

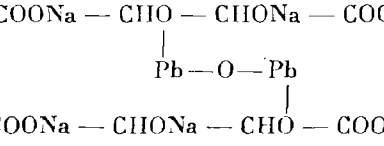
b) tartrate tétrasodé dextrogyre :



c) Un excès de soude donne naissance au complexe hexasodé lévogyre :



Avec l'ammoniaque les résultats obtenus sont nettement différents, il se forme seulement le tartrate lévogyre monoammoniacal :



stable en présence d'un excès d'ammoniaque.

Complexes plombo-maliques.

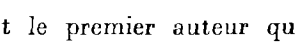
L'étude polarimétrique des complexes plombo-maliques n'a pu être effectuée par suite de la précipitation constante des solutions d'acide malique et de nitrate de plomb neutralisées par une base.

BIBLIOGRAPHIE DU PLOMB

1. KAHLENBERG, *Z. f. Phys. Chem.*, **17**, 1895, p. 527.
2. PARISELLE, *C. R.*, **202**, 1936, p. 1173.

V. Complexes cupro-tartriques.

WERTHER (29) serait le premier auteur qui ait préparé deux complexes cupritartriques :

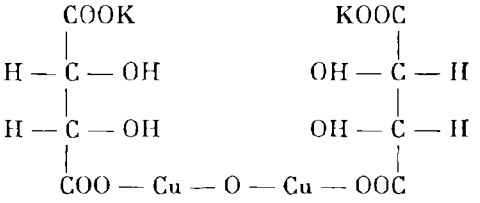


$$Na_2Cu_3C_8H_8O_{14},\ 7H_2O$$
$$Na_2CuC_4H_2O_6,\ 5H_2O.$$

KAHLENBERG (15) dans son mémoire sur les complexes tartriques

et les sels alcalins de cuivre et de plomb décrit le tartrate de cuivre ordinaire :

$C_4H_4O_6Cu$, $3H_2O$(TCu) et son sel de potassium T'KCu dont il donne la formule développée double suivante :



Masson et Steele (17) préparent le tartrate de Cuivre en mélangeant du sulfate de cuivre et du sel de Seignette. Ils étudient l'action de la potasse et de la soude sur TCu et trouvent que : 5 molécules de soude sont capables de dissoudre 4 molécules de tartrate de Cuivre.

$$5NaOH + 4C_4H_4O_6Cu = Na_2C_4H_4O_6 + Na_3C_{12}H_7O_{18}Cu_4 + 5H_2O.$$

A la solution bleu foncé obtenue en dissolvant le tartrate de cuivre dans la soude ou la potasse, ils ajoutent de l'alcool. Ils obtiennent un précipité cristallin et le liquide qui surnage est incolore (TNa_2 ou TK_2). Les cristaux lavés à l'alcool dilué (2 volumes d'alcool, 2 volumes d'eau) ont pour formule :

$$M_3C_{12}H_7O_{18}Cu_4,\ xH_2O. \qquad M = Na \text{ ou } K$$

A partir du sel de potassium par double décomposition, ils préparent le sel de plomb et le sel d'argent :

$$Pb_3(C_{12}H_9O_{19}Cu_4)_2,\ 24H_2O.$$
$$Ag_3C_{12}H_9O_{19}Cu_4,\ 9H_2O.$$

D'après les auteurs, tous ces sels dériveraient de l'acide cuprotartrique $H_3C_{12}H_7Cu_4O_{18}$, très instable qu'ils ont essayé de préparer sans succès en ajoutant de l'acide chlorhydrique au sel de potassium.

Bullnheimer et Seitz (4) préparent et analysent deux séries de composés :

les ditartrates :

$$C_4H_2O_6CuNa_2,\ C_4H_2O_6Na_2,\ 13H_2O.$$
$$C_4H_2O_6CuK_2,\ C_4H_2O_6K_2,\ 8H_2O.$$

et les monotartrates :

$C_4H_2O_6CuNa_2$, $2H_2O$ $C_4H_2O_6CuK_2$, $3H_2O$
$C_4H_2O_6CuLi_2$, $4H_2O$ $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4$,$2H_2O$.

Pickering (20) (22) reprend le travail de Masson et Steele.

Les composés sont obtenus à partir de solutions contenant des proportions variables de soude ou de carbonate de soude ; tartrate de sodium et hydroxyde de cuivre. Ils obtiennent des composés difficiles ou impossibles à purifier dont ils ne déterminent que le rapport : $\frac{\text{métal-alcalin}}{\text{Cu}}$.

Ils préparent un composé dans lequel $\frac{\text{Na}}{\text{Cu}} = \frac{2}{3}$; ce corps correspond à celui de Werther et non à celui de Masson et Steele pour lequel le rapport est égal à : $\frac{3}{4}$.

Shiff (24) est le premier à décrire un composé obtenu à partir d'une solution de tartrate de cuivre dans l'ammoniaque. Il obtient un composé bleu incristallisable auquel il donne la formule :

$$CuC_4H_4O_6,\ 4NH_3.$$

Dans ce composé ainsi que dans celui décrit par Bullnheimer, le cuivre est présent dans l'ion positif $Cu(NH_3)_4$.

J. Packer et W. Wark (19) préparent les sels trouvés par Masson et Steele qu'ils appellent α cupritartrates : la formule générale est :

$$M_3Cu_4C_{12}H_9O_{19}xH_2O.$$

Ils préparèrent aussi le sel d'ammonium β cupritartrate :

$$(NH_4)_2Cu_3C_8H_5O_{13},\ 6H_2O$$

qui correspond au sel de sodium de Werther et aux sels de potassium et de sodium de Pickering.

Les auteurs prétendent que les α cupritartrates sont les plus stables et qu'ils ne sont décomposés, ni par l'ébullition, ni par un courant de gaz carbonique.

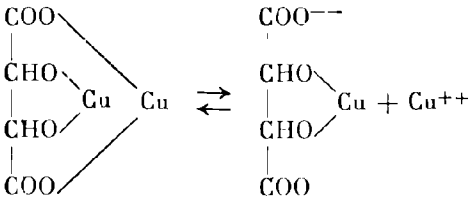
Cependant, Dumanski et Chalisew (8) nient l'existence de ces α cupritartrates qui pour eux seraient des suspensions purement colloïdales d'hydroxyde de cuivre dans des solutions de tartrates

neutres ou alcalines. Ces α cupritartrates lavés à l'alcool subiraient un changement de composition.

W. Wark (27) et E. Wark et W. Wark (28) ont repris cette question et ne trouvent aucun changement.

Ils étudient à nouveau la solubilité du tartrate de cuivre dans la soude à différentes concentrations. Ils arrivent au rapport $\frac{Na}{Cu} = 1{,}22$ (variant avec la température). Les auteurs concluent que le phénomène ressemble plus à un phénomène de solubilité qu'à une réaction chimique. Ils étudient également au point de vue pH la neutralisation du tartrate de cuivre par la soude. Ils ajoutent des quantités croissantes de soude au tartrate de cuivre. (Avant chaque mesure le tartrate de cuivre non dissous est retiré de la solution par filtration). Ils utilisent une électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium et une électrode à hydrogène. Ils trouvent que la courbe de pH présente une cassure pour $\frac{NaOH}{Cu}$ voisin de $\frac{5}{4}$.

D'autres auteurs se sont occupés de la question des tartrates de cuivre parmi lesquels H. Grossmann (13) et plus récemment Jellinck et Gordon (14) qui sont les premiers à citer le composé $T''Cu_2$ mis plus tard en évidence polarimétriquement par Guintini (12). Les auteurs admettent d'ailleurs l'équilibre :



Toutes ces études sont surtout d'ordre chimique. Gabiano (11) a effectué une étude polarimétrique de la question. Il s'inspire du travail de M. Darmois sur les cupromalates. La courbe des variations continues de Job : $TH_2 + Cu(OH)_2$ donne un maximum pour $\frac{TH_2}{Cu} = 1$ correspondant au tartrate de cuivre : Tcu, $3H_2O$.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques rapportés à TCu, $3H_2O$ sont :

$$[\alpha]_V = + 296^\circ{,}2$$
$$[\alpha]_I = + 339^\circ{,}6.$$

Le tartrate de cuivre est peu soluble dans l'eau. CANTONI et Mlle ZACHODER (5) ont indiqué cette solubilité à différentes températures entre 14° et 86°.

GABIANO étudie la dissolution du tartrate de cuivre dans l'ammoniaque et la soude. Avec l'ammoniaque il met en évidence $T'CuNH_4$, H_2O (corps cristallisé en paillettes) qui, pour la concentration 2,5, a un pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_I = + 189°,6.$$

Pour la soude, il existe un complexe $T'CuNa$, $2H_2O$ qui cristallise en lamelles brillantes dont le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_I = + 172°,3.$$

Il existerait le complexe $T''Cu\ Na_2$ corps qui est très dichroïque.

GUINTINI (12) reprend la courbe de JOB : $TH_2 + Cu(OH)_2$ et arrive à dissoudre 2 molécules d'hydroxyde de cuivre dans 1 molécule d'acide tartrique. Ce composé $T''Cu_2$ est lévogyre, très dichroïque et de dispersion anormale ; ces solutions sont d'un bleu intense et acides (pH = 5, électrode à quinhydrone).

L'étude de la neutralisation de ces solutions par la soude ou l'ammoniaque conduit à l'existence de $T'Cu_2ONa$ et de $T'Cu_2ONH_4$.

GUINTINI, dans une étude spectrographique du composé $T''Cu_2$ pense qu'une partie du cuivre est à l'état complexe dans la molécule et que l'existence du radical $(TCu_2T)^{----}$ semble probable.

Pour compléter cette bibliographie sur les tratrates de cuivre, signalons que M. YEU KI HENG (30) a étudié l'action de l'acide tartramique et de la tartramide sur l'hydroxyde de cuivre. Celui-ci fraîchement préparé se dissout dans l'acide tartramique molécule à molécule. La solution obtenue est encore acide et la soude en augmente considérablement le pouvoir rotatoire.

Le maximum est atteint pour la composition :

$$[CuO,\ C_4H_7O_5N]Na_2$$

L'hydroxyde de cuivre ne se dissout pas directement dans la solution de tartramide. Il faut faire d'abord le mélange sulfate de cuivre, tartramide et neutraliser ensuite le sulfate de cuivre pour libérer l'hydroxyde qui se dissout immédiatement. L'auteur met en évidence la combinaison :

$$[CuO,\ 2C_4H_8O_4N_2]Na_2$$

corps dont le dichroïsme est assez fort et le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_V = + 410.$$

Courbes des variations continues de Job :

a) $TH_2 + Cu(OH)_2$:

Ces courbes ayant été effectuées par Gabiano et Guintini n'ont pas été reprises. Les auteurs sont arrivés aux conclusions suivantes :

un maximum dextrogyre pour $1TH_2$ et 1Cu correspondant au tartrate de Cuivre : TCu, $3H_2O$,

un minimum lévogyre pour $1TH_2$ et 2 Cu correspondant au tartrate : $T''Cu_2$.

b) $THNa + Cu(OH)_2$:

TH_2 en cm³	10	7.5	6.66	6	5.5	5	4	3.33	3	2.5
SO_4Cu en cm³	0	2.5	3.33	4	4.5	5	6	6.66	7	7.5
NaOH en cm³	10	12.5	13.3	14	14.5	15	16	16.6	17	17.5
$\alpha_V^{0.5dm}$ V = 125 cm³	+0°18	+0°85	+1°15	+1°15	+1°25	+1°15	—0°25	—3°	—4°50	ppté
$\alpha_V^{0.5dm}$ V = 250 cm³	—	+0°44	+0°56	+0°60	+0°61	+0°55	—0°15	—1°52	—2°08	ppté
		← précipité de TCu →								

La courbe présente un maximum dextrogyre pour le rapport $\frac{THNa}{Cu} = 1.22$ et un minimum lévogyre pour le rapport $\frac{THNa}{Cu} = 0,43$.

Les rapports théoriques étant 1 et 0,50 et l'écart observé pouvant être attribué aux réactions équilibrées :

$$TCu + NaOH \rightleftarrows T'CuNa + H_2O$$
$$T''Cu_2 + NaOH \rightleftarrows T'Cu_2ONa$$

Le maximum de la courbe correspond à T'CuNa et le minimum à $T'Cu_2ONa$.

Pour le point de la courbe correspondant à $\frac{THNa}{Cu} = 2$ on observe un précipité de tartrate de cuivre qui est maximum. Pour ce point, en effet, on a juste la quantité suffisante de soude pour transformer le sulfate de cuivre en hydroxyde et l'acide tartrique en excès en tartrate de soude ; la deuxième molécule d'acide tartrique formant le tartrate de cuivre.

La solution précédente ne contient pas assez de soude pour précipiter la totalité de tartrate de cuivre et la solution suivante contient trop de soude et donne le tartrate de cuivre monosodé soluble. Une courbe en solution plus concentrée n'a pu être effectuée par suite des précipitations rapides qui empêchent de mesurer les pouvoirs rotatoires.

c) TKNa + $Cu(OH)_2$:

TKNa en cm³	10	8	7	6.66	6	5.5	5	4	3.33	3
SO_4Cu en cm³	0	2	3	3.33	4	4.5	5	6	6.66	7
NaOH en cm³	0	4	6	6.66	8	9	10	12	13.32	14
$\alpha_V^{0,5dm}$ V = 125 cm³	+0°28	+2°09	+3°16	+3°40	+4°03	+4°42	+3°68	solutions très colorées		
$\alpha_V^{0,5dm}$ V = 250 cm³	+0°13	+0°93	+1°43	+1°56	+1°76	+1°55	+1°02	—0°56	—0°95	—1°
								solutions précipitées le lendemain		

Comme pour la précédente courbe THNa + $Cu(OH)_2$ nous avons un maximum pour $\frac{TKNa}{Cu} = 1.22$ et un minimum pour $\frac{TKNa}{Cu} = 0.43$.

Le maximum correspond au complexe T″CuNaK. Quant au minimum il semble correspondre à T″Cu_2OKNa, mais nous verrons par la suite comment on doit interpréter ce résultat ; car les solutions sont instables et laissent précipiter l'hydroxyde de cuivre assez rapidement.

Du tableau précédent, nous déduisons que le maximum varie en fonction de la dilution et que d'autre part le pouvoir rotatoire diminue avec la dilution.

Nous avons donc fait une courbe des variations continues de Job en solution plus concentrée.

TKNa en cm³	11.25	10	9	8.5	8	7.5	7	6.5	6
SO_4Cu en cm³	3.75	5	6	6.5	7	7.5	8	8.5	9
NaOH en cm³	7.50	10	12	13	14	15	16	17	18
$\alpha_V^{0,2dm}$ V = 50 cm³	+3°93	+5°30	+6°40	+6°91	+7°35	+7°70	+6°	+4°75	ppté immédiat
								ppté le lendemain	

Le maximum fortement dextrogyre correspond rigoureusement au rapport $\frac{TKNa}{Cu} = 1$.

On peut donc admettre que l'hydrolyse de ce sel diacalin.

$$T''KNaCu + H_2O \rightleftarrows T'KCu + NaOH$$

a pour effet de déplacer le maximum au cours de la dilution.

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges de sel de Seignette et de sulfate de cuivre :

a) 1TKNa + 1SO_4Cu :

2 cm³ TKNa — V = 50 cm³
2 cm³ SO_4Cu — t = 23° — Courbe I (fig. 3)

NaOH	0	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
$\alpha_V^{0,5dm}$	(1)	+ 1°16	+ 0°81	+ 0°22	+ 0°98	+ 3°83	+ 4°65	+ 4°87
dilution au 1/2		+ 0°54	+ 0°41	— 0°30	— 0°25	+ 0°90	+ 1°55	
NaOH		6	8	10				
$\alpha_V^{0,5dm}$		+ 4°82	+ 4°77	+ 4°70				

solutions précipitées le lendemain

Nous voyons que pour une molécule de sel de Seignette, 1 molécule

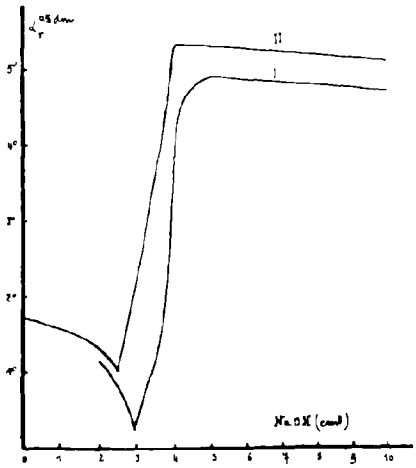


Fig. 3.

de sulfate de cuivre, la courbe présente un minimum pour 1,5 molé-

(1) Précipitation immédiate de TCu, la redissolution se faisant avec 2 cm³ de soude.

cules de soude et un maximum pour 2,5 molécules de soude. De plus, le minimum se déplace au cours de la dilution. Des mesures effectuées en solutions plus concentrées donnent les résultats suivants :

5 cm³ TKNa — V = 50 cm³
5 cm³ SO_4Cu — t = 20°

NaOH	4	5	5.5	6	6.5	7	8
$\alpha_V^{0,2dm}$	+ 1°18	+ 1°15	+ 1°12	+ 1°	+ 0°98	+ 1°28	+ 1°82
NaOH	9	10	11	12			
$\alpha_V^{0,2dm}$	+ 2°84	+ 4°75	+ 5°05	+ 5°05			

Le minimum se trouve ici à 1,2 ; 1,3 molécules de soude et le maximum à 2,2 molécules de soude.

10 cm³ TKNa — V = 50 cm³
10 cm³ SO_4Cu — t = 20°

NaOH	9	10	11	12	12.5	13	14
$\alpha_V^{0,2dm}$	+ 2°33	+ 2°24	+ 2°19	+ 1°98	+ 1°75	+ 2°03	+ 2°70

Le minimum est à 1,25 molécules de soude.

b) 1,5 TKNa + 1SO_4Cu :

3 cm³ TKNa — V = 50 cm³
2 cm³ SO_4Cu — t = 22°

NaOH	0	1	2	2°5	3	3.5	4
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 1°65	+ 1°47	+ 1°27	+ 0°90	+ 1°87	+ 3°35	+ 5°13

c) 2TKNa + 1SO_4Cu :

4 cm³ TKNa — V = 50 cm³
2 cm³ SO_4Cu — t = 22°

Courbe II (fig. 3)

NaOH	0	1.5	2	2.5	3	4	5
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 1°74	+ 1°50	+ 1°43	+ 1°	+ 2°04	+ 5°27	+ 5°30
NaOH	6	8	10				
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 5°30	+ 5°15	+ 5°12				

d) 3TKNa + 1SO_4Cu :

6 cm³ TKNa — V = 50 cm³
2 cm³ SO_4Cu — t = 22°

NaOH	0	1	1.5	2	2.5	3	3.5
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 1°70	+ 1°57	+ 1°55	+ 1°55	+ 1°25	+ 2°24	+ 3°58
NaOH	4	5					
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 5°30	+ 5°32					

Nous pouvons déduire de ces mesures qu'un excès de sel de Seignette ne change pas la position du minimum qui se trouve toujours à 1,25 molécules de soude quelque soit le rapport $\frac{TKNa}{Cu} > 1$.

Par contre, le maximum se trouve à 2 molécules de soude, un excès de sel de Seignette stabilisant le complexe dialcalin formé.

Étude polarimétrique de la liqueur de Fehling :

N'ayant trouvé aucune étude polarimétrique sur la liqueur de Fehling il nous a paru intéressant de nous placer dans les proportions de sel de Seignette, sulfate de cuivre et soude correspondant à cette liqueur.

Au début la liqueur de Fehling (10) contenait par litre 34 g. 639 de sulfate de cuivre, 136 g. 6 de tartrate de potasse et 54 g. à 63 g. de soude.

Pasteur (7) donne la formule : 40 g. de sulfate de cuivre cristallisé, 105 g. d'acide tartrique, 130 g. de soude en plaques et 80 g. de potasse en plaques par litre soit environ les proportions :

$$\frac{TK_2}{Cu} = 4{,}25 \qquad \frac{NaOH}{Cu} = 20{,}3.$$

Deniges (7) indique : 35 g. sulfate de cuivre cristallisé, 5 cm³ acide sulfurique pur par litre, 150 g. sel de Seignette, 300 cm³ de lessive de soude à 36° Bᵉ, non carbonatée, par litre, soit :

$$\frac{TKNa}{Cu} = 3{,}8 \qquad \frac{NaOH}{Cu} = 20{,}7.$$

Treadwell (25) mélange à volumes égaux une solution aqueuse contenant 34 g. 639 de sulfate de cuivre cristallisé dans 500 cm³ d'eau et une solution renfermant 173 g. de sel de Seignette et 52 g. de soude dans 500 cm³ d'eau, soit :

$$\frac{TKNa}{Cu} = 4{,}38 \qquad \frac{NaOH}{Cu} = 9{,}28.$$

Munson et Walker (18) adoptent la même formule dans leur mémoire sur l'unification des méthodes pour le dosage des sucres réducteurs.

Bertrand (3) indique : 40 g. de sulfate de cuivre pur par litre, 200 g. de sel de Seignette, 150 g. de soude en plaques par litre, soit :

$$\frac{TKNa}{Cu} = 4{,}43 \qquad \frac{NaOH}{Cu} = 23{,}43.$$

C'est la formule généralement adoptée dans les laboratoires. En effectuant une courbe dans laquelle $\frac{TKNa}{Cu} = 4$. pour simplifier, on est assez près de la réalité :

$4TKNa + 1SO_4Cu$:

8 cm³ TKNa V = 50 cm³ (fig. 4)
2 cm³ SO_4Cu $t = 23°$

NaOH N	0	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 1°70	+ 1°70	+ 1°65	+ 1°64	+ 1°40	+ 2°20	+ 3°72	+ 5°30
NaOH N	4.5	5	6	7	8	9	10	12
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 5°30	+ 5°34	+ 5°28	+ 5°17	+ 5°20	+ 5°15	+ 5°15	+ 5°05
NaOH N	14	16	18	20	22	24		
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 4°93	+ 4°83	+ 4°80	+ 4°65	+ 4°65	+ 4°55		
NaOH 2N	26	28	30	35	40	45	50	
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 4°42	+ 4°32	+ 4°15	+ 3°97	+ 3°90	+ 3°70	+ 3°60	

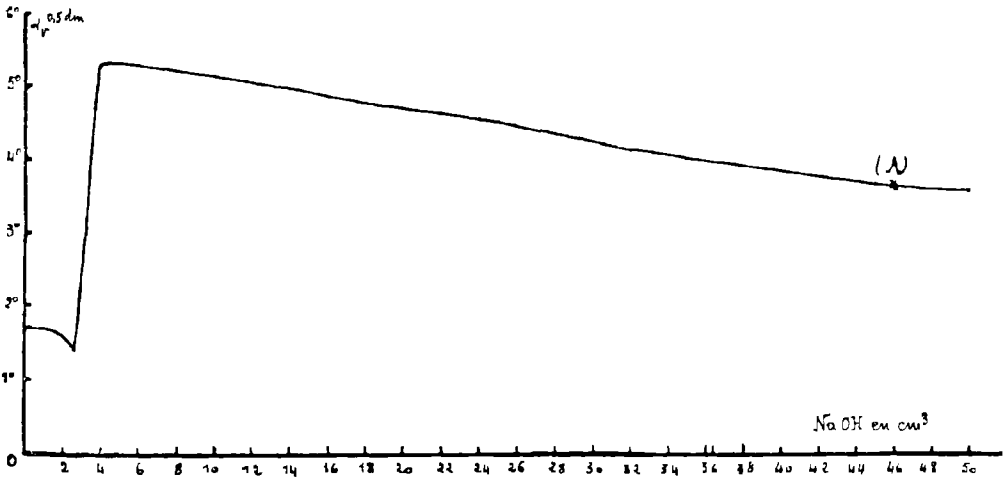


Fig. 4.

La solution devenant d'un bleu de plus en plus foncé, les mesures pour les trois derniers points ont été faites en tube de 0,2 dm.

Le minimum se trouve à 1,25 molécules de soude ; le maximum à 2 molécules de soude a la même valeur (+ 5°30) qu'aux deux tableaux précédents pour $\frac{TKNa}{Cu} = 2$ et 3.

Le complexe qui se forme à ce maximum est T″KNaCu et l'excès de sel de Seignette ne sert qu'à stabiliser le complexe formé. La réaction

$$TKNa + Cu(OH)_2 \rightleftarrows T''KNaCu + 2H_2O,$$

étant réversible et l'excès de sel de Seignette favorisant la formation du complexe dialcalin ; si l'on emploie 1 molécule de sel de Seignette et 1 molécule de sulfate de cuivre, la réaction n'est pas totale. Il faut un excès de soude pour atteindre le maximum. Nous avons vu que pour le rapport $\frac{TKNa}{Cu} = 1$ le maximum est à 2,5 ; 2,2 molécules de soude. D'une façon générale, et aux environs de ce maximum, la présence d'ions H favorise la démolition du complexe. Au contraire, la présence d'ions Na sous forme de soude ou de sel de Seignette favorise sa formation.

Après ce maximum il n'en est plus de même et un excès de soude démolit le complexe. Le point A de la courbe correspond à la composition de la liqueur de Fehling. Pour ce point, le complexe T″KNaCu est démoli partiellement (environ 30 %).

$$T''KNaCu + 2H_2O \rightarrow TKNa + Cu(OH)_2.$$

L'hydroxyde de cuivre colloïdal reste en solution donnant la couleur bleue foncée ; c'est lui qui agit en présence d'un sucre réducteur pour donner l'oxyde cuivreux Cu_2O.

$$2Cu(OH)_2 = Cu_2O + O + 2H_2O,$$

l'oxygène étant utilisé pour l'oxydation du sucre. Dès qu'une partie de l'hydroxyde de cuivre est transformée en oxyde cuivreux, le complexe T″KNaCu se démolit en donnant naissance à l'hydroxyde de cuivre et ainsi de suite.

Dumanski et Chalisew (8) avaient admis l'existence dans la liqueur de Fehling de suspensions colloïdales d'hydroxyde de cuivre.

L'excès de sel de Seignette est nécessaire dans la liqueur de Fehling. En effet, si on prépare le complexe T″KNaCu on ne peut le concentrer ni à chaud, ni dans le vide ; il se démolit en donnant un dépôt jaune, d'oxyde de cuivre.

Un excès de soude est également nécessaire dans la liqueur de Fehling. Si on mélange :

4TKNa, $1SO_4Cu$, 2NaOH, une telle solution contient (en admettant la réaction totale) : 3TKNa, 1T″KNa Cu, $1SO_4Na_2$.

Si on fait bouillir cette solution pendant 3 minutes (temps d'ébullition d'un dosage de sucre) on constate : une démolition du complexe et un léger dépôt d'oxyde de cuivre.

Le maximum de toutes les courbes précédentes met en évidence le complexe T″KNaCu dont le pouvoir rotatoire, calculé pour le sel anhydre à la concentration M/25 et en présence d'un excès de sel de Seignette, est :

$$[\alpha]_V = \frac{5^o30 \times 50 \times 1000}{0,5 \times 271,6 \times 2} = + 975^o.$$

Quant au minimum de toutes ces courbes qui se produit pour 1,25 molécules de soude ; il met en évidence le sel monoalcalin : T′KCu ou T′NaCu.

La réaction :

$$TCu + NaOH \rightleftarrows T'NaCu + H_2O,$$

est une réaction équilibrée, un excès de soude est nécessaire pour avoir une réaction complète ; le minimum se trouve alors à plus de 1 molécule de soude.

Courbes électrométriques de mélanges de tartrate neutre de sodium et de sulfate de cuivre.

Nous avons pensé que le pH jouait un grand rôle dans cette réaction équilibrée.

Les mesures à l'électrode à hydrogène et électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium ne permettent pas d'effectuer des mesures ; le cuivre se déposant sur l'électrode platinée.

Les mesures effectuées avec l'électrode à quinhydrone donnent de bons résultats :

a) $1TNa_2 + 1SO_4Cu$:

5 cm³ TNa_2
5 cm³ SO_4Cu $t = 20^o$

Courbe I (fig. 5)

NaOH	4	5	5.5	6	6.5	7
pH	5.05	5.22	5.33	7.51	9.65	10.46

b) $4TNa_2 + 1SO_4Cu$:

20 cm³ TNa_2
5 cm³ SO_4Cu $t = 20°$

Courbe II (fig. 5)

NaOH	4	5	5.5	6	6.5	7
pH	5.35	5.69	6.02	7.44	9.13	9.56

Les deux courbes présentent toutes deux une cassure nette aux environs de 6 cm³ de soude soit 1,2 molécules de soude. On retrouve donc, aux erreurs d'expérience près, le point déjà indiqué par la polarimétrie. On peut en conclure que pour le minimum polarimétrique le pH est nettement alcalin.

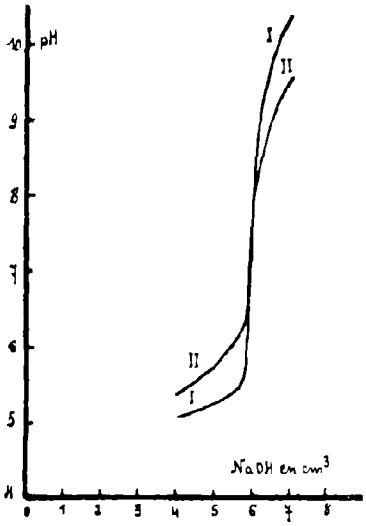


Fig. 5.

Toutes les courbes polarimétriques précédentes effectuées avec le tartrate neutre de sodium au lieu de sel de Seignette donnent rigoureusement les mêmes résultats.

Avec l'acide tartrique les résultats sont les mêmes, mais on observe la zone de précipitation du tartrate de cuivre : TCu.

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que les courbes dans lesquelles $\frac{TKNa}{Cu} \geqslant 1$. Voyons maintenant ce que nous obtenons avec un rapport inférieur à 1. La courbe des variations continues de Job mettant en évidence un complexe $T''Cu_2$, nous avons effectué une courbe de neutralisation en partant de :

$1TNa_2 + 2SO_4Cu$:

2 cm³ TNa_2 V = 50 cm³
4 cm³ SO_4Cu $t = 23°$ (fig. 6)

NaOH	0	1	2	3	3.5	4	5
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 1°55	+ 1°05	+ 0°46	— 0°18	— 0°56	précipités immédiats	
NaOH	5.5	6	6.5	7	8	9	10
$\alpha_V^{0,5dm}$	— 3°	— 6°15	— 5°32	— 3°80	— 0°12	+ 4°30	+ 4°37

↓
+ 4°12 sur solutions filtrées

Nous obtenons un minimum fortement lévogyre pour 3 molécules de soude, qui correspond au sel $T'Cu_2ONa$; pour 4 molécules de soude nous avons au début une rotation lévogyre, une mutarotation rapide accompagnée de précipitation d'hydroxyde de cuivre. Le lendemain la solution filtrée est fortement dextrogyre ; $T'Cu_2ONa$ en présence d'un excès de soude se démolit et l'addition d'une autre molécule de soude donne le complexe $T''CuNa_2$ stable en milieu alcalin avec une précipitation d'hydroxyde de cuivre :

$$T'Cu_2ONa + NaOH = T''CuNa_2 + Cu(OH)_2$$

Ceci nous permet de conclure que le dérivé dialcalin du complexe $T''Cu_2$ est très instable.

Des mesures de pH à l'électrode à quinhydrone pour le rapport $\frac{TNa_2}{Cu} = 0.5$ nous ont donné les résultats suivants :

5 cm³ TNa_2
10 cm³ SO_4Cu $t = 19°$ (fig. 6)

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11
pH	3.52	4.24	4.42	4.52	4.63	4.81	5.19	5.67
NaOH	12	13	14	15				
pH	6.50	7.54	8.53	9.89				

Au minimum polarimétrique, la solution est déjà très alcaline

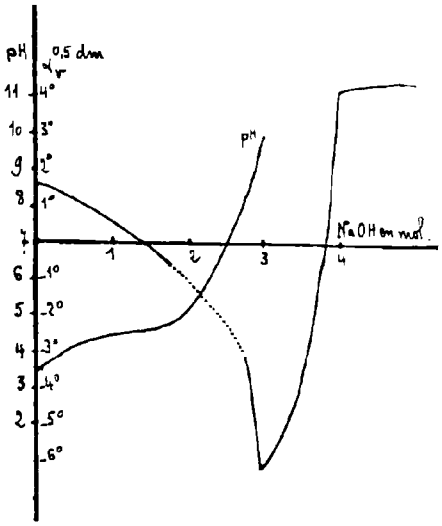


Fig. 6.

ce qui nous permet de conclure que $T'Cu_2ONa$ n'a pas d'ions H libres.

Courbe des variations continues de Job : $THNH_4 + Cu(OH)_2$

La courbe est différente de celle obtenue avec la soude.

Le maximum a toujours lieu pour le rapport $\frac{THNH_4}{Cu} = 1.22$ mais à partir du rapport $\frac{THNH_4}{Cu} = 0.5$ un précipité empêche de faire les mesures. On ne trouve plus cette fois de rotations négatives.

Courbe des variations continues de Job : $T(NH_4)_2 + Cu(OH)_2$.

La courbe est peu nette, la seule observation intéressante est qu'elle ne présente pas de rotations négatives.

Courbes de neutralisation par l'ammoniaque de mélanges d'acide tartrique et de sulfate de cuivre :

a) $1TH_2 + 1SO_4Cu$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ SO_4Cu t = 20°

NH_4OH	0	1	2	3 - 4	5	6	7	8
$\alpha_V^{0,2dm}$	+ 0°09	+ 0°17	+ 0°33	ppté immédiat TCu	+ 0°53	+ 0°46	+ 0°20	+ 0°06
NH_4OH	9	10	11	12	13	14	15	20
$\alpha_V^{0,2dm}$	+ 0°19	+ 0°15	+ 0°11	+ 0°08	+ 0°07	+ 0°07	+ 0°07	+ 0°07

La zone de précipitation de la courbe correspond à TCu.

Pour 8 cm³ d'ammoniaque on obtient un minimum dextrogyre qui correspond à $T''Cu\ (NH_4)_2$. On peut ajouter de l'ammoniaque sans qu'il y ait de précipitation. On a des solutions très bleues dont les pouvoirs rotatoires, même à cette concentration, sont difficiles à mesurer en tube de 0,2 dm. Néanmoins, à partir de 12 cm³ d'ammoniaque, on a un palier qui correspond au sel de Schiff : $TCu(NH_3)_4$.

b) $1TH_2 + 2SO_4Cu$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
4 cm³ SO_4Cu t = 20°

NH_4OH	0	1	2 à 4	5	6	7	7.5	8 à 8.5
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 0°30	+ 0°54	ppté immédiat TCu	+ 1°16	+ 0°56	— 0°09	- 0°40	ppté $T''Cu_2$

NH_4OH	10	11	12	13	14	15	20
$\alpha_V^{0,5dm}$	+ 0°52	+ 0°76	+ 1°25	+ 1°27	+ 1°25	+ 1°25	trop coloré en tube 0,2 dm.

La première zone de précipitation correspond à TCu, la deuxième à $T''Cu_2$. A partir de 12 cm³ d'ammoniaque, le palier indique : la formation de $T''Cu_2O(NH_4)_2$. L'addition d'ammoniaque ne provoque pas de précipitation. On voit donc que la neutralisation de TCu et $T''Cu_2$ par l'ammoniaque comporte, de grandes différences avec la soude.

Avec le dérivé $T''Cu(NH_4)_2$ on n'obtient plus, comme dans le cas de la soude, de forts pouvoirs rotatoires dextrogyres.

En comparant la courbe précédente avec la courbe correspondante effectuée avec la soude, on voit que le composé $T''Cu_2O\ Na_2$ se démolit et donne $T''CuNa_2$, tandis qu'avec l'ammoniaque le composé $T''Cu_2O(NH_4)_2$ est mis en évidence. Nous avons essayé de le préparer ; mais la solution mise à concentrer dans le vide s'est démolie avec formation d'un précipité jaune.

Variation du pouvoir rotatoire avec la dilution :

a) T'CuNa : le corps est préparé en partant de 25 cm³ de sulfate de cuivre précipité par la soude ; l'hydroxyde, lavé jusqu'à disparition de l'alcalinité et des sulfates, est mis à digérer avec la quantité correspondante d'acide tartrique (25 cm³). L'hydroxyde se transforme assez rapidement en TCu insoluble. Quand tout l'oxyde est transformé en tartrate, on ajoute la quantité nécessaire de soude (25 cm³). TCu se dissout incomplètement. L'excès de TCu a été recueilli et le cuivre a été dosé par la méthode iodométrique. Nous avons trouvé 0 g. 248 de cuivre en excès sur 1 g. 589 de cuivre que contiennent les 25 cm³ de sulfate de cuivre.

Masson et Steele trouvent qu'il faut : 325 cm³ de soude (N) pour dissoudre 54 g. 18 de TCu anhydre ; théoriquement, il aurait fallu 256 cm³ de soude, il a donc été employé 26 % de soude en plus.

Dans une deuxième expérience, ils trouvent : 331 cm³ de soude (N) pour dissoudre 56 g. 02 de TCu anhydre, soit un excès de 25 %.

Pour notre expérience 0 g. 248 de Cu en excès correspond à 0 g. 825 de TCu anhydre. Étant parti de 5 g. 290 de TCu, il a fallu 25 cm³ de soude (N) pour dissoudre 4 g. 465 de TCu anhydre ; il en faudrait théoriquement 21 cm³ 10 donc 18,5 % en plus.

Nous pouvons conclure que la dissolution de TCu dans la soude dépend de la concentration ce qui confirme les courbes polarimétriques précédentes.

Malgré la dissolution incomplète de TCu, nous avons étudié la variation du pouvoir rotatoire avec la dilution (T'CuNa = 233).

Solutions T'Cu Na	$\frac{M}{4}$	$\frac{M}{8}$	$\frac{M}{16}$	$\frac{M}{32}$	$\frac{M}{64}$	$\frac{M}{128}$	$\frac{M}{256}$
α_V^{1dm}	+ 11°40	+ 5°60	+ 3°06	+ 1°60	+ 0°62	+ 0°30	+ 0°11
$[\alpha]_V$	+ 195°	+ 192°	+ 210°	+ 219°	+ 170°	+ 164°	+ 120°

Les pouvoirs rotatoires ne varient pas avec le temps, la solution M/4 cependant n'est pas stable à cette concentration et abandonne un précipité rouge orangé d'oxyde de cuivre. Le pouvoir rotatoire croît légèrement pour décroître ensuite assez rapidement.

b) T''Cu Na_2 : pour la préparation du complexe on est parti de 25 cm³ de sulfate de cuivre précipités et lavés.

En ajoutant 25 cm³ d'acide tartrique il y a formation de TCu qui se dissout intégralement dans 50 cm³ de soude (N) — (T''Cu Na_2 = 255).

Solution de T''CuNa_2	$\frac{M}{5}$	$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{40}$	$\frac{M}{80}$	$\frac{M}{160}$	$\frac{M}{320}$
α_V^{1dm} Instant 0	+ 44°55	+ 19°75	+ 7°18	+ 1°60	— 0°56	— 0°71	— 0°28
α_V^{1dm} 8 jours après	+ 43°25	+ 16°70	+ 5°36	— 0°76	— 0°88	— 0°58	— 0°23
α_V^{1dm} 20 jours après	+ 40°	+ 11°75	+ 3°20	— 1°30	— 1°04	— 0°25	— 0°05
α_V^{1dm} 1 mois après	+ 37°50	+ 8°75	+ 2°14	— 1°50	— 0°52	— 0°02	+ 0°05
α_V^{1dm} 2 mois après	← précipité →		+ 0°70	— 0°20	+ 0°22	+ 0°16	+ 0°12

Au cours de la dilution nous passons de rotations fortement dextrogyres à des rotations lévogyres. De plus, il y a une mutarotation peu rapide, mais au bout d'un mois elle est appréciable.

Nous avons préparé de la même façon T''CuKNa et T''CuK_2.

Nous observons au cours de la dilution le même passage des rotations dextrogyres en lévogyres et la mutarotation est aussi nette. Les solutions M/5 et M/10 pour ces deux corps ne se conservent pas et laissent précipiter des grumeaux bleus. La dilution de $T''Cu(NH_4)_2$ ne donne pas de rotations lévogyres.

Solution	$\frac{M}{5}$	$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{40}$	$\frac{M}{80}$	$\frac{M}{160}$	$\frac{M}{320}$
$T''Cu(NH_4)_2$							
α_I^{1dm}	+ 6°75	+ 2°60	+ 1°40	+ 0°84	+ 0°35	+ 0°16	+ 0°08

la mutarotation est faible.

c) $T'Cu_2O\,Na$: En mélangeant 40 cm³ de sulfate de cuivre précipités et lavés et 20 cm³ d'acide tartrique, l'hydroxyde de cuivre se transforme en $T''Cu_2$ insoluble. Quand tout l'hydroxyde est transformé on ajoute 20 cm³ de soude. La solution très colorée ne permet de faire des mesures qu'à la concentration M/20. Le pouvoir rotatoire ne varie pas avec la dilution :

Solutions $T'Cu_2ONa$	$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{40}$	$\frac{M}{80}$
α_V^{1dm}	— 8°60	— 4°30	— 2°10

Cryoscopie de T'Cu Na : Dans le but d'établir une formule développée de ce corps, il est nécessaire d'en faire une cryoscopie dans l'eau. Les solutions ayant servi à étudier la dilution sont concentrées dans le vide et mises à cristalliser. Ce corps desséché à 105° jusqu'à poids constant contient encore 2 molécules d'eau.

1re 1 g. 583 T'CuNa, $2H_2O$ soit :
1 g. 368 T'CuNa anhydre dans 25 g. d'eau distillée.
$\Delta t = 0°72$

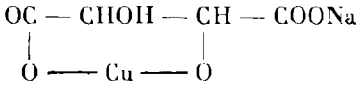
$$\text{poids moléculaire} = \frac{1850 \times 1.368}{0,72 \times 25,215} = 139.$$

2me 0 g. 865 T'CuNa, $2H_2O$ soit 0 g. 747 T'CuNa anhydre dissous dans 25 g. d'eau distillée.
$\Delta t = 0°42$

$$\text{poids moléculaire} = \frac{1850 \times 0.747}{0,42 \times 25,118} = 130.$$

Le poids moléculaire théorique pour le sel anhydre étant 230 on peut en conclure que le sel est fortement hydrolysé. Le poids moléculaire trouvé étant 130, on peut supposer qu'en solution très diluée, il est complètement dissocié en ions $T'Cu^-$ et Na^+.

La formule double adoptée pour ce corps par KAHLENBERG (15) ne semble pas exacte et nous pensons que la formule développée suivante :



met en évidence les propriétés que nous avons énoncées.

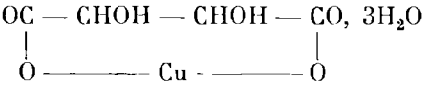
Dans une publication récente, M. YEU-KI-HENG (31) effectue une étude polarimétrique des cupro-tartrates. La courbe des variations continues de JOB : $TH_2 + Cu(OH)_2$ n'indique pas le complexe $T''Cu_2$ qui existe pourtant. La courbe $TNa_2 + Cu\ (OH)_2$ ne met pas en évidence $T''Cu\ Na_2$ que nous avons parfaitement décelé. L'auteur indique que le complexe $T''Cu_2ONa_2$ lévogyre est « remarquablement stable même en solution diluée ». Nous avons vu qu'au contraire la solution correspondant à ce complexe est très instable et abandonne de l'hydroxyde de cuivre, tandis que le pouvoir rotatoire devient fortement dextrogyre.

Dans l'étude des mélanges ternaires : $T(CH_3)_2 + SO_4Cu + NaOH$ qu'effectue l'auteur, il constate qu'en solution diluée les rotations lévogyres sont dues au complexe $T''Cu_2ONa_2$; en solution plus concentrée il obtient des rotations dextrogyres dues à $T''Cu\ Na_2$. Nous pensons qu'en solution diluée on obtient toujours $T''Cu\ Na_2$, car il ne faut pas oublier que ce complexe est dextrogyre en solution concentrée et lévogyre en solution diluée. La conclusion de l'auteur sur « la grande facilité de formation de $T''Cu_2ONa_2$ en solution diluée » n'est pas exacte. D'ailleurs des courbes de neutralisation $1TNa_2 + 2SO_4Cu + NaOH$ effectuées en solutions diluées nous ont confirmé les résultats précédents.

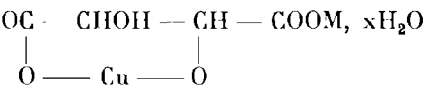
CONCLUSIONS :

Le cuivre donne avec l'acide tartrique deux classes de complexes :

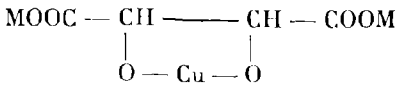
1e. Le tartrate de cuivre TCu :



les complexes monoalcalins $T'Cu\ M$ ($M = Na, K, NH_4$).



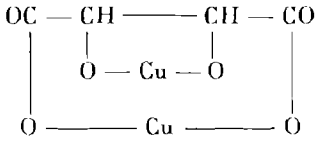
les complexes dialcalins $T''Cu\ M_2$.



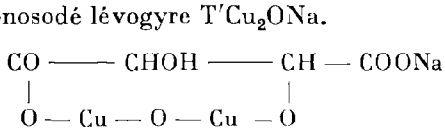
Les complexes $T''Cu\ Na_2$, $T''Cu\ KNa$, $T''Cu\ K_2$ sont très dextrogyres en solution concentrée et lévogyres en solution diluée. Par contre, le complexe $T''Cu(NH_4)_2$ est peu dextrogyre et ne donne pas de rotations lévogyres au cours de la dilution.

On obtient de plus avec l'ammoniaque le complexe ammonié : $TCu\ (NH_3)_4$.

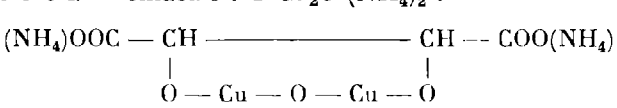
2e Le tartrate de cuivre $T''Cu_2$:



le complexe monosodé lévogyre $T'Cu_2ONa$.



les complexes dialcalins : $T''Cu_2ONa_2$ très instable, n'existant que sous la forme ammoniacale : $T''Cu_2O\ (NH_4)_2$:



Vbis. Complexes cupro-maliques.

L'étude chimique des malates de cuivre a été faite par plusieurs auteurs.

Pickering (21) (23) signale $(C_4H_4O_5Cu)_2H_2O$.
un sel basique : $(C_4H_4O_5Cu)_4CuO,\ 6H_2O$.
un autre sel basique approximativement : $C_4H_4O_5Cu,\ 5CuO$.
un sel cuivrique $(C_4H_4O_5)_2CuK_2$, CuO anhydre et avec $2H_2O$ et
un sel composé sulfaté : $(C_4H_4O_5Cu)_2CuO,\ SO_4Cu$ anhydre et avec 8 et $14H_2O$.

W. Wark (26) signale l'existence de :

$(MH)_2Cu$, $2H_2O$. MCu, $3H_2O$. M'_2Cu_3, $7H_2O$. $M'CuNa$, $4H_2O$. $M'CuNH_4$, $4H_2O$. $Ba(CuM)_2$, $7H_2O$. $Ag(MCu)$, $2H_2O$.

M'_2Cu_3 est le sel déjà décrit par Liebig (16) obtenu en dissolvant le carbonate de cuivre dans l'acide malique, les cristaux déposent avec $5H_2O$ à chaud et $7H_2O$ à froid.

M. Darmois (6) a fait une étude polarimétrique détaillée de la question. Il a étudié la dissolution de l'oxyde de cuivre dans l'acide malique. La solubilité de l'oxyde dépendant de son mode de préparation le procédé suivant, indiqué par l'auteur, donne un hydrate très soluble.

La solution de sulfate de cuivre est étendue (5 g. dans 100 cm³). On ajoute de l'ammoniaque concentrée en quantité juste suffisante pour redissoudre le précipité. On précipite le sulfate ammoniacal par de la soude étendue (1/2 normale) en léger excès. L'hydrate est lavé jusqu'à disparition de la réaction alcaline et dissous dans l'acide malique. On peut dissoudre 1,4 Cu pour $1MH_2$.

L'auteur effectue la courbe en dissolvant dans 2/100 de $MH_2 \frac{x}{100}$ de $Cu(OH)_2$ dans 100 cm³.

Pour ces diverses solutions, le diagramme de Darmois donne :

de $x = 0$ à $x = 1$ les droites sont sans relation entre elles.
de $x = 1$ à $x = 2{,}8$ les droites sont concourantes.

Les solutions renferment donc deux composés seulement.

Pour $x = 1$ cristallise le sel acide : $(MH)_2Cu$, $2H_2O$.

Les cristaux sont bleu ciel, ils perdent leur eau de cristallisation à 100° sans décomposition.

Pour la concentration 20 et pour le sel hydraté les pouvoirs rotatoires moléculaires sont :

$$[\alpha]_V = -40^\circ 2$$
$$[\alpha]_I = -34^\circ 5$$
$$\rho = 0{,}86.$$

De $C = 20$ à $C = 5$, le pouvoir rotatoire est constant.

Pour $C < 5$ il diminue assez rapidement.

Pour $x > 2$, le sel basique décrit par Liebig, cristallise,

$$3CuO,\ 2MH_2,\ 4H_2O$$

Ce sont des cristaux verts, peu solubles dans l'eau, même bouillante.

$$[\alpha]_V = -150^o$$
$$[\alpha]_I = -184^o$$
$$\rho = 1,22.$$

En neutralisant des solutions contenant du malate de cuivre par la soude et l'ammoniaque, M. Darmois met en évidence les sels alcalins :

$$M'CuNa$$
$$M'CuNH_4$$
$$M'Cu(OH)(NH_4)_2.$$

On peut continuer à ajouter de l'ammoniaque sans qu'il y ait précipitation d'hydroxyde. On arrive ainsi à des rotations dextrogyres et le complexe $MCu(NH_3)_4$ vraisemblablement formé est analogue à celui décrit par Schiff (24) pour l'acide tartrique. On peut retrouver ces mêmes résultats en partant du sulfate de cuivre et en ajoutant la quantité d'alcali nécessaire pour libérer l'hydroxyde de cuivre.

La courbe des variations continues de Job : $MH_2 + Cu(OH)_2$ faite dans ces conditions donne un changement net de pente pour $2MH_2$, 1Cu et un minimum pour : $2MH_2$, 3Cu. V = 50 cm³.

MH_2	3	2.25	2	1.50	1.20	1	0.75
O_4Cu	0	0.75	1	1.50	1.80	2	2.25
NH_4OH	0	1.50	2	3	3.60	4	4.50
α_V^{4dm}	— 0°12	— 0°68	— 1°	— 2°28	— 3°29	— 1°60	— 0°62
						sur solutions filtrées	

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et de sulfate de cuivre.

Courbes polarimétriques.

a) $2MH_2 + 1SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
1 cm³ SO_4Cu t = 23°

NaOH	0	1	2	3	3.5	4
α_V^{1dm}	— 0°08	— 0°15	— 0°24	— 0°35	— 0°39	— 0°35
NaOH	5	6				
	sol. opal.	ppté				
α_V^{1dm}	— 0°13	— 0°07				
		s/sol. filtrée				

b) $2MH_2 + 2SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
2 cm³ SO_4Cu t = 23°

NaOH	0	1	2	3	4	4.5
α_V^{1dm}	— 0°11	— 0°18	— 0°32	— 0°54	— 0°77	— 0°83
NaOH	5	6	7			
			ppté			
α_V^{1dm}	— 0°75	— 0°30	— 0°10			

sol. très bleue s/sol. filtrée

c) $2MH_2 + 3SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
3 cm³ SO_4Cu t = 23°

NaOH	0	2	4	5	6	7
α_V^{1dm}	— 0°13	— 0°35	— 0°90	— 1°23	— 1°32	— 0°84
						pptés.
NaOH	8	9	10			
α_V^{1dm}	— 0°25	— 0°10	— 0°06			

mesures sur solutions filtrées

d) $2MH_2 + 4SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
4 cm³ SO_4Cu t = 23°

NaOH	5	6	7
α_V^{1dm}	— 1°50	— 2°03	— 1°48

ppté sur solution filtrée

e) $2MH_2 + 5SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
5 cm³ SO_4Cu t = 23°

NaOH	5	6	7
α_V^{1dm}	— 1°68	— 2°40	— 1°80

ppté sur solution filtrée

De ces courbes nous pouvons déduire : qu'à partir de 2 molécules d'acide malique et 3 molécules de sulfate de cuivre, le minimum se produit toujours à 6 molécules de soude quelque soit l'excès de sulfate de cuivre ; que le pouvoir rotatoire est d'autant plus grand qu'il y a plus de sulfate de cuivre ce qui tend à prouver que l'on est en présence d'une réaction équilibrée.

La cristallisation est abondante pour 5 molécules de soude. Nous avons fait cristalliser les mélanges suivants :

I	2 cm³MH_2	II	2 cm³MH_2	III	2 cm³MH_2
	3 cm³SO_4Cu		4 cm³SO_4Cu		5 cm³SO_4Cu
	5 cm³NaOH		5 cm³NaOH		5 cm³NaOH

Dans les trois cas, les mêmes cristaux verts précipitent desséchés à 100°, à poids constant, ils deviennent bleus et retiennent encore 1 molécule d'eau.

Le dosage iodométrique du cuivre dans les trois cas donne les teneurs suivantes :

I : 40,62 %
II : 40,79 %
III : 40,74 %.

La quantité théorique de M'_2Cu_3, $1H_2O$ serait 40,57 %.

Les cristaux sont bien dans les trois cas M'_2Cu_3.

Pour $2MH_2 + 2SO_4Cu$: le minimum obtenu à 4 cm³ 5 de soude ne peut s'expliquer que par une réaction équilibrée.

MCu se formant à 4NaOH et M'_2Cu_3 tendant à se former vers 5,3 NaOH. Pour 6 cm³ de soude, on a une solution très bleue correspondant à M'CuNa et qui précipite avec un excès de soude.

Quant à la courbe $2MH_2 + 1SO_4Cu$ on peut difficilement en tirer des conclusions.

Courbes électrométriques.

a) $2MH_2 + 1SO_4Cu$:

10 cm³ MH_2 $t = 19°$
5 cm³ SO_4Cu

Les mesures ont été faites à l'électrode à quinhydrone associée à l'électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium.

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	1.59	1.85	2.16	2.46	2.75	3.00	3.28	3.59
NaOH	16	18	20	22	24	25	26	
pH	3.93	4.30	4.66	5.05	5.85	9.13	9.91	

La courbe présente un palier très marqué pour 5 molécules de soude correspondant au composé M'Cu Na. En effet, il y a 1 molécule d'acide malique en trop qui demande pour être neutralisée 2 molécules de soude. Pour donner l'oxyde, le sulfate de cuivre demande également 2 molécules de soude. Il se forme une molécule MCu qui

pour être transformée en M'Cu Na, demande une molécule de soude. D'où les 5 molécules nécessaires.

b) $2MH_2 + 2SO_4Cu$:

10 cm³ MH_2 $t = 21°$
10 cm³ SO_4Cu

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
pH	1.53	1.73	1.94	2.20	2.44	2.64	2.86	3.07	3.28	3.53
NaOH	20	22	24	26	28	29	29.5	30	31	32
pH	3.80	4.13	4.44	4.78	5.29	5.81	6.89	8.31	9.25	9.72

Palier pour 30 cm³ de soude correspondant au composé M' Cu Na.

c) $2MH_2 + 3SO_4Cu$:

10 cm³ MH_2 $t = 21°$
15 cm³ SO_4Cu

NaOH	0	4	8	12	16	20	24	26	28	29
pH	1.47	1.85	2.28	2.69	3.05	3.43	4.02	4.45	4.97	5.19
NaOH	30	32	34	36	38	39	40			
pH	5.41	5.64	5.94	6.38	7.95	9.01	9.54			

Le palier n'est pas aussi net que pour les deux courbes précédentes, mais pour cette dernière à partir de 30 cm³ de soude, l'hydroxyde de cuivre précipite ce qui doit fausser les résultats. Néanmoins, pour 40 cm³ de soude correspondants à M'Cu Na et à la neutralisation de l'excès de sulfate de cuivre la solution a un pH fortement alcalin.

Il résulte donc de ces trois courbes que le corps qui se forme en solution est toujours M'Cu Na et que la solution est fortement alcaline.

Courbes de neutralisation par l'ammoniaque de mélanges d'acide malique et de sulfate de cuivre :

a) $2MH_2 + 2SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
2 cm³ SO_4Cu $t = 20°$

NH_4OH	0	1	2	3	4	4.5	5
α_V^{1dm}	— 0°11	— 0°19	— 0°32	— 0°51	— 0°74	— 0°82	— 0°76
NH_4OH	5.5	6	7	8	9	10	11
α_V^{1dm}	— 0°64	— 0°40	— 0°52	— 0°50	— 0°35	+ 0°10	+ 0°30
NH_4OH	12	13	14	15	20		
α_V^{1dm}	+ 0°50	+ 0°50	+ 0°60	+ 0°65	+ 0°65		

b) $2MH_2 + 3SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
3 cm³ SO_4Cu t = 20°

NH_4OH	0	2	4	5	6	7	8
α_V^{1dm}	— 0°13	— 0°37	— 0°88	— 1°30	— 1°38	— 1°38	— 1°34
NH_4OH	9	10	11	12	13	14	15
α_V^{1dm}	— 1°30	— 1°	— 0°85	— 0°70	— 0°25	0°	(1)

c) $2MH_2 + 4SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
4 cm³ SO_4Cu t = 21°

NH_4OH	5	5.5	6	6.5	7
α_V^{1dm}	— 1°50	— 1°80	— 1°96	— 1°90	— 1°36
				précipité	immédiat

d) $2MH_2 + 5SO_4Cu$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
5 cm³ SO_4Cu t = 20°

NH_4OH	5	5.5	6	6.5	7
α_V^{1dm}	— 1°64	— 2°02	— 2°36	— 2°16	— 1°84
				précipité	immédiat

Avec l'ammoniaque et pour les courbes $2MH_2 + 2SO_4Cu$ et $2MH_2 + 3SO_4Cu$, nous avons des solutions d'un bleu très foncé. Les mesures sont plus difficiles à effectuer.

Pour la courbe $2MH_2 + 2SO_4Cu$ on retrouve le même maximum qu'avec la soude à 4 cm³ 5, un minimum à 6 cm³ correspondant au complexe $M'CuNH_4$. On retrouve sur cette courbe les rotations dextrogyres, signalées par M. Darmois, correspondant au complexe $MCu(NH_3)_4$.

Quant aux autres courbes elles indiquent un maximum correspondant à M'_2Cu_3 et ne donnent pas d'autres renseignements.

Variation du pouvoir rotatoire avec la dilution :

a) MCu : 25 cm³ de sulfate de cuivre sont précipités par la soude et lavés.

(1) trop coloré en tube de 2 cm.

Avec 25 cm³ d'acide malique, la dissolution est complète.

Solutions de MCu	$\frac{M}{2}$	$\frac{M}{4}$	$\frac{M}{8}$	$\frac{M}{16}$	$\frac{M}{32}$
$[\alpha]_V$	— 93°	— 92°	— 91°	— 90°	— 92°
$[\alpha]_I$	— 107°	— 106°	— 105°	— 104°	— 106°

Le pouvoir rotatoire ne subit pratiquement pas de variation au cours de la dilution. Les constantes spécifiques de ce corps rapportées au sel anhydre sont :

$$[\alpha]_V = -\ 92^\circ$$
$$[\alpha]_I = -\ 106^\circ$$
$$\rho = 1{,}15.$$

M'Cu Na : Même préparation que pour MCu mais avec 25 cm³ de soude en plus, on obtient une solution très bleue.

Solutions de M'CuNa	$\frac{M}{4}$	$\frac{M}{8}$	$\frac{M}{16}$	$\frac{M}{32}$	$\frac{M}{64}$	$\frac{M}{128}$	$\frac{M}{256}$
α_V^{1dm}	— 2°60	— 1°15	— 0°58	— 0°32	— 0°17	— 0°08	— 0°04

Le pouvoir rotatoire varie peu avec la dilution et sans mutarotation. A la concentration M/4 les constantes spécifiques, rapportées au sel anhydre, sont :

$$[\alpha]_V = -\ 47^\circ$$
$$[\alpha]_I = -\ 103^\circ$$
$$\rho = 2{,}19.$$

Cryoscopie :

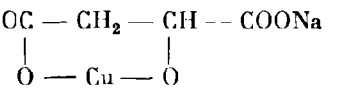
La solution précédente est mise à concentrer dans le vide. Il n'y a pas de cristallisation. M'Cu Na est très soluble dans l'eau et l'on arrive à une pâte très bleue que l'on peut dessécher à 105° jusqu'à poids constant.

Le corps à 105° est anhydre.

2 g. 051 M'Cu Na sont dissous dans 25 cm³ d'eau.

$$\Delta t = 0^\circ 70$$
$$\text{poids moléculaire} = \frac{1850 \times 2.051}{0{,}70 \times 25} = 216.8$$

théoriquement 217,6. La molécule est donc simple si, l'on admet qu'il n'y a pas d'hydrolyse et comme les solutions sont alcalines on peut écrire la formule développée de ce corps :



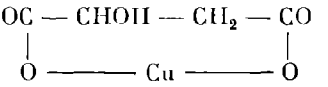
Conclusions :

L'étude polarimétrique des complexes cupro-maliques met nettement en évidence :

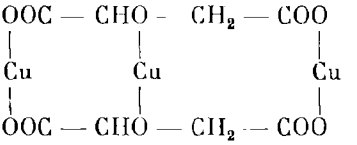
le malate acide :

$$(MH)_2Cu,\ 2H_2O$$

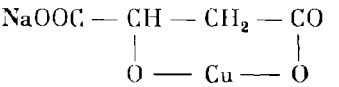
le malate : MCu



et le malate basique : M'_2Cu_3 (1 molécule d'eau à 100°).



Quant aux complexes alcalins ils dérivent du malate MCu : M'Cu Na (anhydre à 105°), M'Cu NH_4 :



Avec l'ammoniaque on obtient de plus des rotations dextrogyres correspondant au complexe : MCu $(NH_3)_4$.

Bibliographie du cuivre

1. Barreswill, *Archives. pharm.*, **25**, 1846, p. 556.
2. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 1906, p. 1285.
3. Bertrand et Thomas, *Guide pour les manipulations de chimie biologique*, 2e édition, 1913, p. 85.
4. Fr. Bullnheimer et E. Seitz, *Ber.*, **32**, II, 1899, p. 2347 ; — *Ber.*, **33**, I, 1900, p. 817.
5. Cantoni et Melle Zachoder, *Bull. Soc. Chim.*, **33**, 1905, p. 747.
6. Darmois, *C. R.*, **178**, 1924, p. 1981 ; — *Journal de Physique*, **5**, 1924, p. 225.
7. G. Deniges, *Chimie analytique* I, 6e édition, 1930, p. 687.
8. Dumanski et Chalisew, *Kolloïd zeits.*, **47**, 1929, p. 121.

9. Fehling, *Annalen*, **72**, p. 106 ; **106**, p. 75.
10. Fresenius R., *Traité d'analyse chimique quantitative*, 6e édition, 1891, p. 1077.
11. Gabiano, *C. R.*, **184**, 1927, p. 1059.
12. Giuntini, *C. R.*, **191**, 1930, p. 778 ; **193**, 1931, p. 340.
13. Grossmann Hermann, *Chem. Centralblatt*, **11**, 1907, p. 25.
14. K. Jellinck et H. Gordon, *Phys. Chemie*, **112**, 1924, p. 207.
15. L. Kahlenberg, *Z. f. Phy. Chemie*, **17**, 1895, p. 577.
16. Leibig, *Annalen*, **26**, p. 137.
17. Masson et Steele, *J. Chem. Soc.*, **75**, 1899, p. 725.
18. Munson et Walker, *J. amer. Chem. Soc.*, **28**, 1906, p. 663.
19. J. Packer et Wark, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1921, p. 1348.
20. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1911, p. 169.
21. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1912, p. 174.
22. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1912, p. 1614 et 1625.
23. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **103**, 1913, p. 1354.
24. Schiff, *Annalen*, **123**, 1862, p. 46.
25. Treadwell et Boll, *Analyse qualitative*, 2e édition, 1920, p. 221.
26. W. Wark, *J. Chem. Soc.*, **123**, 1923, p. 1826.
27. W. Wark, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1924, p. 2004.
28. E. Wark et W. Wark, *J. Chem. Soc.*, 1930, 2, p. 2474.
29. Werther, *Jahresb.*, 1844, p. 432.
30. Yen-Ki-Heng, *C. R.*, **198**, 1934, p. 1985.
31. Yen-Ki-Heng, *Bull. Soc. Chim.* (5), **3**, 1936, p. 993.

CONCLUSIONS DU PREMIER CHAPITRE

Les complexes tartriques du glucinium, zinc, cadmium, plomb, cuivre, présentent des analogies et des divergences qui permettent de grouper d'une part : le zinc, le cadmium, et le plomb et d'autre part : le cuivre et le glucinium.

Les complexes zinco-tartriques, cadmio-tartriques, plombo-tartriques contiennent l'acide et le métal en proportions équimoléculaires. Les complexes acides se présentent sous deux formes : l'une amorphe, l'autre cristallisée et se rapprochent ainsi, comme nous le verrons, des complexes nickelo-tartriques et cobalto-tartriques. La neutralisation par la soude des complexes acides conduit aux complexes monosodés. Pour le cadmium et le plomb, il a été mis en évidence des complexes disodés et même trisodés, ceux-ci (instables pour le cadmium) présentent des pouvoirs rotatoires considérables. La neutralisation par l'ammoniaque ne conduit pas à des complexes trialcalins.

Le cuivre agit tout autrement. S'il existe une catégorie de complexes dextrogyres contenant l'acide et le métal en proportions

équimoléculaires : TCu, T'Cu Na, T''Cu Na_2 ; il existe de plus une autre catégorie de complexes lévogyres dans lequel le rapport $\frac{\text{cuivre}}{TH_2} = 2$: T''Cu_2, T'Cu_2O Na, T''Cu_2O Na_2 (très instable). Avec l'acide malique, par suite de l'existence du groupement CH_2, le complexe saturé en cuivre est M'_2Cu_3 ; mais les complexes alcalins dérivent de MCu. Avec l'ammoniaque les complexes ammoniés : $TCu(NH_3)_4$ et $MCu(NH_3)_4$ ont été mis en évidence.

Le glucinium se rapproche un peu du cuivre par le fait qu'il contient plus d'un atome de métal par molécule d'acide. Les complexes $T'Gl_2(OH)$ et $M'Gl_2(OH)_2$ ont été mis en évidence. De plus il existe un complexe tartrique saturé en glucinium : $T''Gl_3$ $(OH)_2$ soit sous cette forme envisagée par Rosenheim, soit sous une forme basique : $T''Gl_2$, GlO. Quant aux complexes monoalcalins : $T''Gl_2(OH)Na$ et $M'Gl_2(OH)_2$ Na, ce sont les complexes les plus alcalins que l'on puisse obtenir. Signalons pour ces complexes un pH de stabilité voisin de 8.

CHAPITRE DEUXIÈME

MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER DIVALENT

I. Complexes ferro-tartriques.

L'étude polarimétrique de ces complexes est rendue difficile d'une part par des colorations vertes très foncées et, d'autre part, par des précipitations. Néanmoins, nous indiquerons les résultats obtenus.

COURBES DES VARIATIONS CONTINUES DE JOB :

Acide tartrique et sulfate ferreux.

$V = 50$ cm³ $t = 16°$

TH_2	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
SO_4Fe	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
α_J^{4dm}	+ 7°60	7°56	7°14	6°62	6°	5°34	4°66	3°92	3°03	2°10

Si l'on effectue cette courbe en remplaçant le sulfate ferreux par de l'eau on observe une exaltation très nette du pouvoir rotatoire (25 cm³ TH_2 + 25 cm³ H_2O — α_J^{4dm} = + 4°35).

Cette exaltation semble maximum pour des proportions équimoléculaires d'acide et de sulfate ferreux.

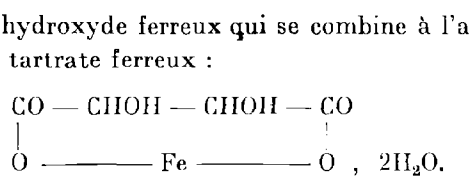
La courbe des variations continues de JOB effectuée en remplaçant l'acide tartrique par le tartrate acide de sodium est comparable à la courbe précédente.

Avec les mélanges de tartrate neutre de sodium et de sulfate ferreux on obtient un précipité de tartrate ferreux empêchant d'effectuer les mesures polarimétriques.

COURBES POLARIMÉTRIQUES DE NEUTRALISATION DE MÉLANGES D'ACIDE TARTRIQUE ET DE SULFATE FERREUX.

Avec des proportions équimoléculaires d'acide tartrique et de sulfate ferreux on obtient à partir d'une molécule de soude un précipité blanc de sulfate ferreux. Ce précipité est maximum lorsque l'on ajoute deux molécules de soude. A ce moment le sulfate ferreux est

transformé en hydroxyde ferreux qui se combine à l'acide tartrique pour donner le tartrate ferreux :



Ce sel est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, l'acide tartrique et le tartrate de soude ; il est soluble également dans les bases en donnant une solution verte tellement foncée que les mesures polarimétriques sont impossibles. Si l'on verse rapidement un peu plus de deux molécules de soude dans la solution contenant des proportions équimoléculaires d'acide tartrique et de sulfate ferreux on obtient un précipité vert qui semble maximum vers 3 molécules de soude. Ce précipité se redissout d'ailleurs vers 3,5 molécules de soude en donnant une solution verte qui abandonne assez rapidement de l'hydroxyde ferreux.

Nous avons vu que le tartrate neutre de sodium dissout le tartrate ferreux ; ainsi, au lieu d'employer des solutions équimoléculaires d'acide tartrique et de sulfate ferreux, a-t-on employé des solutions contenant 3 molécules d'acide tartrique pour une molécule de sulfate ferreux. L'addition de soude ne provoque plus alors de précipitation. Lorsqu'on neutralise les trois molécules d'acide tartrique, on obtient une solution jaune qu'un léger excès de soude fait virer au vert. La coloration obtenue est si foncée que les mesures polarimétriques sont impossibles.

En remplaçant la soude par l'ammoniaque on obtient également un précipité vert qui se redissout dans un excès d'ammoniaque ; la solution verte obtenue est stable et ne précipite plus d'hydroxyde ferreux. Cette solution verte a été préconisée comme réactif pour le dosage de l'oxygène à la place de l'acide pyrogallique.

Un excès d'acide tartrique évite la précipitation.

15 cm³ TH_2 V = 100 cm³
5 cm³ SO_4Fe t = 25°

NH_4OH	0	5	10	15	20	25	29.5	30	31	32	33
								(1)	(1)	(1)	trop
α_V^{4dm}	1°65	2°10	2°55	3°04	3°52	3°90	4°33	4°66	4°68	4°80	coloré

Le pouvoir rotatoire croît jusqu'à la neutralisation de l'acide

(1) les mesures sont effectuées avec le tube d'un décimètre.

tartrique. La solution verte obtenue ensuite empêche d'effectuer des mesures.

Courbe électrométrique de la neutralisation par la soude de mélanges équimoléculaires d'acide tartrique et de sulfate ferreux.

20 cm³ TH_2 $t = 16°$ (fig. 7)
20 cm³ SO_4Fe

NaOH	0	5	10	15	20	25	30	35	37.5	40
pH	1.46	1.83	2.15	2.45	2.68	2.93	3.20	3.58	3.91	4.78
NaOH	42.5	45	50	55	60	62.5	65	67.5	70	75
pH	6.58	6.65	6.84	7.13	7.72	8.08	8.64	9.16	9.95	10.72
NaOH	80	90								
pH	10.92	11.24								

La précipitation a lieu vers 42 cm³ 5 de soude et la redissolution vers 65 cm³ de soude. La courbe présente un palier très net à 2 molécules de soude correspondant au tartrate ferreux. Elle présente ensuite un changement net de pente vers 3 molécules de soude. A ce moment il se forme vraisemblablement un complexe monosodé T'FeNa mais ce complexe étant oxydable les mesures polarimétriques ne peuvent l'indiquer. Tandis que la mesure du pH avec l'électrode à hydrogène permet d'éviter en partie l'oxydation ; l'atmosphère au contact de la solution étant constituée par de l'hydrogène.

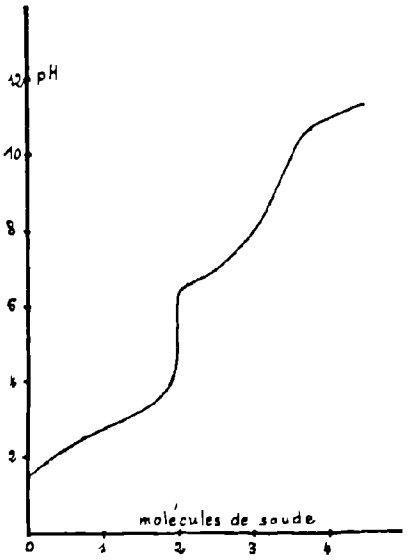


Fig. 7.

Un complexe monosodé a été mis en évidence par la courbe électrométrique précédente et par le fait de la redissolution du tartrate vert dans un excès de soude. W. Francke décrit également deux autres tartrates sodés : l'un $(C_4O_6H_4)_2$ $FeNa_2$ est un précipité blanc, amorphe, obtenu dans des solutions de nitrate ferreux et de tartrate de soude contenant un excès de tartrate ; l'autre $(C_4O_6H_4)_2FeNa_3$ est une poudre

verte, oxydable, obtenue en précipitant par l'alcool des solutions alcalines de sulfate ferreux et de tartrate de soude.

Ces complexes ne sont pas mis en évidence par la polarimétrie, l'oxydation fausse les résultats et il faudrait opérer dans une atmosphère d'azote.

Conclusions :

Le tartrate ferreux blanc ($C_4H_4O_6Fe$, $2H_2O$) précipite lorsque la solution est acide. Le tartrate vert dont W. Francke (1) indique la même formule précipite en solution neutre. On peut d'ailleurs passer d'un tartrate à l'autre. Le tartrate vert se dissout dans l'acide tartrique en donnant une solution jaune qui précipite du tartrate blanc. Celui-ci se dissout dans la soude en donnant le tartrate vert et la solution verte avec un excès de soude.

Il existe également une grande différence d'oxydabilité entre les deux tartrates. Le tartrate blanc est pratiquement inoxydable, alors que le tartrate vert l'est énormément.

Ibis. Complexes ferro-maliques.

L'étude polarimétrique est encore plus difficile que pour les complexes ferrotartriques ; même avec un excès de malate de soude on n'évite plus les précipitations. De plus, la coloration verte est intense et ne permet pas de mesures polarimétriques.

Une courbe de neutralisation par la soude en partant de 3 molécules d'acide malique et de 1 molécule de sulfate ferreux donne les résultats suivants :

		6 cm³ MH_2		V = 50 cm³		
		2 cm³ SO_4Fe		t = 18°		
NaOH	0	4	8	10	12	13
α_V^{2dm}	— 0°07	— 0°20	— 0°36	— 0°48	— 0°49	trop coloré
NaOH	14	16				
α_V^{2dm}	ppté et coloré	ppté liquide incolore — 0°43				

Le pouvoir rotatoire passe par un minimum pour 12 cm³ de soude correspondant à la neutralisation de l'acide malique et à la formation du malate ferreux. La solution qui est jaune vire au vert intense avec un excès de soude. Les mesures polarimétriques sont alors

impossibles. A 14 cm³ de soude apparaît un précipité vert qui correspond peut-être au sel monosodé.

Quant au complexe disodé il n'existe certainement pas. La solution correspondant à 16 cm³ de soude est incolore et présente le pouvoir rotatoire du malate de soude. Wolff et Loiseleur (2) ont fait une étude sur l'oxydation biochimique du malate ferreux. Celui-ci s'oxyde à l'air incomplètement mais l'oxydase l'oxyde totalement. W. Francke (1) signale comme complexes le malate ferreux $C_4H_4O_5Fe$ et le sel alcalin $(C_4H_4O_5)_2FeNa_2$; sels analogues aux complexes ferro-tartriques signalés par l'auteur.

Bibliographie du Fer

1. W. Francke, *Annalen*, **486**, 1931, p. 242 ; **491**, 1931, p. 30.
2. Wolff et Loiseleur, *C. R.*, **183**, 1926, p. 1134.

II. Complexes nickelo-tartriques.

Tupputi (8), Werther (9), Tower (6) préparèrent le tartrate de nickel en saturant l'acide tartrique, à l'ébullition, par de l'hydroxyde de nickel, fraîchement précipité, ou par le carbonate. Ils obtiennent ainsi une poudre vert pâle, insoluble dans l'eau chaude ou froide, mais soluble dans les alcalis chauds.

Tower (6) dissout l'hydroxyde de nickel dans l'acide tartrique dilué et froid. La solution obtenue portée à l'ébullition donne un précipité de tartrate de nickel. Celui-ci peut donc se trouver sous deux formes : l'une soluble, l'autre insoluble. Pickering (5) par l'action d'un sel de nickel sur le tartrate de sodium obtient un précipité gélatineux, facilement soluble, qui devient rapidement insoluble et cristallin.

La forme soluble gélatineuse donne un pourcentage de nickel de 23.30 % correspondant à un sel hydraté.

La forme insoluble donne 27.8 % de nickel correspondant au sel anhydre TNi.

Tower (6) et (7) a déterminé le point de congélation des solutions aqueuses de tartrate de nickel : le poids moléculaire décroît avec la dilution. La conductibilité moléculaire des solutions aqueuses de tartrate de nickel est exceptionnellement petite. Elle croît avec la dilution. Tower interprète ces faits en admettant, en solution concentrée, l'existence de molécules doubles $(TNi)_2$.

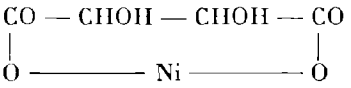
En diluant on aurait un équilibre entre les deux formes :

$$(TNi)_2 \rightleftarrows 2TNi.$$

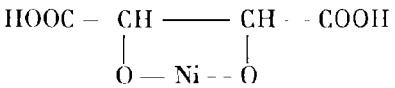
Le pouvoir rotatoire du tartrate de nickel diminue d'ailleurs au cours de la dilution :

Conc. C en mol. °/oo	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{160}$
$t = 22°$					
$[\alpha]_V$	+ 28°3	+ 26°45	+ 22°4	+ 19°2	+ 16°4

Quant aux deux formes du tartrate de nickel on peut admettre que le tartrate insoluble est :



et le tartrate soluble :



Courbes des variations continues de Job :

a) $TH_2 + SO_4Ni$:

V = 20 cm³

TH_2	6	5	4.5	4	3.5	3	2.5	2	1
SO_4Ni	0	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5
α_V^{2dm}	1°39	1°27	1°14	1°11	0°94	0°81	0°74	0°47	0°24

b) $TH_2 + Ni(OH)_2$:

V = 50 cm³ $t = 19°$

TH_2	3	2.5	2	1.75	1.5	1.25
$(NO_3)_2Ni$	0	0.5	1	1.25	1.5	1.75
NaOH	0	1	2	2.50	3	3.50
α_V^{4dm}	0°55	0°65	1°50	2°32	3°56	précipité

c) $THNa + Ni(OH)_2$:

V = 50 cm³ $t = 20°$

TH_2	3	2.5	2	1.75	1.5	1.25
$(NO_3)_2Ni$	0	0.5	1	1.25	1.5	1.75
NaOH	3	3.5	4	4.25	4.5	4.75
α_V^{4dm}	1°10	1°72	3°	6°12	6°85	5°95
				(1)	(1)	(1)

(1) pour ces trois dernières solutions le pouvoir rotatoire décroit avec le temps puis, apparait un précipité.

d) $TNa_2 + SO_4Ni$:

V = 25 cm³

TNa_2	0	1	2	2.5	3	4	5
SO_4Ni	5	4	3	2.5	2	1	0
α_V^{2dm}	0	2°94	6°32	7°23	6°57	4°57	3°40

e) $TNa_2 + Ni(OH)_2$:

V = 50 cm³ t = 16°5

TH_2	3	2.5	2.25	2	1.75	1.5	1.25	1
$(NO_3)_2Ni$	0	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
NaOH	6	6	6	6	6	6	6	6
α_V^{4dm}	1°65	4°	5°16	5°80	6°10	6°30	5°50	4°65

D'après la courbe (*a*) nous voyons qu'il n'y a aucune action entre l'acide tartrique et le sulfate de nickel, pour les autres courbes le pouvoir rotatoire est maximum pour les rapports $\frac{TH_2}{Ni} = 1$, $\frac{THNa}{Ni} = 1$ et $\frac{TNa_2}{Ni} = 1$.

Pour la courbe (*e*) la mutarotation est rapide. Les pouvoirs rotatoires indiqués sont ceux extrapolés relatifs à l'instant O. Le pouvoir rotatoire diminue rapidement avec le temps ; pour la solution correspondant au maximum il est de 4° à l'équilibre au lieu de 6°30 à l'instant O. Nous pouvons donc conclure qu'il se forme avec l'acide tartrique et le nickel des complexes contenant une molécule d'acide pour un atome de nickel. Ces courbes ne mettent pas en évidence le complexe : $T''Ni_2$.

Courbes polarimétriques de neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et d'un sel de nickel.

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_2Ni$:

1 cm³ TH_2
1 cm³ $(NO_3)_2Ni$ V = 10 cm³

Courbe I (fig. 8)

NaOH	0	0.4	0.8	1	1.2	1.4	1.5	2
α_V^{2dm}	0°40	0°68	1°66	2°26	3°	4°	4°48	7°02
NaOH	2.4	3	3.4	3.6	4	4.2	4.6	5
α_V^{2dm}	8°64	10°72	11°18	11°36	11°64	12	12°44	12°77
NaOH	5.4	5.8	6	8	9.6	12.8	16	
α_V^{2dm}	12°91	13°09	13°18	13°50	13°82	13°64	13°82	

b) $2TH_2 + 1SO_4Ni$:

2 cm³ TH_2

1 cm³ SO_4Ni V = 20 cm³

Courbe II (fig. 8)

NaOH	0	2	2.5	3	3.5	4	4.25	4.5	4.75	5
α_V^{2dm}	0°56	1°91	2°34	2°78	3°17	3°48	4°04	5°06	6°70	7°60
NaOH	5.25	5.5	6	6.5	7	7.5	8	9	10	
α_V^{2dm}	8°	6°95	7°10	7°26	7°17	7°34	7°33	7°23	7°28	

La courbe I indique nettement un point d'inflexion pour 4 mol

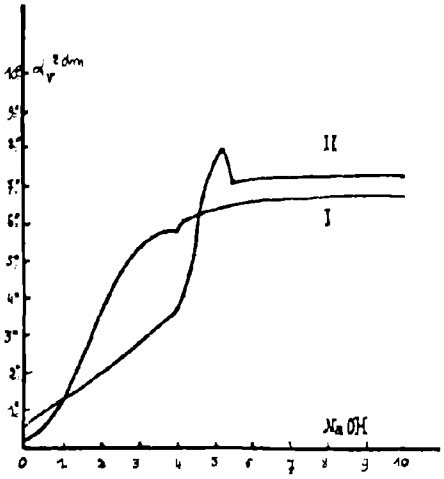


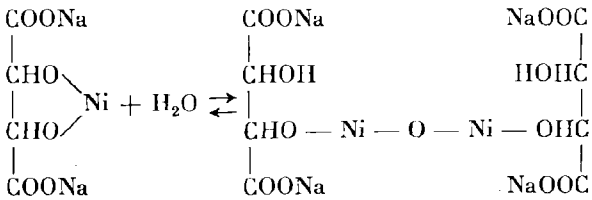
Fig. 8.

de soude correspondant au complexe disodé selon la réaction :

$$C_4O_6H_6 + (NO_3)_2Ni + 4NaOH = C_4O_6H_2NiNa_2 + 2NO_3Na + 4H_2O.$$

Les phénomènes de mutarotation et la variation du pouvoir rotatoire moléculaire avec la concentration prouvent que les solutions de ce corps contiennent en réalité deux corps actifs.

L'hypothèse d'isomères n'expliquerait pas la variation du pouvoir rotatoire avec la concentration. Celle-ci est en accord avec une hydrolyse partielle conduisant à l'équilibre :



Après 4 molécules de soude le pouvoir rotatoire augmente encore pour arriver à un palier. Nous verrons d'après la courbe de pH comment nous pouvons interpréter ce résultat.

Les phénomènes de mutarotation commencent à partir de 2 molécules de soude. Avec 3 molécules de soude on obtient un précipité qui serait T'NiNa selon la réaction :

$$C_4O_6H_6 + (NO_3)_2Ni + 3NaOH = C_4O_6H_3NiNa + 2NO_3Na + 3H_2O.$$

Avec 3,5 molécules de soude, les pouvoirs rotatoires sont négatifs et la viscosité est la plus forte.

J. P. Mathieu (3) a démontré que les rotations lévogyres sont dues aux particules colloïdales. Il ultrafiltre de telles solutions et trouve le filtrat toujours dextrogyre. D'après cet auteur le composé disodé n'existerait pas ; or les courbes de neutralisation le mettent nettement en évidence en solutions. La courbe II indique un point anguleux pour 4 molécules de soude. Il correspond au complexe $(TNa)_2Ni$ décrit par Fabian (2) et Tower (6). Ces auteurs préparèrent le tartrate de nickel et de potassium par action de la crème de tartre sur le carbonate de nickel à la température d'environ 50° ; la substance verdâtre obtenue desséchée à 110° correspond à $H_8O_{12}NiK_2$.

Tower (6) montre que ce corps se décompose lentement à froid et plus rapidement à chaud en tartrate de potassium et tartrate de nickel.

$$C_8H_8O_{12}NiK_2 = C_4H_4O_6Ni + C_4H_4O_6K_2.$$

D'après l'étude du point de congélation et de la conductibilité les auteurs supposent la dissociation de ce complexe en K^+K^+ et $C_8H_8O_{12}Ni^{--}$. Jusqu'à 4 molécules de soude le tartrate double de sodium et de nickel se forme. Au delà de 4 molécules de soude ce complexe est démoli et c'est le dérivé disodé $T''NiNa_2$ qui se forme ; la molécule d'acide tartrique supplémentaire donnant du tartrate de soude. La différence d'ordonnées des courbes I et II (fig. 8) correspond en effet à une molécule de tartrate de soude.

$1TH_2 + nSO_4Ni$: Les courbes peuvent être effectuées avec 2,3 et jusqu'à 5 molécules de nickel. On a avec un excès de soude un palier vers 7°. Il semble bien qu'il s'agisse ici d'une dissolution physique de l'hydroxyde de nickel à la faveur du complexe formé.

Courbes électrométriques de la neutralisation par la soude de $1TH_2 + 1SO_4Ni$:

$\cdot$ 5 cm³ TH_2 + 5 cm³ SO_4Ni $t = 19°$

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11
pH	1.91	2.23	2.62	2.89	3.30	3.61	4.37	6.20
NaOH	12	13	14	15	16	17	18	19
pH	7.02	7.67	8.05	8.44	8.93	9.80	11.01	11.80
NaOH	20	21	22	23	24	25	26	
pH	12.21	12.42	12.54	12.64	12.72	12.78	12.81	

La courbe de pH (fig. 9 en pointillé) indique un palier vertical à deux molécules de soude correspondant au tartrate de nickel (TNi). Vers trois molécules de soude le coude très net indique la formation du dérivé monosodé. A 4 molécules de soude un changement brusque de pente correspond au dérivé disodé.

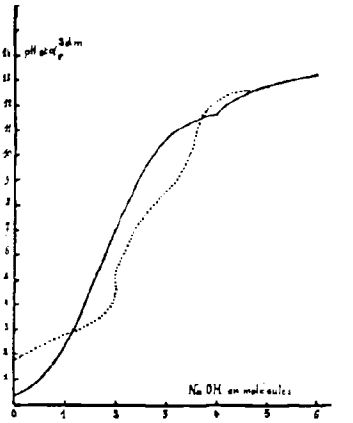


Fig. 9.

En rapprochant les deux courbes pH et pouvoir rotatoire (en trait plein) on voit que le dérivé disodé est stable en milieu fortement basique pH > 12 ; ce fait peut expliquer qu'un excès de soude, rendant plus alcalin encore la solution, favorise la formation du complexe disodé d'où l'augmentation du pouvoir rotatoire après 4 molécules de soude. Cette explication est vérifiée par l'étude suivante.

Courbe polarimétrique de neutralisation par l'ammoniaque de $1TH_2 + 1\,(NO_3)_2Ni$:

2 cm³ TH_2, 2 cm³ $(NO_3)_2Ni$ V = 50 cm³ (fig. 10)

NH_4OH	0	2	4	5	6	7	8	9
α_V^{4dm}	0°38	1°60	4°85	6°43	6°70	6°08	5°35	4°70
							↓	↓
				ppté	ppté immédiat	ppté	4°25 et ppté	3°25 et ppté

NH_4OH	10	11	12	13	14	15	20	30
α_V^{4dm}	4°16	3°60	3°40	3°40	3°16	3°10	2°20	1°30
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	2°05	1°20	— 1°48	— 1°	— 0°56	0°	2°	1°18
	ppté	et ppté opalescence						
NH_4OH	40	$T(NH_4)_2$						
α_V^{4dm}	1°20	1°10						
	↓							
	1°10							

Avec l'ammoniaque le maximum de pouvoir rotatoire à l'instant O correspond à 3 molécules d'ammoniaque : c'est-à-dire au dérivé

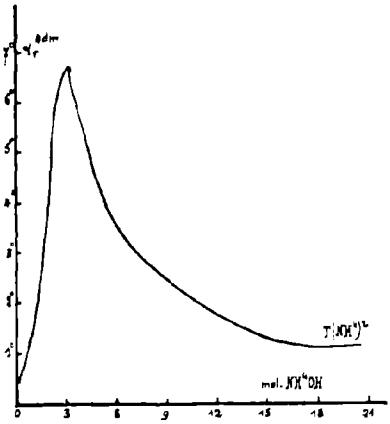


Fig. 10.

monoammoniacal. Après ce maximum le pouvoir rotatoire décroît et la redissolution de ce complexe ne se produit qu'à 6 molécules d'ammoniaque. Avec la soude la redissolution se fait un peu avant 4 molécules de soude. Pour cette teneur en ammoniaque le pouvoir rotatoire à l'équilibre est lévogyre. Le pouvoir rotatoire pour de fortes proportions d'ammoniaque tend vers celui du tartrate neutre d'ammonium tandis que la solution primitivement verte devient bleue ; cette teinte est due à la solubilité de l'hydroxyde de nickel dans l'ammoniaque. Avec l'ammoniaque nous n'obtenons plus le complexe diammoniacal et les forts pouvoirs rotatoires du dérivé disodé. Ce fait est dû à la faible basicité de l'ammoniaque :

5 cm³ TH_2 + 5 cm³ SO_4Ni :

NH_4OH	12	15	20	40
pH	9.77	9.97	10.25	11.09

Ce tableau indique que le pH de stabilité du complexe dialcalin n'est pas atteint.

IIbis. Complexes nickelo-maliques.

Les travaux sur le malate de nickel sont peu nombreux. Tower (7) et Pickering (5) ont étudié le malate de nickel au point de vue chimique. Selon le dernier auteur le malate de nickel retient une molécule d'eau à 100° et devient anhydre à 140°. Quant aux sels alcalins ils n'ont pas été étudiés.

Courbes des variations continues de Job :

Les courbes construites pour les mélanges d'acide malique ou de malate acide et de sel de nickel sont des courbes de dilution sans exaltation du pouvoir rotatoire.

Les courbes correspondant aux mélanges $MNa_2 + (NO_3)_2Ni$ et $MH_2 + Ni(OH)_2$ ne peuvent être tracées que jusqu'au rapport : $\frac{\text{acide}}{\text{sel de Ni}} = 2$ Pour le rapport 1 il y a précipitation de malate de nickel. Pour les mélanges de malate acide de sodium et d'hydroxyde de nickel on observe une prise en gelée même à de fortes dilutions pour des proportions équimoléculaires de ces corps. Quant à la courbe $MNa_2 + Ni(OH)_2$ elle ne peut être construite, l'hydroxyde de nickel ne se dissolvant pas dans le malate neutre de sodium. Toutes ces courbes indiquent que l'acide malique et le nickel se combinent en proportions équimoléculaires.

Courbes polarimétriques de neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et de nitrate de nickel.

a) $1MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$: Le pouvoir rotatoire croît en valeur absolue lorsque la proportion de soude ajoutée croît de 0 à 2 molécules ; à ce moment un léger précipité apparaît ; pour 2,5 molécules de soude il devient abondant, mais il se redissout pour 3 molécules, puis la solution se prend rapidement en gelée. Pour 4 molécules on observe un précipité d'hydroxyde de nickel et le liquide filtré, incolore, a le pouvoir rotatoire du malate neutre de soude.

b) $2MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$:

4 cm³ MH_2 V = 50 cm³

2 cm³ $(NO_3)_2Ni$

Courbe I (fig. 11)

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12
α_V^{4dm}	—0°25	—0°36	- 0°58	—0°77	+0°34	+7°83	+11°07	ppté	—0°49
					léger ppté				

Le minimum à 8 cm³ de soude correspond au malate de nickel la molécule d'acide malique supplémentaire donnant du malate de

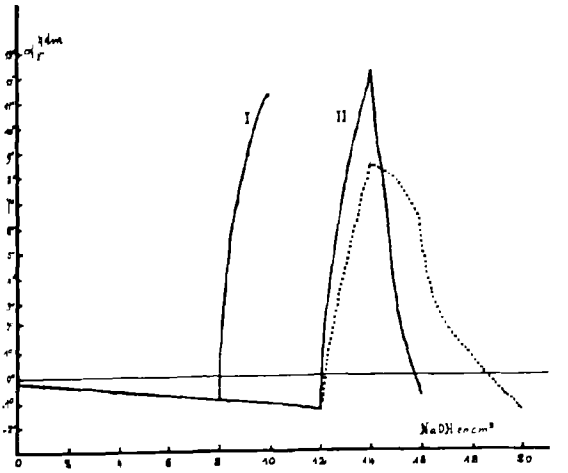


Fig. 11.

soude. A 10 cm³ de soude, le maximum fortement dextrogyre correspond au complexe monosodé M'NiNa. A 12 cm³ de soude l'hydroxyde de nickel précipite complètement. La solution incolore a le pouvoir rotatoire du malate neutre de sodium.

Les solutions correspondant à 9 et 10 cm³ de soude présentent une très forte mutarotation. Les pouvoirs rotatoires indiqués sont ceux relatifs à l'équilibre.

$3MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$:

6 cm³ MH_2 V = 50 cm³

2 cm³ $(NO_3)_2Ni$

Courbe II (fig. 11)

NaOH	0	4	8	10	12	13	14
α_V^{4dm}	— 0°36	— 0°58	— 0°97	— 1°18	— 1°40	+ 7°40	+ 12°02
NaOH	14.5	15	16				
α_V^{4dm}	+ 7°40	+ 3°	— 0°80				

Le minimum a lieu pour 12 cm³ de soude. Il correspond au malate de nickel, les deux molécules d'acide malique supplémentaires donnent du malate neutre de sodium. Le maximum très fortement dextrogyre a lieu pour 14 cm³ de soude ; il correspond au complexe monosodé. A 16 cm³ de soude correspondant à la neutralisation totale nous avons une précipitation d'hydroxyde de nickel. La solution incolore présente le pouvoir rotatoire du malate neutre de sodium. Les solutions correspondant à 13 et 14 cm³ de soude présentent une très forte mutarotation : le pouvoir rotatoire augmente avec le temps.

Courbes polarimétriques de neutralisation par l'ammoniaque de $3MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$:

Il faut atteindre la proportion de $3MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$ pour éviter la précipitation.

6 cm³ MH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2Ni$

(Courbe en pointillé, fig. 11)

NH_4OH	11	12	13	14	15	16	17
α_V^{4dm}	— 1°22	— 1°32	+ 3°80	+ 8°28	+ 7°84	+ 5°60	+ 1°96
NH_4OH	18	20					
α_V^{4dm}	+ 0°76	— 1°40					

Les pouvoirs rotatoires indiqués sont ceux relatifs à l'équilibre. La courbe a la même allure que celle effectuée avec la soude. Le maximum est moins dextrogyre et après ce maximum le complexe monoammoniacal se démolit lentement. Il n'y a plus ici de précipitation d'hydroxyde de nickel par suite de la solubilité de l'hydroxyde dans l'ammoniaque ; le pouvoir rotatoire de la liqueur bleue obtenue tend lentement vers celui du malate neutre d'ammonium.

Courbes électrométriques de la neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et de nitrate de nickel :

a) $1MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$:

2 cm³ MH_2 t = 19°
2 cm³ $(NO_3)_2Ni$

Courbe I (fig. 12)

NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	2.20	2.82	3.29	3.82	7.04	7.72	9.02	9.16	9.64

$3MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$:

6 cm³ MH_2 $t = 18°$

2 cm³ $(NO_3)_2Ni$

Courbe II (fig. 12)

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	13	14	15	16
pH	1.85	2.54	3.03	3.48	4.04	4.71	7.23	7.85	9.98	11.31	11.51

La courbe I (fig. 12) de la neutralisation par la soude de propor-

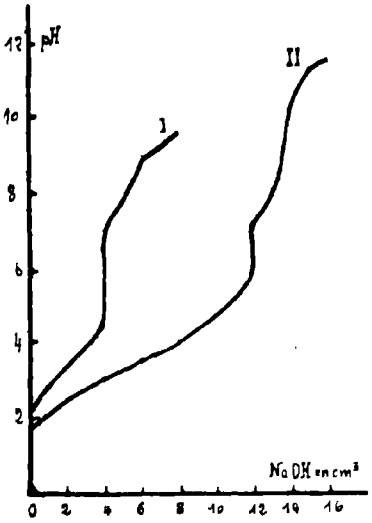


Fig. 12.

tions équimoléculaires d'acide malique et de nitrate de nickel indique nettement deux changements de pente pour 2 molécules et 3 molécules de soude correspondants respectivement au malate de nickel et à son sel monosodé. Signalons que pour ce sel le pH est nettement alcalin pH > 9.

La courbe II (fig. 12) indique également deux changements de pente pour 12 cm³ et 14 cm³ de soude correspondants aux points singuliers déjà indiqués par la polarimétrie : malate de nickel et son sel monosodé.

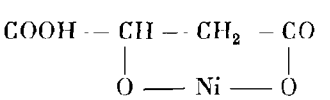
Préparation des complexes :

On dissout facilement une molécule d'hydroxyde de nickel fraîchement précipitée et lavée dans une molécule d'acide malique. On obtient une solution verte qui, à la concentration $\frac{M}{3}$ rapportée

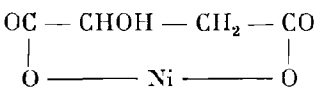
au sel anhydre, a un pouvoir rotatoire moléculaire : $[\alpha]_V = -14^{o}60$.

En concentrant la solution le malate de nickel cristallisé $C_4O_5H_4Ni$, très peu soluble, précipite ; desséché dans le chlorure de calcium il contient 3 molécules d'eau ; à 100° il perd une molécule d'eau.

Nous avons donc, comme pour le tartrate de nickel, 2 formes de malates de nickel : une forme soluble que l'on peut considérer comme l'acide nickelomalique :



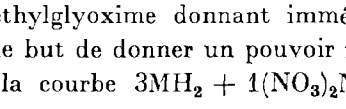
une forme insoluble correspondant au malate de nickel cristallisé :



Nous avons essayé de préparer le complexe monosodé ; même à de fortes dilutions nous avons une prise en gelée immédiate qui ne permet pas d'isoler ce complexe.

Le nickel n'est pas dissimulé dans la molécule ; une solution alcoolique de diméthylglyoxime donnant immédiatement un précipité rouge. Dans le but de donner un pouvoir rotatoire plus exact nous avons repris la courbe $3MH_2 + 1(NO_3)_2Ni$ au voisinage du maximum en ajoutant de la soude $\frac{N}{10}$. En partant de 6 cm³ M^{H_2} + 2 cm³$(NO_3)_2Ni$ dans un volume de 50 cm³ nous avons $\alpha_V^{4dm} = +13^{o}02$; puisqu'il y a 4 cm³ MNa_2 en trop dont le pouvoir rotatoire est $\alpha_V^{4dm} = -0^{o}77$ on peut, sans grande erreur, admettre le maximum polarimétrique corrigé à : $+13^{o}79$. Le pouvoir rotatoire moléculaire pour le sel anhydre, à la concentration $\frac{M}{25}$ est : $[\alpha]_V = +400^{o}$.

D'autre part, ce sel étant alcalin en solution il est rationnel de lui attribuer la formule :



En résumé, le tartrate de nickel comme le malate de nickel peut se présenter sous deux formes ; une soluble et l'autre insoluble.

Le dérivé monoalcalin existe également pour les deux acides et correspond au maximum de viscosité des solutions.

Avec l'acide malique, il n'existe pas de dérivé disodé comme avec l'acide tartrique ; ceci est dû à l'existence du groupement CH_2 dans la molécule.

Pour l'acide malique le complexe monoalcalin a un fort pouvoir rotatoire dextrogyre.

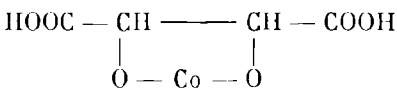
BIBLIOGRAPHIE DU NICKEL

1. J.-L. DELSAL, *C. R.*, **202**, 1936, p. 1280.
2. FABIAN, *Ann.*, **103**, 1857, p. 248.
3. J.-P. MATHIEU, *C. R.*, **197**, 1933, p. 56.
4. H. PARISELLE et MOUSSIEGT, *Bull. Soc. Chim.*, **53**, 1933, p. 659.
5. PICKERING, *J. Chem. Soc.*, **107**, 2, 1915, p. 942.
6. TOWER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **22**, 1900, p. 503.
7. TOWER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **24**, 1902, p. 1012.
8. TUPPUTI, *Annales de Chimie*, **78**, 1811, p. 164.
9. WERTHER, *J. für prack. Chemie*, **32**, 1844, p. 400.

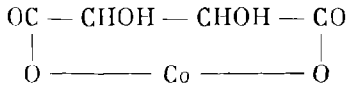
III. Complexes cobalto-tartriques.

TOWER (5) prépare le tartrate de cobalt de la même façon que celui de nickel. Il dissout à chaud dans l'acide tartrique l'hydroxyde de cobalt ou le carbonate de cobalt. Il obtient une poudre rose pâle très peu soluble dans l'eau chaude ou froide. (M. BRUHAT (1) a préparé une solution à 1 g. °/oo). Desséchée à 120° elle contient 28,23 % de cobalt et correspond au tartrate anhydre.

Si on dissout l'hydroxyde de cobalt à froid dans l'acide tartrique, on obtient une solution rose qui, concentrée, laisse déposer des cristaux, rose foncé, de tartrate de cobalt qui peut se présenter sous deux formes, comme le tartrate de nickel : une soluble correspondant à un acide cobaltotartrique :



l'autre, insoluble, correspondant au tartrate de cobalt cristallisé :



TOWER (5) (6) a fait pour le tartrate de cobalt la même étude des

points de congélation et de conductibilité moléculaire que pour le tartrate de nickel. L'auteur conclut qu'en solutions concentrées le tartrate de cobalt doit se trouver sous la forme de molécules doubles $(TCo)_2$, l'hydrolyse conduisant à l'équilibre :

$$(TCo)_2 \rightleftarrows 2TCo.$$

Tower en mélangeant comme il l'avait fait pour le nickel de la crème de tartre et du carbonate de cobalt obtient une solution rose foncée, en la concentrant sous l'acide sulfurique elle abandonne des cristaux roses qui semblent être du tartrate de cobalt. Tower ne réussit pas à préparer T_2K_2Co. Au contraire, Pickering (4) en mélangeant un excès de tartrate de potassium et un sel de cobalt obtient des petites plaques carrées roses de tartrate double T_2K_2Co. Ce sel est très soluble dans l'eau. Il retient $4H_2O$ à 100°. et est anhydre à 150°.

J. P. Mathieu (3) prépare le sel correspondant de sodium en mélangeant un excès de tartrate de soude avec un sel colbateux. Des aiguilles microscopiques, rose pâle, groupées en forme d'oursin, déposent rapidement. Les cristaux desséchés à 120° correspondent à T_2Na_2Co. En solution aqueuse le cobalt n'est pas dissimulé et se comporte comme un ion positif dans l'électrolyse. Ce sel analogue au sel correspondant T_2Na_2Ni doit être considéré comme un sel double : TCo, TNa_2. De plus, il existe en milieu alcalin le dérivé disodé $T''CoNa_2$. Ce sel a été isolé par Mathieu. Il mélange du nitrate de cobalt et de l'acide tartrique en volumes égaux et ajoute de la soude jusqu'à redissolution du précipité formé. Si on ajoute de la base par petites quantités, en agitant, on observe que la viscosité croît brusquement jusqu'à former un gel transparent rouge. Quelques heures après cette gelée abandonnée dans un flacon bouché est transformée en une solution très oxydable qui laisse déposer des cristaux microscopiques roses, ceux-ci desséchés à 120° correspondent à $T''CoNa_2$. Dans ce sel le cobalt est dissimulé, l'oxydation ne donne pas un précipité de sesquioxyde, mais une coloration verte signalée par Job (2). On doit d'après Mathieu considérer ce sel comme ayant pour formule : $(C_4H_2O_6Co)Na_2$.

Tower en mélangeant une molécule de tartrate de cobalt et une molécule de potasse obtient une masse gélatineuse donnant un précipité se dissolvant dans un excès de potasse. Tower a essayé d'isoler ce précipité et de l'analyser. Il a observé que sa teneur en cobalt était variable ; ce précipité se forme d'ailleurs en partant d'une

molécule de tartrate de cobalt pour 0,5 molécule de potasse et ne disparaît que pour 1,5 molécules de potasse. En résumé, le tartrate TCo et son sel disodé existent. La très grande analogie avec le nickel nous fait penser que le dérivé monosodé doit exister. Dans le but de préciser cette question, nous avons effectué une étude polarimétrique, non pas avec la soude qui donne des solutions très oxydables, mais avec l'ammoniaque.

Courbes polarimétriques de neutralisation par l'ammoniaque de mélanges $TH_2 + (NO_3)_2Co$.

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_2Co$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2Co$ $t = 20°$

NH_4OH	0	2	4	5 à 7	8	9	10	15
α_J^{1dm}	+0°10	+0°15	+0°15	ppté immédiat	—4°36	—3°90	—3°80	—3°30

Le maximum dextrogyre a lieu pour 2 molécules d'ammoniaque et correspond à TCo. Après ce maximum la solution précipite. Pour 3 molécules d'ammoniaque le précipité semble maximum et le pouvoir rotatoire mesuré sur la solution décantée est déjà lévogyre. Pour 4 molécules d'ammoniaque le précipité est redissous et le pouvoir rotatoire lévogyre passe par un minimum correspondant au complexe diammoniacal.

Après ce minimum l'excès d'ammoniaque démolit lentement le complexe. Par oxydation la solution devient de plus en plus foncée.

L'ordre de grandeur de ce pouvoir rotatoire ,pour la concentration $\frac{M}{25}$, rapporté au sel anhydre, est $[\alpha]_J = -450°$.

b) $2TH_2 + 1(NO_3)_2Co$:

4 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2Co$ $t = 20°$

NH_4OH	7	8	9	10	11	12	13
α_J^{1dm}	+ 0°32	—0°06	—1°70	—3°30	—3°72	—4°	—3°96

NH_4OH	14	15	20
α_J^{1dm}	—4°	—3°90	—3°84

Avec une telle proportion d'acide tartrique la précipitation est

évitée pendant une minute environ pour la solution à 9 cm³ d'ammoniaque et quelques minutes pour celle correspondant à 10 cm³ d'ammoniaque. Nous avons toujours un minimum polarimétrique fortement lévogyre à 12 cm³ d'ammoniaque correspondant au dérivé diammoniacal $T''Co(NH_4)_2$. Après ce minimum le complexe se démolit très lentement.

Aucun point singulier ne permet dans ces deux courbes polarimétriques de conclure à l'existence du dérivé monoammoniacal.

Courbe électrométrique de la neutralisation par la soude de $1TH_2 + 1(NO_3)_2Co$.

5 cm³ TH_2 + 5 cm³ $(NO_3)_2Co$ t = 18° (fig. 13).

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12	13
pH	1.54	2.10	2.52	2.87	3.30	3.70	5.38	6.07	6.25	6.40
NaOH	14	15	16	17	18	19	20	22.5	25	
pH	6°68	7.39	9.52	10.92	11.86	12.03	12.14	12.22	12.22	

En reportant sur le même graphique les courbes de pH et de pouvoir rotatoire, on voit que le maximum TCo correspond sur la courbe de pH à un palier vertical très marqué. De 2 à 4 molécules de soude, nous traçons la courbe polarimétrique en pointillé par analogie avec celle obtenue avec $2TH_2$ et 1Co. Sur la courbe des pH, à 3 molécules de soude, un changement très net de pente doit correspondre au complexe monosodé. A 4 molécules de soude nous avons un palier sur la courbe des pH et un minimum polarimétrique très lévogyre. Ces deux points mettent en évidence le complexe dialcalin. Les solutions correspondant à 3 molécules de soude se prennent en gelée aussi bien avec le cobalt qu'avec le nickel.

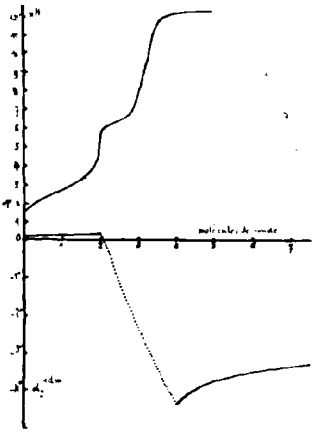


Fig. 13.

La courbe électrométrique met en évidence l'existence du complexe monoalcalin.

L'effet de l'acide tartrique empêchant la précipitation de l'hydroxyde de nickel et de l'hydroxyde de cobalt en milieu sodé, connu depuis Rose (1823) est dû à la formation des complexes dialcalins

T″Co Na_2 et T″ Ni Na_2 stables tous deux en solution dont le pH est plus grand que 12. Cette étude nous a permis de montrer l'analogie existant entre les complexes nickelo-tartriques et cobalto-tartriques.

IIIbis. Complexes cobalto-maliques.

Pickering (4) en dissolvant dans l'acide malique du carbonate de cobalt, obtient des cristaux du sel normal MCo. Ces cristaux sont peu solubles, ils retiennent $2H_2O$ à 100° et deviennent anhydres après une légère décomposition à 150°. Quant aux sels alcalins nous n'avons trouvé aucune bibliographie à leur sujet.

Courbes des variations continues de Job :

a) $MH_2 + Co(OH)_2$:

V = 50 cm³
t = 20°

MH_2	3	2.25	2	1.5	1
$(NO_3)_2Co$	0	0.75	1	1.5	2
NaOH	0	1.50	2	3	4
α_J^{2dm}	— 0°06	+ 0°03	+ 0°23	+ 0°71	ppté

b) $MHNa + Co(OH)_2$:

V = 50 cm³
t = 20°

MH_2	3	2.25	2	1.5
$(NO_3)_2Co$	0	0.75	1	1.5
NaOH	3	3.75	4	4.5
α_J^{2dm}	— 0°16	+ 0°42	+ 0°54	ppté

La première courbe indique nettement l'existence d'un complexe dextrogyre pour $\frac{MH_2}{Co} = 1$, c'est le malate de cobalt.

Dans la dernière courbe la solution relative à 1MHNa et 1Co précipite et correspond sans doute au dérivé monosodé. Quant à la courbe $MNa_2 + Co(OH)_2$ toutes les solutions précipitent et aucune mesure n'a pu être effectuée.

COURBES POLARIMÉTRIQUES DE NEUTRALISATION PAR LA SOUDE DE MÉLANGES D'ACIDE MALIQUE ET DE NITRATE DE COBALT :

a) $1MH_2 + 1(NO_3)_2Co$:

2 cm³ MH_2
2 cm³ $(NO_3)_2Co$ V = 50 cm³

NaOH	0	1	2	3	4	4.5 à 7	8
α_J^{2dm}	— 1°13	— 0°02	+ 0°15	+ 0°57	+ 0°98	ppté	précipité solution incolore

b) $2MH_2 + 1(NO_3)_2Co$:

4 cm³ MH_2
2 cm³ $(NO_3)_2Co$ V = 50 cm³

NaOH	0	2	4	6	8	9	10
α_J^{2dm}	— 0°15	— 0°05	+ 0°37	+ 0°98	+ 1°34	— 0°60	ppté

c) $3MH_2 + 1(NO_3)_2Co$:

6 cm³ MH_2
2 cm³ $(NO_3)_2Co$ V = 50 cm³

NaOH	10	12	13	14	15
α_J^{2dm}	+ 1°20	+ 1°40	— 0°15	léger ppté violet	ppté vert

Ces trois courbes présentent un maximum correspondant au malate de cobalt : MCo.

Après ce maximum le pouvoir rotatoire devient lévogyre. Pour la courbe (*c*) la coloration de la solution change après le maximum correspondant à 12 cm³ de soude. Il semble que le précipité corresponde au complexe monosodé. Après 14 cm³ de soude le précipité devient vert, il doit y avoir une démolition de ce complexe et libération de l'hydroxyde de cobalt très oxydable. Le complexe disodé ne semble donc pas exister.

Dans le but d'avoir des solutions moins oxydables nous avons remplacé la soude par l'ammoniaque.

COURBES POLARIMÉTRIQUES DE NEUTRALISATION PAR L'AMMONIAQUE DE MÉLANGES D'ACIDE MALIQUE ET DE NITRATE DE COBALT :

a) $1MH_2 + 1(NO_3)_2Co$:

2 cm³ MH_2
2 cm³ $(NO_3)_2Co$ V = 50 cm³

NH_4OH	4	5	6	7	8	10	$M(NH_4)_2$
α_J^{2dm}	+ 1°08	ppté gélatineux immédiat	limpide pendant 1 minute — 0°20	— 0°48	— 0°48	— 0°48	— 0°16

A 4 cm³ d'ammoniaque le maximum dextrogyre correspond au malate de cobalt MCo.

La redissolution à 6 cm³ d'ammoniaque semble indiquer l'existence du complexe monoammoniacal lévogyre $M'CoNH_4$.

Un excès d'ammoniaque ne démolit pas le complexe le pouvoir rotatoire obtenu est plus grand que celui du malate neutre d'ammoniaque.

b) $2MH_2 + 1(NO_3)_2Co$:

4 cm³ MH_2
2 cm³ $(NO_3)_2Co$ V = 50 cm³

NH_4OH	6	8	9	10	11	12	15
α_J^{2dm}	+ 1°	+ 1°20	+ 0°36	+ 0°12	— 0°40	— 0°48	— 0°48

Les solutions pour 9 et 10 cm³ d'ammoniaque prennent en gelée le lendemain. Dans les solutions suivantes apparaît un léger précipité au bout de quelques jours. Le maximum dextrogyre à 8 cm³ d'ammoniaque correspond à la formation du malate MCo. Après ce maximum le pouvoir rotatoire diminue, tendant vers la même valeur que pour la courbe précédente.

Courbe électrométrique de la neutralisation par la soude d'acide malique et de nitrate de cobalt en proportions équimoléculaires :

5 cm³ MH_2
(Fig. 14) 5 cm³ $(NO_3)_2Co$ $t = 18°$

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12	13
pH	1.80	2.51	2.98	3.41	4.02	4.47	6.67	7.08	7.36	7.69
NaOH	14	15	16	17	18	19	20	22.5	25	
pH	8.05	8.50	9.09	9.65	10.81	11.70	12.15	12.47	12.65	

La courbe des pH indique nettement un palier vertical à deux molécules de soude correspondant au malate MCo. A trois molécules un changement net de pente dans la courbe correspond au complexe monosodé M'CoNa. A 4 molécules la neutralisation est totale et le complexe monosodé est entièrement démoli.

Préparation du malate de cobalt. — On peut dissoudre l'hydroxyde de cobalt fraîchement précipité et lavé dans l'acide malique, l'oxydation de l'hydroxyde gêne un peu, mais on réussit à avoir une

solution rose dont le pouvoir rotatoire varie peu avec la dilution.

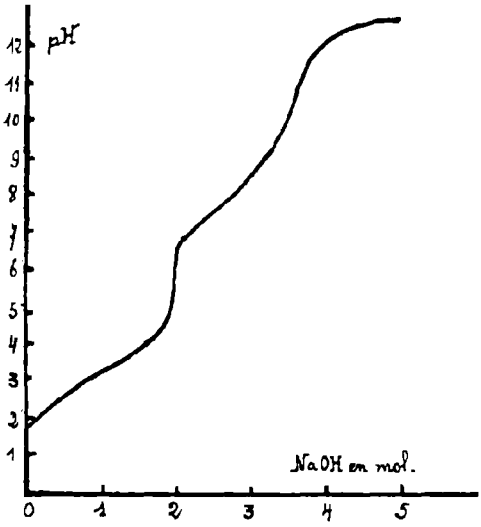


Fig. 14.

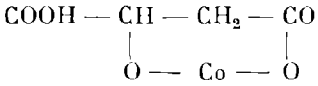
En solution M/4 rapporté au sel anhydre, le pouvoir rotatoire moléculaire est de l'ordre de :

$$[\alpha]_J = + 70^o.$$

La solution abandonne des cristaux roses de malate de cobalt. Ceux-ci sont peu solubles dans l'eau.

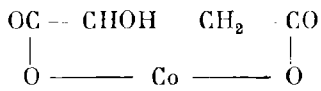
Pour obtenir les cristaux directement, on peut faire agir le malate neutre de soude sur un sel cobalteux.

Le malate de cobalt, comme celui de nickel, peut exister sous une forme soluble :



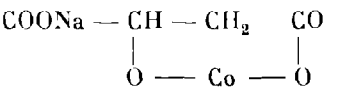
Ses solutions sont d'ailleurs nettement acides.

La forme insoluble correspondant au malate de cobalt cristallisé serait :



Quant au complexe monoalcalin il n'est pas aussi bien mis en évidence que le malate monoalcalin de nickel. Néanmoins, les raisons

que nous avons signalées nous permettent de conclure à son existence et à lui attribuer la formule :



puisque la courbe électrométrique nous indique que la solution est alcaline.

D'après l'étude précédente nous pouvons admettre que le complexe dialcalin n'existe pas.

Bibliographie du Cobalt

1. Bruhat, *Ann. Phys.*, **13**, 1920, p. 25.
2. Job, *C. R.*, **114**, 1907, p. 1044 ; — *Bull. Soc. Chim.*, **1**, 1907, p. 340.
3. J.-P. Mathieu, *C. R.*, **194**, 1932, p. 1727.
4. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **107**, II, 1915, p. 949.
5. Tower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **22**, 1900, p. 514.
6. Tower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **24**, 1902, p. 1012.

IV. Complexes mangano-tartriques.

Dobbin (4) donne une bibliographie complète de la question jusqu'à 1900. D'après lui c'est Scheele qui en 1774 aurait obtenu le premier le tartrate de manganèse.

Fleischer (5) analyse ce tartrate et lui donne la formule :

$$C_4H_4O_6Mn,\ 2H_2O.$$

Ce sont des cristaux roses monocliniques, peu solubles dans l'eau. Descamps (3) par l'action de l'hydrate de manganèse sur le tartrate acide de potasse prépare le dérivé monoalcalin :

$$C_4H_4O_6(MnO)K,\ 2H_2O.$$

Baudran (2) aurait préparé un émétique :

$$COOH — CHOH — CHO(MnO) \quad COOK,\ 1/2H_2O.$$

D'ailleurs Dobbin met en doute l'existence de ces deux derniers composés.

Amadori (1) dans une étude chimique sur les tartrates de manganèse signale en plus du tartrate neutre $C_4H_4O_6Mn$, $2H_2O$ le tartrate basique : $(C_4H_2O_6)Mn_2$, $6H_2O$, le tartrate disodique : $(C_4H_2O_6)MnNa_2$, $6H_2O$, et le tartrate dipotassique : $(C_4H_2O_6)MnK_2$, $6H_2O$.

L'auteur donne les conditions de formation de ces composés.

L'étude polarimétrique et électrométrique des tartrates de manganèse est gênée à partir d'un certain moment par l'oxydation. Une étude préliminaire, nous indique qu'en partant d'une molécule de sulfate de manganèse et d'une molécule d'acide tartrique, le précipité de tartrate manganeux est maximum pour deux molécules de soude. En diluant suffisamment, on a le temps d'effectuer des mesures avant la précipitation. Si on ajoute une autre molécule de soude, le précipité de tartrate manganeux est dissous en donnant naissance à une solution qui est spontanément oxydable à l'air. A partir de ce moment, les résultats obtenus sont douteux.

COURBES POLARIMÉTRIQUES DE NEUTRALISATION PAR LA SOUDE :

a) $1TH_2 + 1SO_4Mn$:

5 cm³ SO_4Mn (moléculaire) $t = 18°$
5 cm³ TH_2 (moléculaire) $V = 50$ cm³

Courbe I (fig. 15)

NaOH	0	4	8	10	11	12	13	14	15	16	17
α_J^{2dm}	0°53	0°79	1°13	1°38	1°33	1°25	1°19	1°	0°69	0°36	0°25

A partir de 13 cm³ de soude la solution est très colorée et à 15 cm³ de soude l'oxydation est de plus en plus rapide avec précipitation.

b) $2TH_2 + 1SO_4Mn$:

10 cm³ TH_2 $V = 50$ cm³
5 cm³ SO_4Mn $t = 19°$

Courbe II (fig. 15)

NaOH	0	10	15	20	22	23	24	25	26	27	28	30
α_J^{2dm}	1°	1°73	2°17	2°66	2°56	2°5	2°4	2°25	2°04	1°75	1°5	1°4

Après 25 cm³ de soude les solutions s'oxydent rapidement, la teinte fonce et le *pouvoir rotatoire diminue au cours de l'oxydation.*

c) $3TH_2 + 1SO_4Mn$:

15 cm³ TH_2 $V = 100$ cm³
5 cm³ SO_4Mn $t = 19°$

NaOH	0	5	10	15	20	25	30	32
α_J^{2dm}	0°75	0°83	1°05	1°25	1°47	1°65	1°90	1°85
NaOH	34	35	36	37	38	39	40	
α_J^{2dm}	1°65	1°55	1°28	1°08	1°10	1°10	1°	

Le maximum polarimétrique de ces trois courbes s'interprète en admettant la formation du tartrate manganeux. Un excès de soude fait diminuer le pouvoir rotatoire et il semble qu'il se forme un dérivé monosodé spontanément oxydable.

Courbe électrométrique de neutralisation par la soude :

5 cm³ TH_2 $t = 18°5$
5 cm³ SO_4Mn

Courbe III (fig. 15)

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12
pH	2.06	2.51	2.94	3.47	3.97	4.38	7.06	7.68	7.88
NaOH	13	14	15	16	17	18	19	20	
pH	8.16	8.56	11.14	12	12.38	12.56	12.69	12.83	

A partir de 18 cm³ de soude, la solution précipite. Les mesures ont

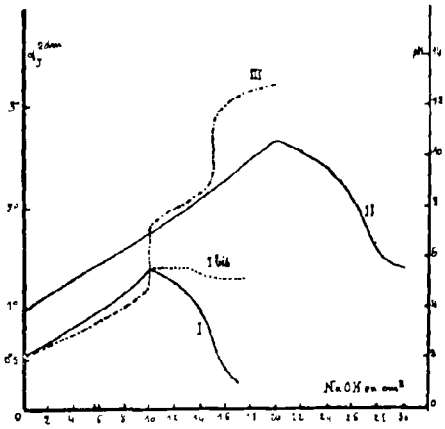


Fig. 15.

été faites à l'électrode à hydrogène, celui-ci contribue à retarder l'oxydation de la solution. La courbe des pH nous indique deux changements de pente très nets : à 2 molécules de soude correspondant au tartrate manganeux, à 3 molécules de soude correspondant au sel monosodé. Le sel disodé signalé par Amadori (1) n'est pas mis en évidence mais l'oxydation agissant, nous ne pouvons pas conclure. En remplaçant la soude par l'ammoniaque nous avons toujours une redissolution à 3 molécules d'ammoniaque ; mais il n'y a plus de précipité et de plus la solution est bien moins oxydable.

Courbe polarimétrique de neutralisation par l'ammoniaque :

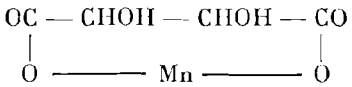
5 cm³ TH_2 V = 50 cm³
5 cm³ SO_4Mn t = 23°

Courbe 1 *bis* (fig. 15)

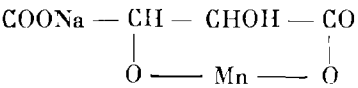
NH_4OH	0	2	4	6	8	10	12	13	14	15	16	18
α_J^{2dm}	0°51	0°64	0°80	1°	1°19	1°40	1°41	1°40	1°35	1°30	1°28	1°28

Les pouvoirs rotatoires indiqués sont ceux relatifs à l'instant O. Depuis NH_4OH = O jusqu'à NH_4OH = 10 la courbe est identique à celle obtenue avec la soude. Mais après ce maximum polarimétrique correspondant au tartrate manganeux, le pouvoir rotatoire reste quelque temps constant pour atteindre pour 3 molécules d'ammoniaque un palier correspondant au dérivé monoammoniacal. L'oxydation à partir de 16 cm³ d'ammoniaque est grande et fait baisser le pouvoir rotatoire de 1°28 à 0°75 en une demie heure.

En résumé, l'étude polarimétrique et électrométrique met en évidence le tartrate manganeux :



et son sel monoalcalin :



Amadori (1) signale de plus le tartrate basique $(C_4H_2O_6)Mn_2 6H_2O$ et le tartrate disodique $(C_4H_2O_6)MnNa_2$, $6H_2O$.

Bibliographie du Manganèse

1. Amadori, *Gaz. Chim. ital.*, **61**, 1931, p. 230.
2. Baudran, *Ann. Chim.* (7), **19**, 1900, p. 555.
3. Descamps, *C. R.*, **70**, 1870, p. 813.
4. Dobbin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **41**, 1919, p. 934.
5. Fleischer, *Ber.*, **5**, 1872, p. 380.

CONCLUSIONS DU DEUXIÈME CHAPITRE

Les métaux de la famille du fer divalent présentent de nombreuses analogies entre eux, le fer est cependant nettement à part : il ne donne

pas de complexes basiques analogues à : $T''Ni_2$, $T''Co_2$, $T''Mn_2$ qui ont été isolés, bien que n'étant pas décelés par la polarimétrie. Il ne donne pas non plus de complexes dialcalins analogues à $T''NiNa_2$, $T''CoNa_2$, $T''MnNa_2$. Par contre, les complexes monoalcalins T'FeNa, T'NiNa, T'CoNa, T'MnNa existent pour tous les métaux de ce groupe.

Avec l'acide malique, si les complexes monoalcalins M'FeNa, M'NiNa, M'CoNa peuvent se former, il n'en est plus de même des complexes dialcalins qui n'existent pas.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTAUX TRIVALENTS

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX DE LA FAMILLE DE L'ALUMINIUM

I. Complexes boro-tartriques.

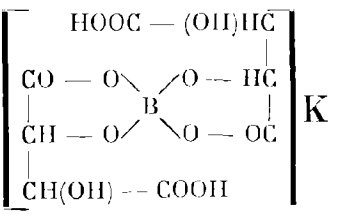
Biot (1) est le premier à indiquer l'exaltation du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique par addition d'acide borique. Des recherches polarimétriques ont été effectuées par M. Darmois (4). Il étudie la neutralisation par une base de mélanges d'acide tartrique et d'acide borique. Les courbes de pouvoir rotatoire et de dispersion permettent de conclure à l'existence d'un acide boroditartrique de formule :

$$B(OH)_3 2TH_2 \quad \text{ou} \quad BT_2H.$$

La courbe des variations continues de Job indique d'ailleurs un maximum qui correspond à la même proportion $2TH_2B(OH)_3$. Burgess et Hunter (3) déterminent les isothermes à 0°, 25° et 50° du système ternaire : acide borique, acide tartrique, eau. Ils ne trouvent pas de sels complexes. Cependant, Lowry (6) isole la même année le sel de potassium :

$$KB(C_4H_4O_6)_2 \quad \text{ou} \quad BT_2K.$$

dont il propose une formule où le bore a un indice de coordination égal à 4 :



Le pouvoir rotatoire moléculaire de ce sel en solution aqueuse à 5 % est :

$$[\alpha]_J = 150^o$$
$$[\alpha]_V = 172^o$$
$$[\alpha]_I = 287^o$$
$$\rho = 1,91.$$

Le pouvoir rotatoire varie beaucoup avec la concentration, ce qui confirme l'hydrolyse de ce sel en solution aqueuse.

Dans la courbe des pH de la neutralisation de l'acide borotartrique BT_2H, il existe deux cassures à pH = 6 correspondant à la formation de tartrate de potassium et à pH = 11 correspondant à la neutralisation de l'acide borique. Ce complexe possède un pH de stabilité égal à 4.

B. Jones (5) isole le borotartrate d'ammonium : BT_2NH_4, le borotartrate d'éthyle et de potassium $B(OC_2H_5)T'_2(C_2H_5)_3K$; le borotartrate de méthyle et de potassium : $B(OCH_3)T'_2(CH_3)_3K$.

Mlle Uri (8), M. Yeu-Ki-Heng (9), Mlle Theodoresco (7) ont montré respectivement par des études cryoscopiques, polarimétriques, et effet Raman que le complexe BT_2K qui cristallise très bien se décompose en solution en une molécule de borotartrate $BT''K$ et une molécule d'acide tartrique.

Ces composés borotartriques dextrogyres ne sont stables qu'en solution faiblement alcaline. Nous verrons par la suite qu'il existe aussi un complexe dextrogyre stable en solution alcaline. Pour une proportion plus grande de bore et de soude, M. Darmois a mis en évidence des complexes lévogyres. Ce fait est à rapprocher des rotations lévogyres obtenues dans des solutions d'émétique très riches en potasse. Britton et Jackson (2) suivent les changements de pH, conductivité et pouvoir rotatoire dans des solutions contenant des quantités variables d'acide tartrique et d'acide borique neutralisés par la soude. Les auteurs concluent à l'existence du composé : TNa_2, $TNaH$, BO_2H.

Il existe cependant un désaccord entre les mesures conductimétriques et polarimétriques quant à la stabilité du complexe en milieu alcalin.

Le complexe de Lowry : TH_2, THK, BO_2H en serait le sel acide. Si on ajoute de la soude au complexe trisodé ce sel se décompose en tartrate neutre de soude et métaborate de soude. Ce fait n'est pas exact. M. Darmois a montré en effet que le pouvoir rotatoire obtenu était inférieur à celui du tartrate neutre de sodium. « C'est l'indice,

dit cet auteur, de la formation de nouveaux complexes en solution très alcaline, nous avons effectué quelques déterminations qui mettent hors de doute l'existence de ces complexes qui sont lévogyres ». Nous verrons qu'il se forme un complexe pour le rapport $\frac{TNa_2}{BO_2Na} = 1$ stable en solution alcaline ; mais ce complexe est *dextrogyre.* Pour atteindre des rotations gauches, il faut au moins 2 molécules de métaborate de soude pour 1 molécule de tartrate neutre de sodium. M. Yeu-Ki-Heng (9) effectue la courbe des variations continues de Job : $TH_2 + BO_2K$. Il obtient un maximum pour TH_2, BO_2K correspondant au complexe $BT''K$. Un excès de BO_2K ajouté au mélange TH_2, BO_2K augmente le pouvoir rotatoire et indique selon l'auteur la formation du sel $B(OH)T''K_2$. En neutralisant $BT''K$ le pouvoir rotatoire passerait par un maximum pour $B(OH)T''K_2$. Pour une plus grande proportion de potasse, les rotations deviennent lévogyres.

Avec le tartrate d'éthyle, M. Darmois avait mis en évidence un complexe lévogyre : $T(C_2H_5)_2.BO_2Na$ très instable qui se transforme d'après M. Yeu-Ki-Heng en $BT''Na$ dextrogyre. Avec le tartrate de méthyle, mêmes résultats : formation du complexe lévogyre : $T(CH_3)_2\,BO_2Na$ qui se transforme en $BT''Na$ dextrogyre. M. Yeu-Ki-Heng (9) isole le complexe : $T(NH_2)_2.BO_2Na$, $2H_2O$ cristallisé dont les constantes spécifiques à la $C = 5$; $t = 20^o$ sont :

$$[\alpha]_J = + \ 69^o5$$
$$[\alpha]_V = + \ 79^o5$$
$$[\alpha]_I = + \ 139^o$$
$$\rho = 2.00.$$

Dans ce complexe le radical BO est lié uniquement aux fonctions alcool.

La courbe des variations continues de Job : $THNH_2 + BO_2Na$; indique un maximum pour : $2THNH_2.BO_2Na$. Ce corps est analogue au complexe de Lowry, mais stable en solution.

Courbes des variations continues de Job : $THNa + BO_2Na$.

$V = 50\ cm^3$ $t = 20^o$ (fig. 16)

TH_2	8	7.5	6.66	6	5	4	3.33	2.5	2	1
BO_2Na	2	2.5	3.33	4	5	6	6.66	7.5	8	9
NaOH	8	7.5	6.66	6	5	4	3.33	2.5	2	1
α_V^{4dm}	+ 6°02	6°30	6°32	5°90	4°35	2°85	2°05	1°25	0°90	0°33

La courbe indique un maximum pour la proportion : $2THNa.BO_2Na$

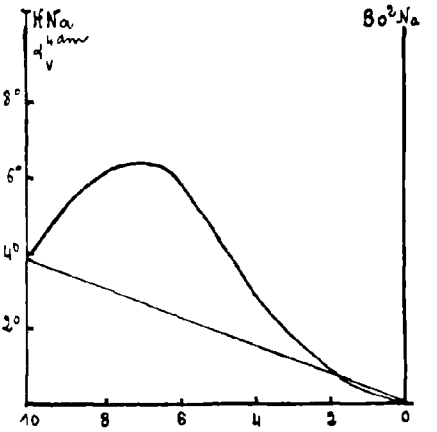


Fig. 16.

ce point correspond au complexe : TNa_2, TNaH, BO_2H indiqué par Britton et est analogue à celui obtenu avec l'acide tartramique.

Courbes de neutralisation par la soude :

a) $1TH_2 + 1BO_2Na$:

5 cm³ TH_2 V = 50 cm³

5 cm³ BO_2Na (moléculaire) $t = 20°$

Courbe I (fig. 17)

NaOH	0	1	2	2.5	3	4	6	8	10	20
α_V^{4dm}	+ 4°70	5°10	5°35	5°35	5°29	4°94	3°70	2°65	1°73	1°73

pour NaOH = O correspond BT″Na (dispersion ρ = 1.93) pour NaOH = 2.5 maximum polarimétrique qui correspond à 1/2 NaOH ou en doublant $2TH_2$, $2BO_2Na$, NaOH soit BT'_2Na_3, BO_2H (ρ = 1.90) pour NaOH = 10 le pouvoir rotatoire est de 1°73 ; ρ = 1.69 alors que celui du tartrate de soude serait 2°73 ; ρ = 1,76.

On ne voit rien sur cette courbe correspondant au complexe $B(OH)T''K_2$ indiqué par M. Yeu-Ki-Heng.

b) $2TH_2 + 1BO_2Na$:

10 cm³ TH_2 V = 50 cm³

5 cm³ BO_2Na $t = 20°$

Courbe II (fig. 17)

NaOH	0	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30
α_V^{4dm}	+ 7°10	8°83	9°54	10°05	10°27	9°80	8°36	6°15	5°20	3°9	3°7

pour NaOH = O correspond BT_2Na (ρ = 1,84) de dispersion rota-

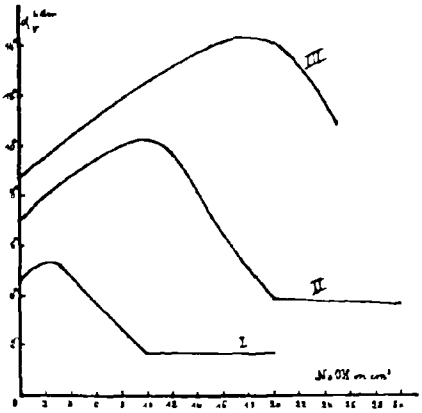


Fig. 17.

toire plus faible que celle de BT″Na.

Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour NaOH = 10 ; (ρ = 1,90) même dispersion rotatoire qu'au maximum de la courbe précédente. Ce maximum correspond à BT'_2Na_3. On retrouve ainsi le point singulier de la courbe de Job : THNa + BO_2Na.

c) $3TH_2 + 1BO_2Na$:

15 cm³ TH_2 V = 50 cm³
5 cm³ BO_2Na t = 20°

Courbe III (fig. 17)

NaOH	0	5	10	15	17.5	19	20	25	30
α_V^{4dm}	+ 8°75	10°89	12°6	13°98	14°36	14°34	14°22	10°80	6°90
ρ	1.79						1.89		1.70

Le maximum polarimétrique a lieu pour environ NaOH = 20 cm³ il s'interprète bien en admettant la formation de BT'_2Na_3 avec 1 molécule de tartrate de soude en excès. Cette question du maximum polarimétrique a été parfaitement résolue par Britton. Le complexe B(OH)T″K_2 dont parle M. Yeu-Ki-Heng n'existe pas.

Courbes des variations continues de Job : $TNa_2 + BO_2Na$:

D'après les courbes de neutralisation : $TNa_2 + nB(OH)_3$ effectuées par M. Darmois, nous voyons que les complexes lévogyres apparaissent à partir de n = 2 et pour 4 molécules de soude soit :

$TNa_2 + 2BO_2Na$. Pour $n = 4$ la rotation est gauche à partir de 6 molécules de soude soit : $TNa_2 + 4BO_2Na$.

Nous avons pensé qu'une courbe des variations continues de Job : $TNa_2 + BO_2Na$ donnerait des renseignements sur la constitution de ces complexes lévogyres.

En solution diluée cette courbe ne nous a pas donné de rotations gauches même pour le rapport $\frac{BO_2Na}{TNa_2} = 4$.

$V = 50$ cm³ $t = 20°$

TNa_2	25	16.6	12.5	10	8.33	7.14	6.25
BO_2Na	25	33.3	37.5	40	41.66	42.86	43.75
α_V^{4dm} temps 0	+ 3°	— 1°	— 2°10	— 2°	— 1°80	— 1°80	— 1°80
α_V^{4dm} à l'équilibre	+ 6°15	+ 0°92	— 0°51	— 1°	— 1°25	— 1°22	— 1°22

En utilisant les solutions moléculaires, nous voyons qu'il y a une mutarotation excessivement nette. Nous pensons que le complexe lévogyre se forme le premier et que soit l'hydrolyse, soit l'équilibre avec le complexe dextrogyre contribue à augmenter le pouvoir rotatoire initial.

Nous avons effectué une courbe en solution très concentrée en pesant le tartrate de soude et l'acide borique et en ajoutant la soude nécessaire pour transformer l'acide borique en métaborate de soude :

$\frac{BO_2Na}{TNa_2}$	—	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5	6
TNa_2 en mol.	$\frac{12}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{8}{100}$	$\frac{6}{100}$	$\frac{4}{100}$	$\frac{3}{100}$	$\frac{2.4}{100}$	$\frac{2}{100}$	$\frac{1.71}{100}$
$B(OH)_3$ en mol.	0	$\frac{3}{100}$	$\frac{4}{100}$	$\frac{6}{100}$	$\frac{8}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{9.6}{100}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{10.28}{100}$
NaOH(5N) en cm³	0	6	8	12	16	18	19.2	20	20.6
$V = 25$ cm³ $t = 20°$ α_V^{1dm}	—	précipité blanc			ppté sol. dans 50 cm³ d'eau	+ 0°52	— 0°70	— 1°20	— 1°33
$V = 50$ cm³ α_V^{1dm}	—	soluble dans 100 cm³ d'eau			+ 0°95	+ 0°04	— 0°40	— 0°55	—
$V = 100$ cm³ α_J^{1dm}	+ 7°24	+ 5°48	+ 4°23	+ 1°80	+ 0°50	— 0°14	— 0°23	— 0°32	— 0°30
α_V^{1dm}	+ 8°14	+ 6°14	+ 4°70	+ 1°99	+ 0°38	— 0°16	— 0°36	— 0°45	— 0°34
α_I^{1dm}	+ 12°82	+ 9°41	+ 7°09	+ 2°67	+ 0°16	— 0°70	— 0°80	— 1°	— 0°81
$t = 20°$ $\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	1.77	1.71	1.67	1.48	—	—	3.47	3°12	2.70

Nous voyons apparaître un précipité blanc qui semble maximum pour la proportion $\frac{BO_2Na}{TNa_2} = 1$; pour ce point nous avons un minimum de dispersion rotatoire ($\rho = 1.48$). Ce complexe est stable en

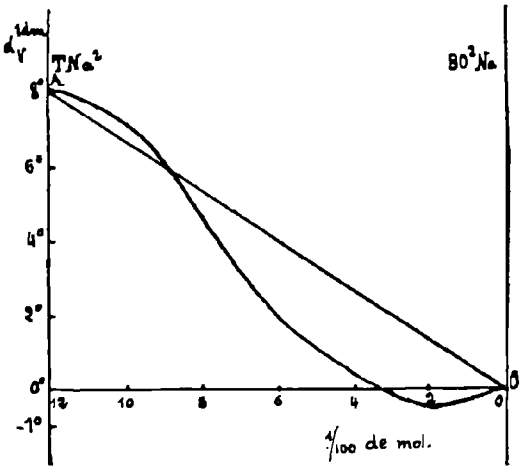


Fig. 18.

solution alcaline. Pour le complexe lévogyre, il est difficile de tirer une conclusion de cette courbe, il se forme lorsque le rapport $\frac{BO_2Na}{TNa_2} \geqslant 2$.

Il semble toutefois que le maximum d'écart entre la courbe et la droite AO (fig. 18) a lieu pour le rapport $\frac{BO_2Na}{TNa_2} = 2$. Nous pouvons, de plus remarquer que les pouvoirs rotatoires de toutes ces solutions sont nettement inférieurs à celui du tartrate neutre de sodium. L'équilibre entre le complexe dextrogyre $\frac{BO_2Na}{TNa_2} = 1$ ($\rho = 1.48$) et le complexe lévogyre $\frac{BO_2Na}{TNa_2} = 2$ ($\rho > 2$) fausse la courbe des variations continues de Job et déplace certainement le point singulier.

Dans le but de trouver les proportions de tartrate de soude et de métaborate donnant le maximum de précipité, nous sommes partis d'une quantité fixe de tartrate neutre de sodium (1/20 mol.) et

nous avons ajouté des proportions variables d'acide borique et de soude pour obtenir le métaborate de soude.

rapport $\frac{BO_2Na}{TNa_2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2
$B(OH)_3$	$\frac{1}{60}$ mol.	$\frac{1}{40}$ mol.	$\frac{1}{20}$ mol.	$\frac{1}{10}$ mol.
NaOH(5N)	3 cm³ 33	5	10	20
V = 30 cm³	ppté	ppté	maximum de ppté	très visqueux reste limpide puis très opalescent
V = 40 cm³	entièrement soluble		reste un léger ppté	solution reste très opalescente et visqueuse
$t = 20°$ α_V^{4dm}	+ 36°40	+ 32°96	+ 20°45	
ρ	1.70	1.65	1.49	

Le maximum de précipité a lieu pour le rapport $\frac{BO_2Na}{TNa_2} = 1$. Le complexe qui se forme ainsi est vraisemblablement $BOT''Na_3$. Il serait en somme l'équivalent du complexe $BOT''Na(NH_2)_2$ isolé par M. Yeu-Ki-Heng.

Préparation du borotartrate-trisodique :

Nous sommes partis de 1/10 de molécule de tartrate neutre de sodium, 1/10 de molécule d'acide borique. Au mélange des cristaux nous ajoutons 20 cm³ de soude (5N). Remarquons qu'à cette concentration le tartrate de soude n'est pas entièrement soluble et qu'ici au contraire la dissolution est totale. C'est une preuve nouvelle que le tartrate de soude entre dans la constitution du complexe. Le volume a été ramené à 50 cm³ ce qui nous donne une solution 2M. La précipitation est lente et donne le temps de prendre le pouvoir rotatoire. Au début de la cristallisation on observe de longues aiguilles microscopiques non assemblées entre elles. Puis à cette concentration, la solution se prend entièrement en masse. La précipitation par l'alcool ne permet pas de précipiter uniquement le complexe puisque le tartrate de soude et le métaborate précipitent en même temps. Pour purifier le complexe, il suffit d'utiliser la forte différence de solubilité à chaud et à froid. Pour analyser ce complexe on peut doser facilement le bore et le sodium sur le même échantillon. Après calcination, le résidu (borate de soude et soude) est repris par l'eau.

Un titrage avec l'acide sulfurique (N) en présence d'hélianthine donne la totalité du sodium. Après addition de glycérine un dosage par la soude (N) en présence de phtaléine, donne le bore. Les dosages effectués sur les cristaux du début de la cristallisation correspondent à la formule $BOT''Na_3$.

Variation du pouvoir rotatoire en fonction de la concentration :

Le complexe est entièrement soluble en solution moléculaire. Au cours de la dilution il y a mutarotation avec diminution de pouvoir rotatoire :

Concentration	2M	M	$\frac{M}{2}$	$\frac{M}{4}$	$\frac{M}{8}$	$\frac{M}{16}$	$\frac{M}{32}$
(1) $[\alpha]_V^{18°}$	+ 17°11	14°23	12°15	12°	14°15	19°69	20°92
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	1.48	1.47	1.40	1.41	1.63	1.69	1.69

Le pouvoir rotatoire ainsi que la dispersion passe par un minimum pour la solution M/4. Le pouvoir rotatoire spécifique est nettement inférieur à celui du tartrate neutre de sodium qui est de l'ordre de 35° avec une dispersion $\rho = 1.78$. Il semble qu'après la solution M/4 le complexe s'hydrolyse, l'augmentation de pouvoir rotatoire et de dispersion pouvant s'expliquer par la libération du tartrate neutre de sodium.

En résumé : L'acide tartrique et l'acide borique se combinent pour donner un acide boroditartrique $B(OH)_3$, $2TH_2$ que l'on peut écrire : $BT''H$, TH_2.

Le complexe de Lowry serait le dérivé monoalcalin : $BT''M$, TH_2 qui cristallise sous cette forme et est décomposé en solution aqueuse en $BT''M + TH_2$. Le maximum de pouvoir rotatoire observé correspond à : $BT''M + TM_2$.

En solution très alcaline existe un complexe : $BOT''M_3$. Tous ces complexes sont dextrogyres.

Quant au complexe lévogyre, il se forme à partir de $\frac{BO_2Na}{'TNa_2} = 2$ et est stable en solution alcaline.

---

(1) pour le calcul on fait la somme des substances entrant en combinaison le tartrate neutre de sodium étant compté anhydre.

Ibis. Complexes boro-maliques.

M. Darmois (4) a étudié systématiquement la question. De l'étude du pouvoir rotatoire et de la dispersion on peut conclure à l'existence de deux séries de complexes :

1re *complexes lévogyres* correspondant à $B(OH)_3 3MH_2$. La rotation est maximum pour $3MHNH_4 + B(OH)_3$. M. Darmois isole également à l'état cristallisé le complexe sodé et le sel d'aniline. Il faut considérer ces complexes comme dérivant de $B\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ dans lequel OH est remplacé par $MHNH_4$, MHNa ou $MHC_6H_5NH_2$.

2e *complexes dextrogyres*. L'étude polarimétrique conduit à l'existence du composé $2B_2O_3$, $M(NH_4)_2$ ou (MNa_2) ces complexes n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé. Ils dériveraient de l'acide $B_4O_7H_2$ et peuvent être considérés comme des combinaisons de 4 molécules d'acide borique avec 1 molécule de malate neutre de la base. B. Jones (5) isole un boromalate de potassium : $KBC_8H_8O_{10}$, H_2O, dont l'auteur donne une formule développée analogue à celle donnée par Lowry pour le borotartrate de potassium.

Conclusions :

La comparaison entre les complexes boro-tartriques et les complexes boro-maliques nous permet de faire ressortir que les complexes dextrogyres boro-tartriques et les complexes lévogyres boromaliques contiennent un excès d'acide tartrique ou malique par rapport à l'acide borique. Ainsi le boromalate de Jones BM_2K est équivalent au borotartrate de Lowry BT_2K. Le rapport $\frac{BO_2Na}{TH_2 \text{ ou } MH_2}$ peut atteindre 1, mais ne le dépasse pas.

Quant aux complexes dans lesquels le rapport $\frac{BO_2Na}{TNa_2 \text{ ou } MNa_2}$ est supérieur à 1, ils ont un pouvoir rotatoire de signe contraire au tartrate ou malate neutre leur donnant naissance.

BIBLIOGRAPHIE DU BORE

1. BIOT, *Mémoires Acad. Sciences*, **16**, 1837, p. 229 ; — *Ann. Chim. Phys.* **11**, 1844, p. 82 ; **29**, 1850, pp. 341-430 ; **59**, 1860, p. 229.
2. BRITTON et JACKSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1002.
3. BURGESS et HUNTER, *J. Chem. Soc.*, **131**, 1929, p. 2838.
4. E. DARMOIS, *J. Chim. Phys.*, **23**, 1926, p. 130 et p. 649 ; **27**, 1930, p. 179 ; — *C. R.*, **180**,1925, p. 921 ; **190**, 1930, p. 371.
5. B. JONES, *J. Chem. Soc.*, **136**, 1933, p. 951.
6. LOWRY, *J. Chem. Soc.*, **131**, 1929, p. 2853.
7. Melle THEODORESCO, *C. R.*, **202**, 1936, p. 1676.
8. Melle URI, *Diplôme d'Etudes supérieures*, Paris, 1934.
9. YEU-KI-HENG, *J. Chim. Phys.*, **33**, 1936, p. 383.

II. Complexes alumino-tartriques.

BIOT (2) a signalé que l'alumine peut se dissoudre dans l'acide tartrique et que le corps amorphe obtenu est lévogyre en solution concentrée et dextrogyre en solution diluée.

THENARD (13) a dissous l'alumine dans une solution de bitartrate de potassium et dans une solution de tartrate neutre.

QUADRAT et KORECKY (11) ont préparé un corps amorphe de formule $T'Al(OH)NH_4$.

TREADWELL (14) GROSSMANN et LŒB (6) ont fait des recherches sur les alumino-tartrates alcalins.

Les deux derniers auteurs ont conclu à l'existence de deux complexes dont les formules comprennent 2 molécules d'acide tartrique reliées par le radical : Al(OH).

BAUDRAN (1) a préparé l'acide tartroaluminique en dissolvant l'alumine dans 3 molécules d'acide tartrique $(TH)_3AL$. Le corps obtenu cristalliserait en prismes et serait soluble dans son poids d'eau : $[\alpha]_D = + 20^o$. Il a préparé également un dérivé potassé en mettant en présence 6 molécules de bitartrate de potassium avec 1 molécule d'alumine hydratée. Le complexe obtenu $Al(C_4H_4O_6K)_3$, $1/2\ H_2O$ serait également cristallisé et aurait pour pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = + 26^o40$.

Signalons dès maintenant que l'alumine se dissout très bien dans l'acide tartrique dans les proportions de 1Al à $1TH_2$ comme l'a montré M. PARISELLE (8). De plus, l'étude polarimétrique de la question a permis de mettre en évidence les deux dérivés sodés : $T'Al(OH)Na$ (instable) et $T''Al(OH)Na_2$. M. PARISELLE (9) et (10) dans deux autres

mémoires a étudié la dilution de l'acide alumino-tartrique et l'influence de la force des bases sur la formation des complexes alumino-tartriques. Nous reviendrons sur ces questions au cours de ce travail. M. Darmois (3) a observé une mutarotation importante en mélangeant du chlorure d'aluminium et du tartrate neutre de sodium. M. Yeu-Ki-Heng (15) effectue la courbe des variations continues de Job : $TNa_2 + Al(OH)_3$ en partant de $TNa_2 + (SO_4)_3Al_2$ et en mettant la soude nécessaire pour libérer l'alumine. Le maximum se trouve pour le rapport $\frac{TNa_2}{Al(OH)_3} = 3$. Selon l'auteur le mécanisme de la réaction serait :

$$Al^{+++} + 3T^{--} \longrightarrow [T_3Al]^{---}$$
$$(T_3Al)^{---} + 3Na^{+} \longrightarrow [T_3Al]Na_3$$

Le complexe $T_3Al\ Na_3$ formé aurait un ion complexe dans lequel Al^{+++} est dissimulé.

La courbe des variations continues de Job : $TNa_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$ présente un maximum pour $2Al^{+++}$ et $3T^{--}$. Le complexe T_3Al_2 formé serait selon l'auteur $[T_3Al]Al$ par analogie avec $[T_3Al]Na_3$ et $[T_3Fe]Na_3$.

M. Yeu-Ki-Heng (16) dans une publication plus détaillée a étudié l'action de l'alumine sur l'acide tartramique et la tartramide. Celle-ci ne donne aucune combinaison avec l'alumine. « Les hypothèses où l'on prétend que AlO est lié directement avec les fonctions alcool de TH_2 seraient donc à écarter ». Avec l'acide tartramique le maximum de la courbe des variations continues de Job : $THNH_2 + Al(OH)_3$ a lieu comme avec l'acide tartrique pour des proportions équimoléculaires des deux corps. Les rotations ici sont toujours lévogyres même en solutions diluées.

« La formation du composé gauche exige une fonction acide et 1 ou 2 fonctions alcool. Le composé gauche qu'on a observé avec l'acide tartrique et l'alumine est certainement d'une composition analogue. Comme l'autre fonction de l'acide tartrique reste libre ce corps gauche est dans un état instable et se transforme facilement en un corps droit. Sur ce composé droit qui est stable même en solution diluée, nous savons peu de chose. Comme il peut se former à partir d'un corps où $Al(OH)_3$ est lié aux fonctions alcool et à une des fonctions acides ; Al^{+++} y est lié très probablement avec les deux fonctions acide de TH_2 ».

En résumé, l'auteur admet l'existence de l'acide alumino-tar-

trique TH(AlO). En milieu faiblement basique, il existe un aluminotartrate $T''Al(OH)Na_2$ et en milieu assez basique un autre $T_3Al\ Na_3$. L'auteur utilise d'ailleurs ce dernier complexe pour une étude polarimétrique de la corrosion de l'aluminium par la soude.

D'autre part, d'après Govel et Vaishya (5) la courbe $TK_2 + Al_2O_3$ aurait un maximum pour le rapport $\frac{3}{2}$. La courbe $TNa_2 + Al_2O_3$ donne le même maximum. Les auteurs en concluent à l'existence du complexe $T''_3Al_2K_6$, mais ces résultats sont erronés, car pour la courbe $TNa_2 + Al(OH)_3$ le maximum se trouve dans le rapport $\frac{TNa_2}{Al} = 3$ comme nous le verrons.

Courbes des variations continues de Job :

a) $TH_2 + 1/2\ (SO_4)_3Al_2$:

V = 30 cm³ $t = 23°$

Courbe I (fig. 19)

TH_2	30	25	22.5	20	15	10	7.5	5	0	15
$1/2\ (SO_4)_3Al_2$	0	5	7.5	10	15	20	22.5	25	30	0
α_V^{4dm}	8°73	8°05	7°58	7°	5°70	4°15	3°30	2°29	0	4°75

D'après ces résultats le mélange d'un sel d'aluminium à l'acide tartrique provoque une exaltation très nette du pouvoir rotatoire qui est maximum aux environs de $1TH_2$ pour 1Al.

b) $TH_2 + Al(OH)_3$:

V = 60 cm³ $t = 21°$

Courbe II (fig. 19)

TH_2	30	24	22.5	20	18	17	16	15	14	12
$1/2\ (SO_4)_3Al_2$	0	6	7.5	10	12	13	14	15	16	18
NaOH(3N)	0	6	7.5	10	12	13	14	15	16	18
α_V^{4dm}	4°70	5°55	5°20	3°84	2°36	1°30	0°70	1°2	2°45	3°18 léger ppté

Les pouvoirs rotatoires indiqués ici sont relatifs à l'équilibre, la mutarotation étant très importante. Pour fixer les idées signalons que les pouvoirs rotatoires extrapolés à l'instant O sont pour les rapports :

$$\frac{TH_2}{Al} = 2 \qquad \alpha_V^{4dm} = +\ 6°25$$

$$\frac{TH_2}{Al} = 1 \qquad \alpha_V^{4dm} = +\ 8°50.$$

A l'instant O la courbe présente un maximum pour le rapport $\frac{TH_2}{Al} = 1$; à l'équilibre, elle présente un minimum au voisinage de ce rapport. La même courbe effectuée à la dilution 1/2 donne un minimum pour le rapport $\frac{TH_2}{Al} = 1$.

Néanmoins, nous avons vérifié que la présence de sulfate de soude

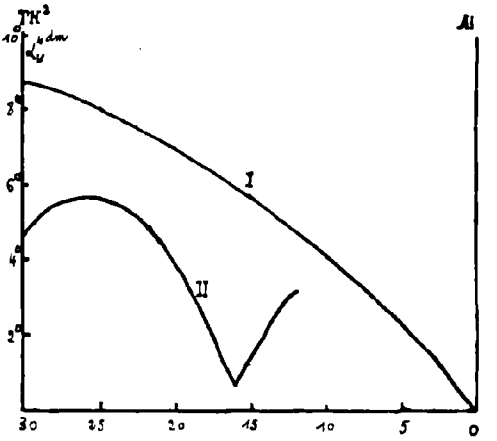


Fig. 19.

augmente le pouvoir rotatoire, nous sommes partis de quantités titrées de sulfate d'aluminium que nous avons précipitées par l'ammoniaque ; l'alumine convenablement lavée a été dissoute dans l'acide tartrique.

V = 50 cm³ t = 20°

$(SO_4)_3Al_2$	0	5	6	7.5	10	12	15
TH_2	30	25	24	22.5	20	18	15
α_J^{4dm}	+ 4°87	5°65	5°75	6°00	5°81	5°34	4°55
α_V^{4dm}	+ 5°11	6°24	6°24	6°52	6°40	5°87	4°97
α_I^{4dm}	+ 6°14	9°15	9°40	10°50	10°92	11°00	10°47
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	1.26	1.61	1.63	1.75	1.87	2.05	2.30
Solutions diluées au 1/4 α_J^{4dm}	1°26	1°53	1°56	1°71	1°85	1°96	2°04

Le maximum de la courbe en solution concentrée varie avec la

radiation employée, il correspond au rapport $\frac{TH_2}{Al} = 3$ pour le jaune et le vert, et au rapport $\frac{TH_2}{Al} = 1.5$ pour l'indigo. Le maximum de dispersion rotatoire a lieu cependant pour des proportions équimoléculaires des deux corps. En solution diluée, il est à $\frac{TH_2}{Al} = 1$ comme pour les courbes précédentes ; le fait que le complexe formé est lévogyre en solution concentrée et dextrogyre en solution diluée explique cette anomalie.

Le tableau précédent montre que l'on peut dissoudre 1 molécule d'alumine dans 1 molécule d'acide tartrique et que l'on ne peut en dissoudre plus.

Le complexe formé est l'acide aluminotartrique TH(AlO). Ce corps est incristallisable.

D'après les résultats de M. Pariselle, les variations du pouvoir rotatoire moléculaire apparent $[\alpha]_M$ avec la concentration C sont : C en mol. g. °/oo.

$[\alpha]_M$ correspond à une solution contenant 1 mol. gramme dans 100 cm³.

raie verte du Hg	$t = 22°$	$\rho = \frac{\alpha \text{ indigo}}{\alpha \text{ vert}}$
C = 1.85	$[\alpha]_M = -13°$	$\rho = 0.95$
C = 1.3	$[\alpha]_M = 0°$	$\rho = \infty$
C = 0.8	$[\alpha]_M = +16°12$	$\rho = 2.4$
C = 0.4	$[\alpha]_M = +36°3$	$\rho = 1.99$
C = 0.04	$[\alpha]_M = +105°$	$\rho = 1.73$

Les pouvoirs rotatoires sont donnés à l'équilibre, la dilution donnant lieu à des phénomènes de mutarotation. Le pouvoir rotatoire varie également avec la température. Le diagramme de Darmois étant formé de droites concourantes, on peut conclure qu'il existe dans ces solutions deux variétés d'acide aluminotartrique. La variété lévogyre donnant en s'hydrolysant deux molécules de la variété dextrogyre. L'étude cryoscopique des solutions indique que la masse moléculaire apparente diminue lorsque la dilution augmente. Les résultats obtenus permettent d'admettre que la variété dextrogyre a une masse moléculaire correspondant à deux atomes d'aluminium.

c) $THNa + Al(OH)_3$:

V = 60 cm³ $t = 28°$

								(1)	(2)	
TH_2	30	25	24	22.5	20	19	18	16	15	14
$1/2\ (SO_4)_3Al_2$	0	5	6	7.5	10	11	12	14	15	16
NaOH 3N	10	13.33	14	15	16.66	17.33	18	19.33	20	20.66
α_V^{4dm} instant 0	9°65	8°20	7°5	7°	6°25	6°30	5°1	3°	4°30	ppté
α_V^{4dm} à l'équilibre	9°65	7°25	6°62	5°83	4°70	3°68	3°2	2°28	prise en gelée	

Les solutions présentent une mutarotation rapide. Les pouvoirs rotatoires ont été pris en fonction du temps et en traçant les courbes nous avons extrapolé le pouvoir rotatoire à l'instant O. Les pouvoirs rotatoires diminuent avec le temps. Pour la solution (1) ils augmentent au début mais quelques temps après ils diminuent comme pour les autres solutions. Pour la solution (2) il y a également superposition de la diminution puis de l'augmentation. Le minimum correspond au rapport $\frac{TH_2}{Al} = 1.14$ pratiquement il se trouve à 1 et correspond au complexe instable T'Al(OH)Na. Au bout de quelques temps la solution correspondant au rapport $\frac{THNa}{Al} = 1$ est prise complètement en gelée.

d) $TNa_2 + Al(OH)_3$:

V = 50 cm³ $t = 22°$

TH_2 2M	30	25	24	22.5	20	18	16	15	14
$(SO_4)_3Al_2$ 2Al °/₀₀	0	5	6	7.5	10	12	14	15	16
NaOH 8N	15	16.25	16.5	16.9	17.5	18	18.5	18.75	19
α_V^{4dm}	+ 32°40	51°32	54°70	56°40	47°10	40°7	37°04	37°	ppté

Les solutions présentent une mutarotation. Le pouvoir rotatoire augmentant légèrement avec le temps. Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour : $3TNa_2 + 1Al$. Nous avons vu que M. Yeu-Ki-Heng trouve également un maximum pour $3TNa_2$ et 1 Al. Il en déduit

l'existence d'un complexe $T_3Al\ Na_3$ stable en milieu basique. Pour expliquer la formation de $T_3Al\ Na_3$, en partant de $3TNa_2$ et $Al(OH)_3$ on est obligé d'admettre la libération de 3 molécules de soude selon la réaction :

$$3TNa_2 + Al(OH)_3 \longrightarrow T_3AlNa_3 + 3NaOH.$$

Or, un dosage de soude par $SO_4H_2(N)$ ne nous indique que très peu de soude en excès correspondant comme la courbe des pH nous le montrera, au passage du pH = 11 du maximum au pH = 8.3 du virage de la phtaléine. Nous pouvons donc en conclure qu'il n'y a pas de soude en excès ce qui d'ailleurs aurait été surprenant le complexe étant démoli par un excès de soude.

Le maximum obtenu à $3TNa_2 + 1Al(OH)_3$ s'interprète en admettant l'existence du complexe : $T'_3Al\ Na_6$.

Nous verrons que la courbe : $TNa_2 + Fe(OH)_3$ nous indique également un maximum pour $3TNa_2 + 1Fe(OH)_3$ dû à l'existence du complexe $T'_3Fe\ Na_6$.

La présence de sulfates pouvant modifier les pouvoirs rotatoires précédents, nous sommes partis d'alun de potasse.

L'alumine a été précipitée par la quantité convenable d'ammoniaque, lavée jusqu'à disparition d'ammoniaque et de sulfates et dissoute dans la quantité nécessaire d'acide tartrique. La dissolution obtenue, on neutralise l'acide tartrique mis dans chaque solution.

	V = 50 cm³		t = 20°	
TNa_2	22.5	20	18	15
Alun de potasse				
$\frac{Al}{5}$ °/oo	37.5	50	60	75
α_J^{4dm}	+ 19°72	17°65	16°25	13°88
α_V^{4dm}	+ 22°63	20°27	18°77	15°94
α_I^{4dm}	+ 38°44	36°	33°25	28°60
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	2.0	2.04	2.05	2.06

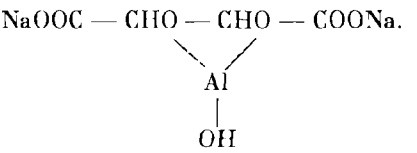
Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour $3TNa_2 + 1Al(OH)_3$. Le maximum de dispersion rotatoire a lieu pour $1TNa_2 + 1Al(OH)_3$. Les solutions ne cristallisent pas. Nous avons envisagé de dissoudre 1 molécule d'alumine dans 1 molécule de tartrate neutre de sodium. La dissolution est très longue mais totale au bout de quelques mois à la température du laboratoire.

Avec 15 cm³ de tartrate de soude et l'alumine provenant de 75 cm³ d'Alun de potasse, $\frac{AL}{5}$ les pouvoirs rotatoires obtenus pour V = 50 cm³ sont :

$$\alpha_J^{4dm} = + 13°40$$
$$\alpha_V^{4dm} = + 15°34$$
$$\alpha_I^{4dm} = + 28°04$$
$$\rho = 2.09$$

pouvoirs rotatoires tout à fait comparables à ceux obtenus avec l'acide tartrique neutralisé après la dissolution de l'alumine.

Ceci prouve que contrairement à ce que conclut M. Yeu-Ki-Heng, AlO est lié directement aux fonctions alcool et la formule suivante pour le composé $T''Al(OH)Na_2$ est la seule plausible :



e) THNa + AlO_2Na : Nous avons essayé de partir de solutions de tartrate acide de sodium moléculaire en mélangeant par parties égales l'acide tartrique (2M) et la soude (2M). Mais la solution obtenue cristallise et la dissolution totale n'a lieu qu'à la concentration 2M/5. Pour l'aluminate, nous sommes partis de sulfate d'aluminium, en ajoutant de la soude le précipité se redissout quand on a $Al_2O_4Na_2$ selon la réaction :

$$(SO_4)_3Al_2 + 8NaOH = Al_2O_4Na_2 + 3SO_4Na_2 + 4H_2O$$

V = 30 cm₃ t = 20°

THNa 2M/5	28	24	22.5	20	18	15	10	7.5	6	5
$Al_2O_4Na_2$ 2M/5	2	6	7.5	10	12	15	20	22.5	24	25
α_V^{4dm}	7°45	6°27	5°75	5°16	4°23	11°44	8°07	5°17	3°87	2°75

Nous avons un minimum pour le rapport $\frac{THNa}{AlO_2Na} = 1,5$ et un maximum pour $\frac{THNa}{AlO_2Na} = 1$.

Solutions $\frac{M}{5}$ α_V^{4dm}	3°76	3°41	3°27	3°08	3°85	6°45	4°22	2°92	2°1	1°65
Solutions $\frac{M}{10}$ α_V^{4dm}	2°09	2°	2°04	1°98	1°96	3°15	2°14	1°36	1°	0°76

Le maximum correspond toujours à $\frac{THNa}{AlO_2Na} = 1$.

Les courbes faites en solutions $\frac{M}{3}$ et $\frac{M}{4}$: (fig. 20)

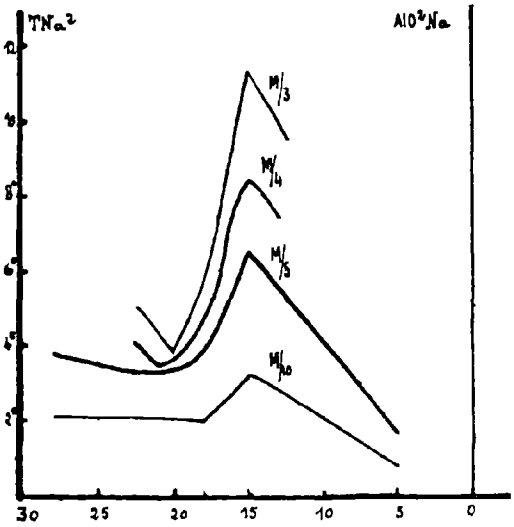


Fig. 20.

THNa M/4	22.5	21	20	19	18	17	16	15	14	13
$Al_2O_4Na_2$ M/4	7.5	9	10	11	12	13	14	15	16	17
α_V^{4dm}	3°95	3°46	3°44	4°25	4°6	5°97	7°85	8°38	8°	7°4
en solutions M/3	4°93	4°35	3°55	4°64	5°63	7°45	10°08	11°32	10°7	9°85

donnent un minimum pour $\frac{THNa}{AlO_2Na} = 2$ et un maximum pour $\frac{THNa}{AlO_2Na} = 1$.

Le minimum doit correspondre à : T″Al(OH)HNa. Quant au maximum il correspond à : T″Al(OH)Na_2. Nous ne voyons pas apparaître dans ces courbes le complexe T′$_3$Al Na_6.

f) $TNa_2 + 1/2\ (SO_4)_3Al_2$:

$V = 30\ cm^3$ $t = 25^o$ (fig. 21)

TNa_2	30	28	25	24	22.5	21	20	18
$1/2(SO_4)_3Al_2$	0	2	5	6	7.5	9	10	12
α_V^{4dm} instant 0	+27°35	+24°75	+18°5	+15°25	+12°75	+11°25	+9°75	+9°
α_V^{4dm} à l'équilibre	+27°35	+23°62	+15°63	+12°77	+8°43	+3°88	+1°30	−0°15
TNa_2	16	15	14	12	10	7.5	6	4
$1/2(SO_4)_3Al_2$	14	15	16	18	20	22.5	24	26
α_V^{4dm} instant0	+9°	+9°	+8°3	+8°	+6°40	+5°35	+4°55	+2°25
α_V^{4dm} à l'équilibre	+1°55	+2°35	+3°02	+3°84	+4°3	+4°2	+3°85	+2°95

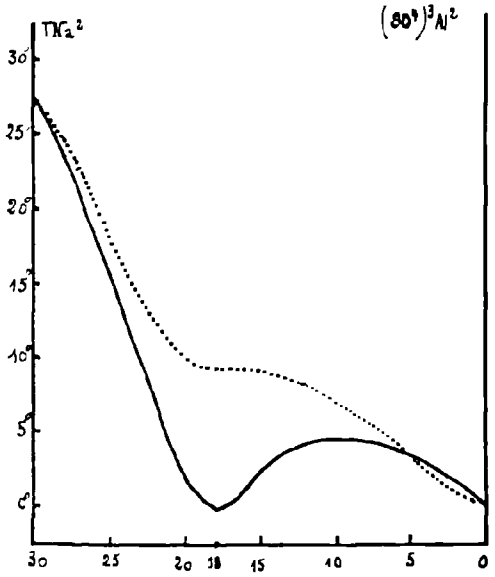


Fig. 21.

Les solutions présentent une mutarotation très rapide. Pour le minimum $\frac{TNa_2}{1/2(SO_4)_3Al_2} = \frac{3}{2}$, par exemple, le pouvoir rotatoire passe de + 5°, 1 minute après le mélange des solutions, à — 0°08 au bout d'un quart d'heure.

Nous trouvons le même minimum que M. Yeu-Ki-Heng mais à notre avis cette courbe n'a pas grande signification. La mutarotation excessivement forte observée est le signe de réactions équilibrées et

on peut aussi bien interpréter ce minimum lévogyre en admettant la réaction :

$$3TNa_2 + (SO_4)_3Al_2 + 2H_2O = 2THAlO + TH_2 + 3SO_4Na_2.$$

Pour ce minimum, il y a tout juste assez de sodium pour neutraliser le sulfate d'aluminium et l'on sait que l'acide alumino-tartrique est lévogyre en solution concentrée.

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de sulfate d'aluminium.

a) $1TH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

5 cm³ TH_2
5 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 20 cm³ t = 27°

(fig. 22)

NaOH 3N		0	1	2	3	4	5	5.5	6
α_V^{2dm}	instant 0	+ 1°4	1°84	2°4	2°95	3°5	4°5	4°	2°5
α_V^{2dm}	à l'équilibre	+ 1°38	1°82	2°17	1°98	1°14	0°92	1°14	2°
NaOH 3N		6.66	7	7.5	8	8.33	8.5	9	10
α_V^{2dm}	instant 0	2°35	2°6	3°95	7°60	8°5	8°2	7°38	5°85
α_V^{2dm}	à l'équilibre	3°07 (1)	4°96	5°58	7°06	8°48	8°40	7°60	6°39

Les solutions présentant une mutarotation importante, nous avons étudié le pouvoir rotatoire en fonction du temps et déduit le pouvoir rotatoire à l'instant O. La courbe en trait plein représente le pouvoir rotatoire à l'équilibre. A l'instant O la courbe indique nettement à 3 molécules de soude un composé correspondant à l'acide alumino-tartrique TH(AlO) ; à 4 molécules de soude le composé T'Al(OH)Na instable et à 5 molécules le composé T''Al(OH)Na_2 se démolissant avec un excès de soude. Quant à la mutarotation un peu avant 4 molécules de soude, il y a un changement de sens. Avant 4 molécules, le pouvoir rotatoire décroît avec le temps. Après 4 molécules il croît. La mutarotation terminée, la courbe ne présente plus qu'un minimum correspondant à TH(AlO) et un maximum correspondant à :

(1) Cette solution au bout de deux mois est prise entièrement en gelée.
Nous avons déjà observé ce fait dans la courbe des variations continues de Job THNa + $Al(OH)_3$ et pour la solution correspondant également à T'Al(OH)Na.

$T''Al(OH)Na_2$. Le composé intermédiaire $T'Al(OH)Na$ a disparu en donnant sans doute 1/2 molécule de $TH(AlO)$ et 1/2 molécule de $T''Al(OH)Na_2$. Cette courbe est à la concentration M/4 par rapport

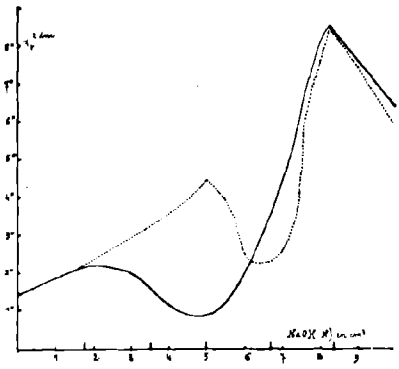


Fig. 22.

au complexe formé. Nous avons effectué des courbes aux concentrations M/10, M/20 et M/40. Les courbes des pouvoirs rotatoires à l'équilibre mettent en évidence l'acide aluminotartrique et son sel disodé. Les courbes M/10 et M/20 présentent un minimum à 3 molécules de soude ; la courbe M/40 présente un maximum. Ce fait s'explique facilement puisque le pouvoir rotatoire de l'acide aluminotartrique augmente avec la dilution.

Quant au maximum à 5 molécules de soude correspondant à $T''Al(OH)Na_2$ son pouvoir rotatoire décroît avec la dilution. Après ce maximum, à toutes les concentrations, le pouvoir rotatoire décroît rapidement tendant vers celui du tartrate neutre de sodium.

Voici les résultats de la courbe à la concentration M/10 qui nous seront utiles ultérieurement.

5 cm³ TH_2

5 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³ $t = 21°$

Courbe I (fig. 23)

NaOH N		0	6	9	12	14	15	16	18	19	20
α_V^{4dm}	à l'équilibre	1°2	2°12	2°42	2°37	2°16	2°	2°07	2°38	3°05	3°45
NaOH N		22	23	24	25	26	27	28	30	35	40
α_V^{4dm}	à l'équilibre	3°84	4°9	6°28	6°33	5°75	5°18	4°6	3°82	3°23	3°08

Si nous partons d'acide aluminotartrique préparé en dissolvant 1 molécule d'alumine dans 1 molécule d'acide tartrique et que nous fassions une courbe de neutralisation par la soude, nous observons

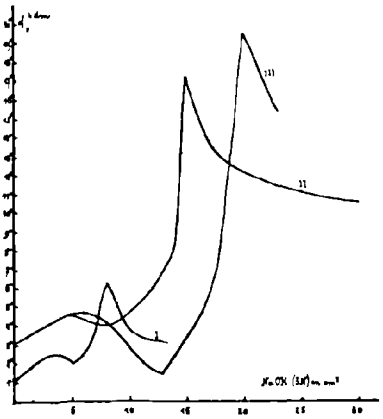


Fig. 23.

un maximum polarimétrique pour 2 molécules de soude correspondant au complexe $T''Al(OH)Na_2$.

b) $3TH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$.

15 cm³ TH_2

5 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³ $t = 23°$

Courbe II (fig. 23)

NaOH 3N	0	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α_V^{4dm} à l'équilibre	3°10	3°76	4°15	4°41	4°48	4°29	4°15	4°06	4°25	4°7

NaOH 3N	11	13	14	15	16	17	18	20	25	30
α_V^{4dm} à l'équilibre	5°20	5°50	8°12	17°20	15°58	13°75	13°02	12°12	11°1	10°57

Ces résultats indiquent un maximum à peine marqué, pour 5 cm³ de soude (3N). Ce point correspond à la formation de TH(AlO). Un maximum pour 15 cm³ de soude (3N) correspondant à la neutralisation totale de : TH_2 et $(SO_4)_3Al_2$. Après ce maximum le complexe est rapidement démoli, le pouvoir rotatoire tendant vers celui du tartrate neutre de sodium (à la concentration de la courbe pour TNa_2 $\alpha_J^{4dm} = 8°30$).

Ce maximum correspond à : $T'_3Al\ Na_6$.

M. Yeu-Ki-Heng a effectué la courbe $3TNa_2$ + sel d'Al + soude, le maximum est obtenu quand on a libéré l'alumine. Le pouvoir rotatoire après ce maximum « diminue peu d'après cet auteur, lorsqu'on ajoute encore de la soude ». Nous voyons au contraire que la démolition est rapide et que le complexe n'est stable que pour des proportions rigoureusement titrées de soude.

Sur cette courbe aucun point ne correspond au complexe $T_3Al\ Na_3$. La même courbe effectuée avec le fer décèle au contraire l'existence du complexe T_3FeNa_3.

c) $3TH_2 + (SO_4)_3Al_2$:

15 cm³ TH_2
10 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³ t = 22°

Courbe III (fig. 23)

NaOH 3N	0	1	2	3	4	5	6
α_V^{4dm} à l'équilibre	3°12	3°34	3°66	4°02	4°36	4°68	4°75
NaOH 3N	7	8	9	10	11	12	13
α_V^{4dm} à l'équilibre	4°65	4°2	3°6	2°8	2°1	1°57	1°50
NaOH 3N	14	15	16	17	18	19	20
α_V^{4dm} à l'équilibre	2°35	3°50	3°4	5°05	8°12	13°55	19°5
NaOH 3N	21	22	23	24	25		
α_V^{4dm} à l'équilibre	18°21	16°7	15°45	14°6	14°		

Le maximum fortement dextrogyre se produit toujours à la neutralisation totale de l'acide tartrique et du sulfate d'aluminium. Il correspond vraisemblablement à : $T'_3Al\ Na_6$. Après ce maximum un excès de soude démolit le complexe. Sur cette courbe aucun point singulier ne signale les complexes : $(T_3Al)Al$ et $T_3Al\ Na_3$.

Les courbes au voisinage des maxima étant à pente très grande, une erreur de titrage des solutions peut donner des valeurs de maxima erronées. Nous avons repris l'étude de ces maxima en ajoutant 1 cm³ de soude en moins que la teneur exigible pour ces maxima, le reste de la soude a été ajouté par 1/10ᵉ de cm³ en suivant les pouvoirs rotatoires .

Les nouveaux maxima à la même concentration sont alors :

	nouveaux maxima	anciens maxima
$1TH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$	$\alpha_V^{4dm} = +\ 6°40$	$\alpha_V^{4dm} = 6°33$
$3TH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$	$\alpha_V^{4dm} = +\ 17°74$	$\alpha_V^{4dm} = 17°20$
$3TH_2 + (SO_4)_3Al_2$	$\alpha_V^{4dm} = +\ 19°70$	$\alpha_V^{4dm} = 19°50$

Ils présentent peu d'écart avec les maxima trouvés précédemment. Nous pensons que la formation de $T''Al(OH)Na_2$ et de $(T'_3Al)Na_6$ est due à des réactions équilibrées. Un excès de tartrate neutre de sodium ou d'alumine favorisant la formation des complexes.

Courbes électrométriques de la neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de sulfate d'aluminium.

a) $TH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

10 cm³ TH_2

10 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ $t = 18°$ (électrode à hydrogène)

Courbe I (fig. 24)

NaOH N	0	4	8	12	16	20	24	26	28
pH	1.12	1.45	1.68	1.94	2.09	2.30	2.51	2.66	2.87
NaOH N	30	32	34	36	38	40	42	44	46
pH	3.15	3.67	4.31	5.29	6.11	6.49	6.96	7.88	8.99
NaOH N	48	50	52	54	56	58	60	62	
pH	10.05	10.91	11.46	11.84	12.17	12.45	12.64	12.76	

b) $3TH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

15 cm³ TH_2

5 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ $t = 19°$

Courbe II (fig. 24)

NaOH	0	4	8	12	16	20	24	28	30
pH	1.38	1.68	1.89	2.16	2.43	2.73	3.11	3.49	3.73
NaOH	32	34	36	38	40	42	44	46	48
pH	3.93	4.32	4.82	5.84	6.65	7.45	9.68	11.49	11.96
NaOH	50	55	60						
pH	12.18	12.58	12.79						

La courbe I (fig. 24) présente un changement de pente à 3 molécules de soude correspondant à : TH(AlO) un point d'inflexion à

4 molécules correspondant à : T'Al(OH)Na et un nouveau changement de pente aux environs de 5 molécules de soude qui correspond au sel disodé : T''Al(OH)Na_2. Nous voyons que le maximum polarimétrique correspond à un pH voisin de 11.

La courbe II (fig. 24) indique un changement de pente vers 7 molé-

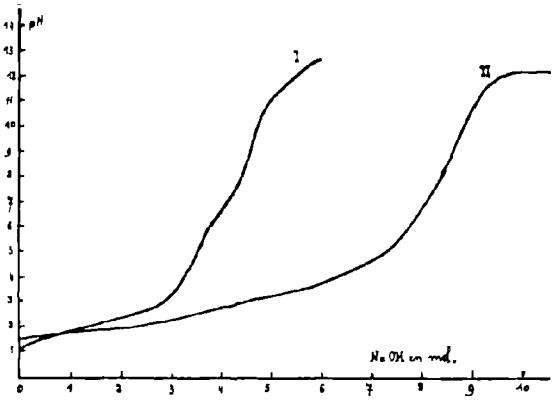


Fig. 24.

cules de soude, correspondant à : TH(AlO) vers 9 molécules de soude le pH est 11 et le point correspond au maximum polarimétrique. Nous ne trouvons donc pas de différence de pH au maximum polarimétrique pour les deux courbes. Aucune anomalie à 6 molécules de soude ne signale l'existence de T_3AlNa_3, pour ce point le pH est très acide (pH = 3.73). La distinction que fait M. Yeu-Ki-Heng entre le complexe T''Al(OH)Na_2 « stable en milieu faiblement basique » et T_3AlNa_3 « stable en milieu assez basique » ne se justifie pas.

M. Pariselle (9) a étudié l'influence de la force des bases sur la formation du complexe dialcalin. La potasse donne les mêmes résultats que la soude. La courbe effectuée avec l'ammoniaque, base plus faible, indique toujours la formation d'acide aluminotartrique.

Pour atteindre, la valeur du maximum comparable à celui obtenu pour la soude ou la potasse, il faut une forte concentration en ammoniaque. Ici, le pH de démolition du complexe n'est plus atteint et il n'y a plus de chute brusque du pouvoir rotatoire comme avec une base forte.

En remplaçant l'ammoniaque par la pipéridine on obtient des résultats très voisins.

5 cm³ TH_2

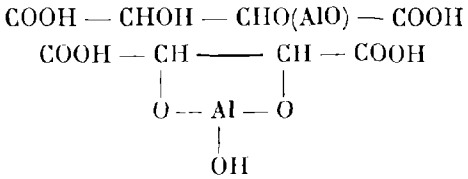
5 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ à Al °/₀₀ V = 40 cm³ t = 12°

Solution normale de pipéridine	0	15	20	25	30
$[\alpha]_M$ instantané raie verte du Hg	2°48	9°40	4°50	12°90	13°40

Avec les bases pyridiques, beaucoup plus faibles que les précédentes on obtient des résultats nettement différents. Le complexe bibasique ne se forme plus, le pH de stabilité n'étant pas atteint. Avec de fortes proportions de bases la rotation prend des valeurs négatives. Ce résultat doit être attribué à ces bases jouant le rôle de solvant. M. Pariselle (7) en étudiant le tartrate de quinoléine a obtenu également des rotations lévogyres pour de fortes proportions de quinoléine.

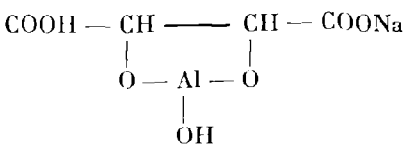
Conclusions :

Les études polarimétrique et électrométrique précédentes nous permettent de conclure à l'existence de : 1° l'acide alumino-tartrique TH(AlO) lévogyre en solution concentrée et dextrogyre en solution diluée.

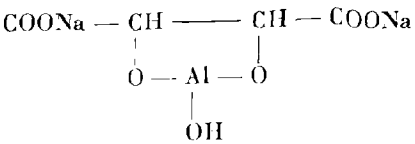


ou

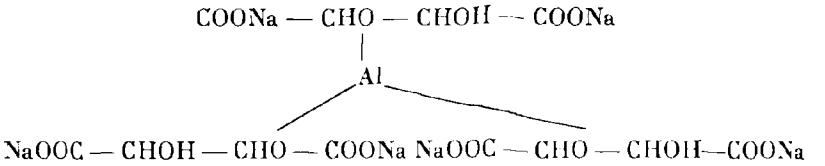
2° Du complexe monosodé instable : T'Al(OH)Na :



3° Du complexe disodé : T''Al(OH)Na_2 (pH de stabilité = 11).



4° Du complexe hexasodé : T'_3AlNa_6 (pH de stabilité = 11).



IIbis. Complexes alumino-maliques.

Quadrat et Korecky (12) signalent ,comme probable, la formation de deux complexes contenant respectivement 3Al et 4Al pour deux molécules d'acide. L'étude polarimétrique nous conduira (4) au contraire à un complexe dans lequel le rapport $\frac{MH_2}{Al} = 1$.

Courbes des variations continues de Job :

a) $MH_2 + Al(OH)_3$:

	V = 50 cm³		t = 20°		
MH_2	3	2.25	2	1.5	1
$1/2(SO_4)_3Al_2$	0	0.75	1	1.5	2
NaOH	0	2.25	3	4.5	6
α_V^{4dm}	— 0°08	— 0°22	— 0°50	— 1°46	ppté

Le minimum pour $1MH_2 + 1Al(OH)_3$ correspond au malate d'aluminium M'Al(OH)H.

b) $MHNa + Al(OH)_3$:

	V = 50 cm³		t = 21°		
MH_2	3	2.25	2	1.5	1
$1/2(SO_4)_3Al_2$	0	0.75	1	1.5	2
NaOH	3	4.50	5	6	7
α_V^{4dm}	— 0°34	— 0°52	— 1°02	— 1°73	ppté

Cette courbe présente un minimum pour 1MHNa et $1Al(OH)_3$. Il semble donc se former : M'Al(OH)Na à pouvoir rotatoire lévogyre plus grand que celui de l'acide.

c) $MNa_2 + Al(OH)_3$:

V = 50 cm³ $t = 20°$

MH_2	3	2.25	2	1.5	1
$1/2(SO_4)_3Al_2$	0	0.75	1	1.5	2
NaOH	6	6.75	7	7.5	8
α_V^{4dm}	— 0°50	— 0°32	— 0°27	— 0°25	ppté
			ppté en quelques heures	opalesc. puis ppté	

Ces solutions présentent le pouvoir rotatoire du malate neutre de sodium.

d) $MNa_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

V = 50 cm³ $t = 20°$

MH_2	3	2.25	2	1.5	1	0.75
$1/2(SO_4)_3Al_2$	0	0.75	1	1.5	2	2.25
NaOH	6	4.50	4	3	2	1.50
α_V^{4dm}	— 0°52	— 0°55	— 0°66	— 0°77	— 0°47	— 0°37

Le maximum est à $1MNa_2$ pour 1Al. La courbe est bien différente de celle obtenue avec l'acide tartrique.

Les solutions des courbes *a*, *b*, *c*, *d*, présentent une mutarotation peu rapide, mais cependant très nette. Les pouvoirs rotatoires indiqués sont ceux relatifs à l'équilibre.

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et d'un sel d'aluminium.

a) $1MH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

2 cm³ MH_2
2 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³ $t = 21°$

NaOH	0	2	4	5	6	7
α_V^{4dm} à l'équilibre	— 0°08	— 0°25	— 1°	— 1°63	—2°30	— 2°9
NaOH	7.5	8	9	10		
α_V^{4dm} à l'équilibre	— 2°31	— 1°56	— 0°36	ppté d'alumine		

La courbe présente un minimum très net pour 3,5 molécules de soude. Nous avons vérifié que ce minimum était indépendant de la concentration.

5 cm³ MH_2

5 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 30 cm³ t = 20° (fig. 25)

NaOH	10	15	16	17	17.5	18	20	22.5
α_V^{4dm} instant 0	— 2°67	— 4°56	— 4°56	— 4°30	— 4°15	— 3°96	— 2°12	— 1°
α_V^{4dm} à l'équilibre	— 3°03	— 7°15	— 8°	— 9°	— 9°70	— 9°40	— 7°02	— 1°82

La courbe extrapolée (fig. 25, en pointillé) à l'instant O présente

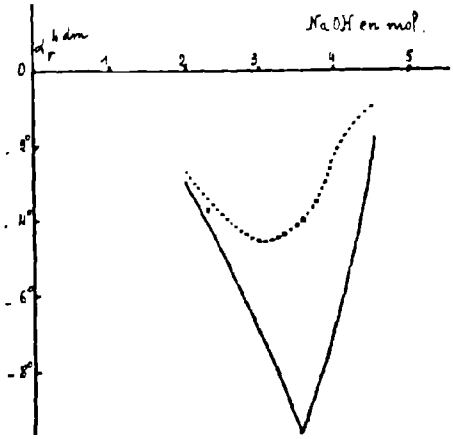


Fig. 25.

un minimum vers 3 molécules de soude correspondant à l'acide aluminomalique analogue à l'acide aluminotartrique. La courbe à l'équilibre (en trait plein) présente toujours un minimum très net à 3,5 molécules de soude.

Nous avons vérifié ce minimum, en prenant de l'alun de potasse et de l'alun d'ammoniaque. Nous avons préparé des solutions contenant Al/5 par litre :

5 cm³ MH_2

25 cm³ alun d'ammoniaque Al/5 par litre V = 50 cm³ t = 20°

NaOH		15	17.5	20
α_V^{4dm}	à l'équilibre	— 5°46	— 7°45	— 4°75

5 cm³ MH_2

25 cm³ alun de potasse Al/5 par litre V = 50 cm³ t = 20°

NaOH		15	17.5	20
α_V^{4dm}	à l'équilibre	— 5°42	— 7°55	— 4°92

Nous concluons que ce minimum a lieu dans tous les cas pour 3,5 molécules de soude :

b) $2MH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

4 cm³ MH_2
2cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³

NaOH	0	4	6	7	8	9	10
α_V^{4dm}	— 0°2	— 0°5	— 1°05	— 1°3	— 1°37	— 1°30	— 1°25
NaOH	11	12	13	14			
α_V^{4dm}	— 1°50	— 1°20	— 0°48	ppté			

c) $3MH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

6 cm³ MH_2
2 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³

NaOH	0	2	4	6	7	8
α_V^{4dm}	— 0°2	— 0°25	— 0°43	— 0°79	— 1°	— 1°16
NaOH	9	10	11	12	13	14
α_V^{4dm}	— 1°25	— 1°3	— 1°33	— 1°35	— 1°32	— 1°35
NaOH	15	16	17	18		
α_V^{4dm}	— 1°24	— 0°98	— 0°65	ppté		

d) $MH_2 + (SO_4)_3Al_2$:

2 cm³ MH_2
4 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³

NaOH	0	4	5	6	7	8
α_V^{4dm}	— 0°09	— 0°45	— 0°80	— 1°32	— 2°	— 2°75
NaOH	9	10	11	12		
α_V^{4dm}	— 3°25	— 3°25	— 2°86	ppté		

Ces trois courbes indiquent qu'avec un excès d'acide malique, le complexe a grand pouvoir rotatoire se forme moins bien. Au contraire avec un excès d'aluminium, il se forme mieux. Nous pensons que comme pour l'acide tartrique, les réactions sont équilibrées.

Courbes électrométriques de la neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et de sulfate d'aluminium.

a) $1MH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

5 cm³ MH_2
5 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ t = 22°5

Courbe I (fig. 26)

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	1.60	2	2.30	2.56	2.73	2.85	3	3.40
NaOH	16	17	17.5	18	18.5	19	19.5	20
pH	3.71	4.93	5.71	6.10	6.75	7.11	7.42	7.67
NaOH	21	22	24	26	28	30		
pH	8.24	9.09	10.15	10.7	11.18	12.37		

La courbe présente un palier vertical correspondant au minimum

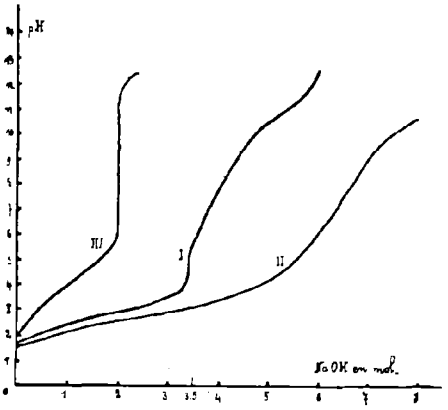


FIG. 26.

polarimétrique à 3,5 mol. de soude. La solution de ce minimum est acide. A 4 molécules de soude la solution est légèrement alcaline. Vers 5 molécules de soude il y a un changement de pente net de la courbe.

b) $MH_2 + (SO_4)_3Al_2$:

5 cm³ MH_2

10 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ $t = 25°$

Courbe II (fig. 26)

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	1.54	1.74	2.01	2.25	2.43	2.58	2.77	2.89
NaOH	16	18	20	22	24	26	28	30
pH	3.01	3.18	3.43	3.74	4.01	4.36	5.04	6.02
NaOH	32	34	36	38	40			
pH	7.19	8.32	9.54	10.22	10.63			

La solution précipite à partir d'environ 6 molécules de soude. Le pH est à ce moment égal à 6. Nous avons effectué la courbe de

neutralisation par la soude de l'acide malique pour la comparer aux courbes précédentes :

5 cm³ MH_2 $t = 21°5$

Courbe III (fig. 26)

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12
pH	2.00	2.98	3.61	4.19	4.89	5.30	10.90	12.17	12.41

Comme avec l'acide tartrique, il n'y a pas de point singulier correspondant au malate acide de sodium. Un palier vertical seul correspond au malate neutre.

Courbe de neutralisation par l'ammoniaque de $1MH_2 + 1/2(SO_4)_3Al_2$:

2 cm³ MH_2
2 cm³ $(SO_4)_3Al_2$ V = 50 cm³ $t = 20°$

NH_4OH	2	4	5	6	7	8	9	10
α_V^{4dm}	— 0°12	— 0°73	— 1°20	— 1°77	— 2°45	— 1°89	— 0°75	— 0°40

Le minimum polarimétrique se trouve toujours à 3,5 molécules. Le pouvoir rotatoire est plus faible qu'avec la soude. Les solutions présentent également de la mutarotation, la solution correspondant au minimum passe de — 1°90 à — 2°45.

Préparation de l'acide alumino-malique :

En dissolvant une molécule d'alumine fraîchement précipitée et lavée jusqu'à disparition de l'ammoniaque dans une molécule d'acide malique, la dissolution est totale à chaud (sans que l'on puisse dissoudre plus d'une molécule d'alumine par molécule d'acide). En concentrant à chaud la solution obtenue, on obtient par refroidissement, des cristaux blancs, peu solubles dans l'eau froide, très hygroscopiques. Desséchés dans un dessicateur à chlorure de calcium, puis à 100°, ils perdent $2H_2O$. L'analyse de ce corps conduit à la formule brute : $C_4O_6H_5Al = 176$.

L'acide alumino-malique est assez peu soluble. La limite de solubilité semble être pour une solution M/8.

D'après le tableau suivant, le pouvoir rotatoire varie peu avec la dilution.

	$\frac{M}{8}$	$\frac{M}{18}$	$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{40}$
α_V^{5dm}	— 8°61	— 6°92	— 3°55	— 1°78
$[\alpha]_V$	— 78°3	— 78°6	— 80°7	— 80°9

De l'acide alumino-malique a été préparé et desséché à 100° à poids constant. A cette température il est anhydre.

On a effectué une solution $\frac{M}{8}$ en dissolvant 5 g. 50 de complexe dans 250 cm³ d'eau.

La neutralisation par la soude de 40 cm³ de cette solution $\frac{M}{8}$ (ou 5 cm³ de solution moléculaire) donne les résultats suivants :

V = 50 cm³

NaOH en mol.		0	0.25	0.50	0.75	1
α_V^{5dm}	à l'équilibre	— 6°92	— 8°41	— 8°79	— 6°75	— 4°57

Ici encore le minimum polarimétrique se trouve à 0,5 molécule de soude correspondant aux 3,5 molécules de la courbe avec le sulfate d'aluminium puisqu'il faut 3 molécules de soude pour libérer l'alumine. Dans le but d'étudier l'influence des sulfates, nous avons effectué une courbe à la même concentration en partant d'alun d'ammoniaque.

5 cm³ MH_2
20 cm³ alun d'NH_4 à Al/4 °/₀₀ V = 50 cm³

NaOH en mol.		3	3.25	3.50	3.75	4
α_V^{5dm}	à l'équilibre	— 6°75	— 8°21	— 9°43	— 7°95	— 6°37

Le minimum se trouve encore à 3,5 molécules de soude. En comparant ces résultats avec ceux de la courbe précédente, nous constatons que les sulfates exaltent le pouvoir rotatoire et retardent la démolition du complexe.

Cryoscopie de l'acide alumino-Malique :

0 g. 395 sont dissous dans 25 g. d'eau.
$\Delta t = 0°075$.
masse moléculaire $\frac{1850 \times 0,395}{0,075 \times 25} = 389$.

La masse moléculaire théorique étant 176 nous trouvons donc le double aux erreurs d'expérience près. Nous avons affaire à une molécule double : $M'_2Al_2(OH)_2H_2$ (acide dialumino-dimalique).

Dans le but d'isoler le complexe correspondant au minimum pola-

rimétrique nous avons concentré une solution contenant : $2MH_2 + 2Al(OH)_3 + 1NaOH$.

Il cristallise d'abord de l'acide dialumino-dimalique. Après élimination de cet acide la solution concentrée à quelques cm³ laisse déposer une substance amorphe blanche, très soluble qui est le dérivé monosodé : $M'Al(OH)Na$ ou mieux $M'_2Al_2(OH)_2Na_2$.

Si nous concentrons une solution dans laquelle on ait : $2MH_2 + 2Al(OH)_3 + 2NaOH$, nous obtenons uniquement le sel sodé précédent. Si nous ajoutons encore une molécule de soude, l'alumine ne se dissout plus, il n'existe pas de dérivé plus sodé.

Nous pensons, d'après ce qui précède, que le minimum polarimétrique correspond en solution à un sel $M'Al(OH)H$, $M'Al(OH)Na$ de grand pouvoir rotatoire. Avec une autre molécule de soude, on obtient le sel $M'_2Al_2(OH)_2Na_2$ qui est le plus sodé que l'on puisse obtenir avec l'acide malique.

En résumé : nous obtenons avec l'acide malique et l'aluminium l'acide dialumino-dimalique $M'_2Al_2(OH)H_2$ et son sel sodé : $M'_2Al_2(OH)_2Na_2$. En solution il existe un sel mixte $M'Al(OH)H$, $M'Al(OH)Na$ de plus grand pouvoir rotatoire que les deux autres. Lorsqu'on veut l'isoler il se scinde en $1/2M'_2Al_2(OH)_2H_2$ et $1/2M'_2Al_2(OH)_2Na_2$.

La comparaison des complexes alumino-tartriques et alumino-maliques nous permet de faire les remarques suivantes :

1° Analogie entre $T_2H_2(AlO)_2$ (en solution diluée) et $M'_2Al_2(OH)_2H_2$.

2° $T'_2Al_2(OH)_2Na_2$ instable donnant : $TH(AlO)$ et $T''Al(OH)Na_2$ $M'Al(OH)H$, $M'Al(OH)Na$ stable en solution, mais en cristallisant se scindant en : $1/2M'_2Al_2(OH)_2H_2$ et $1/2M'_2Al_2(OH)_2Na_2$.

3° Existence pour l'acide tartrique du sel disodé $T''Al(OH)Na_2$ n'ayant pas son équivalent avec l'acide malique par suite de l'existence du groupement CH_2.

4° Mutarotation très importante pour les complexes tartriques et maliques.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ALUMINIUM

1. BAUDRAN, *Ann. de Chimie* (7), **19**, 1900, p. 565.
2. BIOT, *Mémoire d'Académie*, 1836, 1837.
3. E. DARMOIS, *Ann. de Physique*, **10**, 1928, p. 70.
4. J.-L. DELSAL, *C. R.*, **202**, 1936, p. 1589.
5. GOVEL et VAISHYA, *J. Indian. Chem. Soc.*, **12**, 1935, p. 193.
6. GROSSMANN et LOEB, *Z. f. Phys. Chem.*, **72**, 1910, p. 102.

7. H. Parisselle, *C. R.*, **183**, 1926, p. 210.
8. H. Parisselle, *C. R.*, **185**, 1927, p. 130.
9. H. Parisselle, *C. R.*, **196**, 1933, p. 918.
10. H. Parisselle, *C. R.*, **197**, 1933, p. 1214.
11. Quadrat et Korecky, *Z. a. Chem.*, **63**, 1909, p. 313.
12. Quadrat et Korecky, *Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie*, **2**, 1930, p. 169.
13. Thénard, *Ann. Chim. Phys.*, **38**, 1801, p. 30.
14. Treadwell, *Z. f. Anal. Chemie*, **77**, 1906, p. 4.
15. Yeu-Ki-Heng, *C. R.*, **196**, 1933, p. 259.
16. Yeu-Ki-Heng, *J. Chimie Physique*, **33**, 1936, p. 389 ; — *Thèse ès sciences physiques*, Paris, 1936.

III. Complexes ferri-tartriques.

Les travaux de Soubeiran et Capitaine (11) ; Werther (13) ; Ludwig (5), Mehu (6), ne présentent que peu d'intérêt. Baudran (1) étudie la solubilité de l'oxyde de fer dans le tartrate acide de potasse. Il signale l'existence d'un produit jaune de formule $(C_4H_4KO_6)_3Fe$, $1/2H_2O$. ainsi que l'acide correspondant $(C_4H_5O_6)_3Fe$, $5H_2O$. Rosenthaler et Siebeck (10) signalent un tartrate de fer basique : $2[Fe_2(C_4H_4O_6)_3]$, $3Fe(OH)_3$, $3H_2O$.

Pickering (9) trouve que la teneur en fer d'un composé analogue est inconstante et varie de 27 à 29 % en Fe à 120° pour : R_3Fe_2, Fe_2O_3, $6H_2O$ on aurait 27,12 %.

Les résultats contradictoires sont dus à la difficulté et souvent même à l'impossibilité de faire cristalliser les solutions.

Paira (7) est le premier à donner la composition exacte de l'acide tartratoferrique. Il l'obtient par addition de carbonate de soude (1/2 molécule) à une solution de chlorure ferrique (1 molécule) et de tartrate neutre de sodium (1 mol.). Le précipité jaune obtenu $(C_4H_2O_6Fe)H$ est très peu soluble dans l'eau et très soluble dans les alcalis.

L'acide tartratoferrique dissous dans la soude ou la potasse donne naissance aux deux complexes :

$(C_4H_2O_6Fe)Na$, $5H_2O$ qui à 100° — 105° perd 3,5 H_2O

$(C_4H_2O_6Fe)K$, $1/2H_2O$ à 100° — 105°.

Ces deux corps sont très solubles dans l'eau et peuvent être recristallisés dans l'alcool.

Jellinck et Gordon (4) signalent en solution alcaline un complexe à 2Fe pour $3TH_2$.

E. Warck et J.W. Warck (12) arrivent aux mêmes conclusions que les deux auteurs précédents.

W. Francke (3) étudie les complexes ferri-tartriques par des mesures d'absorption lumineuse, de conductivité de pH et de potentiels d'oxydo-réduction. Il décrit l'acide ferri-tartrique $(C_4O_6H_2Fe)H$ et son sel alcalin $(C_4H_2O_6Fe)Na$.

L'auteur signale aussi l'acide ferrichlorotartrique $C_4O_6H_5FeCl_2$. En précipitant par l'alcool une solution alcaline de nitrate ferrique et de tartrate neutre de soude, il obtient une poudre jaune verdâtre qui est le sel de sodium de l'acide tritartrato-ferrique $(C_4O_6H_4)_3FeNa_6$. Dans ces composés le fer est facilement autoréductible soit par l'action de la chaleur soit par l'action de la lumière. L'auteur signale également des complexes mixtes ferreux et ferriques.

Tous ces travaux sont d'ordre chimique, M. Darmois (2) a signalé que l'on obtient des rotations positives considérables en mélangeant des solutions d'alun de fer ammoniacal et de tartrate de soude. L'étude polarimétrique (8) nous indique comment se comportent les différents mélanges de sel ferrique et d'acide tartrique en solutions acides et alcalines.

Courbes des variations continues de Job :

a) $TH_2 + (NO_3)_3Fe$:

$V = 50\ cm^3$ $t = 21°$ (fig. 27)

TH_2	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
$(NO_3)_3Fe$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
α_J^{2dm}	0°93	2°02	2°78	3°37	3°66	3°70	3°60	3°35	2°73	1°78

La courbe présente un maximum correspondant à la formation d'un acide ferri-tartrique conformément à l'équation :

$$C_4O_6H_6 + (NO_3)_3Fe \rightleftarrows (C_4H_2O_6Fe)H + 3NO_3H.$$

La forme de cette courbe montre que la réaction est réversible, l'acide ferri-tartrique étant décomposé par l'acide nitrique. Si l'on neutralise l'acide nitrique on obtient ce complexe sous forme d'un précipité jaune ocre, très peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les bases.

b) $TH_2 + Fe(OH)_3$:

$V = 50\ cm^3$ $t = 20°$

TH_2	10	9	8	7	6 (1)	5
$(NO_3)_3Fe$	0	1	2	3	4	5
NaOH	0	3	6	9	12	15
α_J^{2dm}	0°86	2°25	3°50	5°12	6°75	ppté immédiat d'acide ferri-tartrique

Le maximum est pour $1TH_2$ et 1Fe mais il se forme davantage d'acide ferri-tartrique, les 3 molécules d'acide nitrique de la réaction précédente étant neutralisées.

c) THNa + $Fe(OH)_3$:

V = 50 cm³ t = 21°

TH_2	10	9	8	7	6	5	4
$(NO_3)_3Fe$	0	1	2	3	4	5	6
NaOH	10	12	14	16	18	20	22
α_J^{2dm}	1°68	2°20	2°50	3°	3°70	3°70	trop coloré

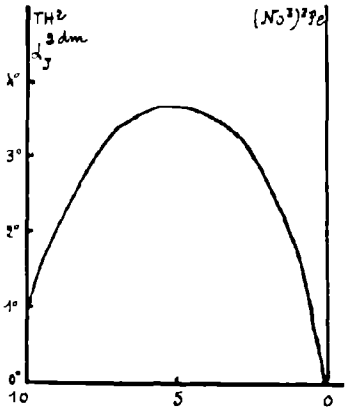


Fig. 27.

Nous n'avons plus de précipité comme dans la courbe précédente. Le maximum de pouvoir rotatoire correspond au sel monosodé de l'acide ferri-tartrique : T'Fe(OH)Na. Les solutions sont très colorées et les mesures ont été faites pour les trois derniers points avec un tube de 0,2 dm.

d) TNa_2 + $Fe(OH)_3$:

V = 50 cm³ t = 23°

(1) précipité d'acide ferri-tartrique quelques instants aprés le mélange des solutions.

TH_2	10	9	8.33	8	7.5	6.66	6	5	4
$(NO_3)_3Fe$	0	1	1.66	2	2.5	3.33	4	5	6
NaOH	20	21	21.64	22	22.5	23.31	24	25	26
α_J^{2dm}	2°50	3°52	4°72	5°23	5°63	5°	4°5	5°40	trop coloré

Après le maximum qui a lieu pour $3TNa_2$ et 1Fe les solutions sont très colorées (les mesures pour ces trois derniers points ont été faites en tube de 0,2 dm.). Ce maximum est relatif au sel hexasodé.

$$3C_4H_4O_6\ Na_2 + Fe(OH)_3 \rightleftarrows (C_4H_3O_6Na_2)_3Fe + 3H_2O.$$

e) $TNa_2 + (NO_3)_3Fe$:

V = 50 cm³ t = 19° (fig.28)

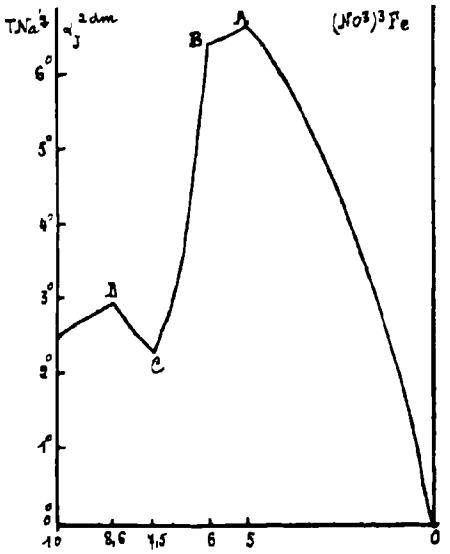


Fig. 28.

TNa_2	10	9	8.6	8	7.5	7	6	5	4	2
$(NO_3)_3Fe$	0	1	1.4	2	2.5	3	4	5	6	8
α_J^{2dm}	2°5	2°85	2°9	2°53	2°25	2°75	6°4	6°6	5°93	3°70

A partir de 8,6 cm³ de TNa_2 et jusqu'à 6 cm³ il y a une mutarotation rapide ; les nombres précédents sont relatifs à l'équilibre. La courbe (fig. 28) présente un maximum en A pour $1TNa_2$, 1Fe une cassure en B pour : $3TNa_2$, 2Fe un minimum en C pour $3TNa_2$, 1Fe et un deuxième maximum en D pour $6TNa_2$, 1Fe. L'étude suivante des courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de nitrate ferrique nous permettra d'expliquer la signification de ces points singuliers.

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de nitrate ferrique.

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

2 cm³ TH_2

2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ monoatomique V = 50 cm³ $t = 18°$

Courbe I (fig. 29).

NaOH	0	2	4	5.5	6	6.5	7	7.5	8	9
α_J^{2dm}	2°	2°52	3°15	3°36	3°45	2°90	2°63	2°30	2°	trop coloré
pH	0.7	1.26	1.80	—	2.61	—	3.31	—	7.02	8.52

Au delà de 8 cm³ de soude la solution est trop colorée pour se

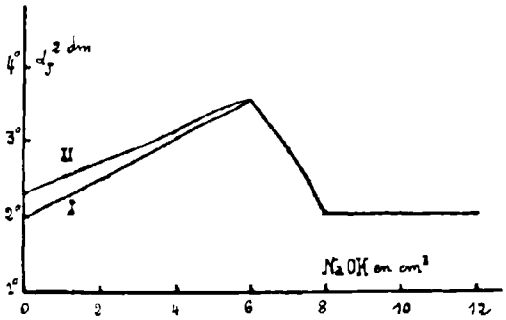


Fig. 29.

prêter à des mesures polarimétriques ; celles-ci peuvent être faites avec l'ammoniaque et nous verrons que la rotation reste sensiblement constante.

b) $3TH_2 + 2(NO_3)_3Fe$:

3 cm³ TH_2

2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ $t = 21°$

Courbe II (fig. 29).

NaOH	0	2	4	5	6	6.5	7
α_J^{2dm}	2°30	2°70	3°17	3°43	3°50	3°16	2°85
pH	0.75	1.20	1.57	1.99	2.33	—	2.67
NaOH	7.5	8	8.5	9	10	11	12
α_J^{2dm}	2°50	2°	1°97	2°	2°	2°	2°
pH	—	3.2	—	3.89	5.31	8.07	9.55

La courbe II a la même allure que la précédente et nous pouvons la continuer après 8 cm³ ce qui justifie l'existence du palier horizontal.

Les courbes I et II présentent un maximum pour 6 cm³ de soude correspondant à l'acide ferri-tartrique très acide.

(1) $C_4O_6H_6 + (NO_3)_3Fe + 3NaOH \rightleftarrows [C_4H_2O_6Fe]H + 3NO_3Na + 3H_2O.$

Le début du palier à 8 cm³ de soude correspond au sel monosodé :

(2) $C_4O_6H_6 + (NO_3)_3Fe + 4NaOH \rightleftarrows [C_4H_2O_6Fe]Na + 3NO_3Na + 4H_2O.$

c) $2TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

4 cm³ TH_2

2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ $t = 24°$

Courbe III (fig. 30).

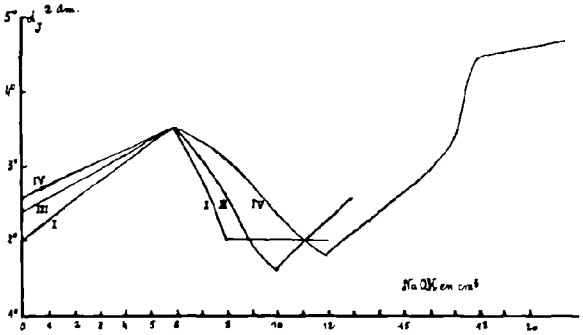


Fig. 30.

NaOH	0	2	4	5.5	6	6.5	7	8	9	10
α_J^{2dm}	2°40	2°75	3°13	3°48	3°50	3°38	3°15	2°16	1°90	1°60
pH	0.95	1.11	1.46	—	2.06	—	2.31	2.71	3.20	3.72

NaOH	11	12	13	14
α_J^{2dm}	2°	2°22	2°56	trop coloré
pH	4.19	5.98	8.19	

d) $3TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

6 cm³ TH_2

2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ $t = 16°$

Courbe IV (fig. 30)

NaOH	0	2	4	6	7	8	10	11	12	13
α_J^{2dm}	2°6	2°88	3°16	3°48	3°35	3°08	2°25	1°97	1°80	2°08
pH	—	0.99	1.17	1.81	2.15	2.25	2.82	3.14	3.40	3.71

NaOH	14	15	16	17	17.5	18	18.5	19	20	30
α_J^{2dm}	2°38	2°65	2°9	3°3	4°	4°43	4°50	4°52	4°60	4°40
pH	3.98	—	4.99	7.36	—	10.31	—	—	—	—

Pour cette courbe IV $n = 3$ le minimum à 12 cm³ de soude est relatif à un complexe trisodé :

(3) $3C_4O_6H_6 + (NO_3)_3Fe + 6NaOH \rightleftarrows (C_4H_4O_6Na)_3Fe + 3NO_3Na + 6H_2O$.

le palier maximum est atteint pour 18 cm³ de soude et correspond à un complexe hexasodé.

(4) $3C_4O_6H_6 + (NO_3)_3Fe + 9NaOH \rightleftarrows (C_4H_3O_6Na_2)_3Fe + 3NO_3Na + 9H_2O$

d'après les mesures de pH faites à l'électrode à quinhydrone le complexe trisodé est encore fortement acide. Par contre, le complexe hexasodé est très alcalin. En partant de $3TNa_2 + 1(NO_3)_3Fe$ (6 cm³ TNa_2 et 2 cm³ $(NO_3)_3Fe$) on a un maximum à 6 cm³ de soude correspondant au complexe hexasodé :

$3C_4H_4O_6Na_2 + (NO_3)_3Fe + 3NaOH \rightleftarrows (C_4H_3O_6Na_2)_3Fe + 3NO_3Na + 3H_2O$.

e) $4TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

8 cm³ TH_2
2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ $t = 20°$

Courbe V (fig. 31)

NaOH	0	2	4	6	7	8	9	10	11
α_J^{2dm}	2°77	3°	3°26	3°48	3°4	3°17	2°95	2°61	2°31
NaOH	12	13	14	15	16	17	18	19	20
α_J^{2dm}	2°15	2°08	2°02	2°20	2°45	2°75	3°02	3°23	3°4
NaOH	20.5	21	21.5	22	23	24	25	30	
α_J^{2dm}	3°67	4°23	6°	6°38	6°42	6°42	6°42	6°42	

f) $5TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

10 cm³ TH_2
2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ $t = 20°$

Courbe VI (fig. 31)

NaOH	0	3	6	7	8	9	10	11	12
α_J^{2dm}	2°97	3°15	3°44	3°42	3°37	3°20	3°10	2°95	2°77
NaOH	13	14	15	16	17	18	19	20	21
α_J^{2dm}	2°67	2°55	2°50	2°52	2°70	2°87	3°	3°16	3°36
NaOH	22	23	24	25	26	27	28	30	
α_J^{2dm}	3°57	3°68	3°87	4°38	8°20	8°30	8°12	8°	

Dans toutes ces courbes pour 3 molécules de soude, il y a formation d'acide ferri-tartrique selon la réaction (I) quelque soit la valeur de n. Quand aux sels alcalins pour $n = 1$ et 1,5 seule la réaction (2) peut se produire.

Pour $n = 2$ les réactions (3) et (4) se produisent incomplètement,

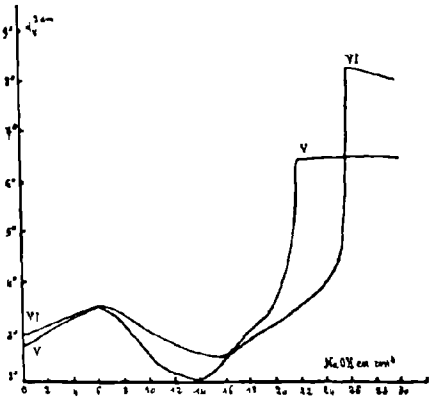


Fig. 31.

pour $n \geqslant 3$ l'acide et le sel de fer sont en proportions convenables pour que les réactions (3 et 4) soient totales.

Avec un excès d'acide tartrique, les solutions sont d'un jaune d'autant plus clair que n est plus grand.

Si nous désignons par n le nombre de molécules d'acide tartrique pour 1 molécule de nitrate ferrique ; pour ces courbes, le minimum est à $(3 + n)$ mol. de soude et le maximum est à $(3 + 2n)$ molécules de soude. Ce minimum et ce maximum sont d'autant plus grands que n est lui-même plus grand.

Les réactions (3) et (4) sont des réactions équilibrées, un excès d'acide tartrique favorisant la formation des complexes trisodés et hexasodés.

Courbes de neutralisation par l'ammoniaque de mélanges d'acide tartrique et de nitrate ferrique :

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

2 cm³ TH_2

2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ $t = 23°$

NH_4OH	0	1	2	3	4	5	5.5	6	6.5
α_J^{2dm}	2°	2°25	2°48	2°78	3°1	3°25	3°3	3°4	2°8
NH_4OH	7	7.5	8	8.5	9	10	12	15	20
α_J^{2dm}	2°4	2°	1°9	1°82	1°7	1°7	1°76	1°8	1°8

b) $3TH_2 + 2(NO_3)_3Fe$:

3 cm³ TH_2
2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ t — 21°

NH_4OH	0	2	4	5.5	6	6.5	7	7.5	8
α_J^{2dm}	2°25	2°73	3°12	3°64	3°66	3°42	3°25	2°70	2°25
NH_4OH	8.5	9	10	12.5	15	20			
α_J^{2dm}	2°05	2°06	2°13	2°20	2°20	2°20			

c) $2TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

4 cm³ TH_2
2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ t = 20°

NH_4OH	0	2	4	5.5	6	6.5	7	8	9
α_J^{2dm}	2°40	2°75	3°15	3°45	3°56	3°42	3°25	2°60	2°06
NH_4OH	10	11	12	13	14	15	16	18	20
α_J^{2dm}	1°95	2°23	2°40	2°64	2°72	2°74	2°75	2°80	2°80

d) $3TH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

6 cm³ TH_2
2 cm³ $(NO_3)_3Fe$ V = 50 cm³ t = 20°

NH_4OH	0	2	4	5	6	7	8	9	10
α_J^{2dm}	2°60	2°90	3°22	3°37	3°45	3°16	2°83	2°40	2°15
NH_4OH	11	12	13	14	15	16	17	18	19
α_J^{2dm}	2°	1°95	2°30	2°55	2°75	2°88	3°15	3°40	3°38
NH_4OH	20	21	22	24	25	30	35	40	
α_J^{2dm}	3°38	3°50	3°60	3°70	3°60	3°70	3°80	3°98	

Les résultats sont les mêmes avec la soude et l'ammoniaque. Mais, signalons que la valeur du deuxième maximum n'est pas aussi élevée qu'avec la soude et qu'après ce maximum il y a une remontée du pouvoir rotatoire. Ce fait, comparable avec ce que l'on obtient pour l'aluminium est dû à la faible basicité de l'ammoniaque le pH du maximum n'étant atteint qu'avec de grandes quantités d'ammoniaque.

Nous pouvons dès lors expliquer les divers points de la courbe

(fig. 28) des variations continues de Job : $TNa_2 + (NO_3)_3Fe$. En A, l'acide ferri-tartrique se forme selon la réaction :

$$C_4H_4O_6Na_2 + (NO_3)_3Fe \rightleftarrows (C_4H_2O_6Fe)H + 2NO_3Na + NO_3H.$$

La présence d'acide nitrique explique pourquoi le maximum de 6°60 donne un nombre inférieur au pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide ferri-tartrique. Le point B est dû au fait que le complexe trisodé ne peut se former que lorsque la proportion du tartrate neutre de sodium est supérieur à la valeur correspondant à $3TNa_2$, $(NO_3)_3Fe$. L'acide ferri-tartrique se forme encore :

$$3C_4H_4O_6Na_2 + 2(NO_3)_3Fe \rightleftarrows 2[C_4H_2O_6Fe]H + 6NO_3Na + C_4O_6H_6.$$

Le point C correspond au complexe trisodé :

$$3C_4H_4O_6Na_2 + (NO_3)_3Fe \rightleftarrows (C_4H_4O_6Na)_3Fe + 3NO_3Na.$$

Le point D au complexe hexasodé :

$$6C_4H_4O_6Na_2 + (NO_3)_3Fe \rightleftarrows (C_4H_3O_6Na_2)_3Fe + 3NO_3Na + 3C_4H_5O_6Na.$$

Quant au phénomène de mutarotation qui est maximum pour $3TNa_2$, $1(NO_3)_3Fe$, il s'explique en admettant un phénomène d'équilibre entre les divers complexes qui se forment simultanément :

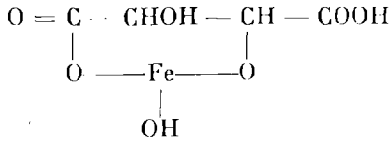
Entre les points D et C équilibre entre les complexes $(T_3Fe)Na_3$ et $(T'_3Fe)Na_6$;

Entre C et B équilibre entre $(T_3Fe)Na_3$ et $T'Fe(OH)H$.

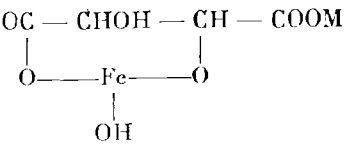
Avant le point D et après le point B la mutarotation disparaît. Avant le point D il ne peut se former que le sel hexasodé. Après le point B, il ne peut plus se former que de l'acide ferri-tartrique.

Conclusions :

Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence de l'acide ferri-tartrique $T'Fe(OH)H$:



et de son sel monoalcalin $T'Fe(OH)M$:



Il existe d'autre part un complexe trialcalin $(T_3Fe)M_3$ et un complexe hexaalcalin $(T'_3Fe)M_6$.

Nous avons mis en évidence pour les complexes alumino-tartriques : un acide, un sel monoalcalin instable et un sel dialcalin qui n'existe pas avec le fer. Avec l'aluminium, le complexe $(T_3Al)M_3$ n'existe pas. Nous n'avons mis en évidence que le complexe hexasodé $(T'_3Al)M_6$ analogue au complexe $(T'_3Fe)M_6$.

IIIbis. Complexes ferri-maliques.

Nous avons utilisé pour cette étude polarimétrique la solution de nitrate ferrique contenant un atome gramme de fer par litre.

Courbes des variations continues de Job :

a) $MH_2 + (NO_3)_3Fe$:

$V = 50$ cm³ $t = 20°$

MH_2	3	2.25	2	1.5	1	0.75
$(NO_3)_3Fe$	0	0.75	1	1.5	2	2.25
α_J^{4dm}	— 0°12	— 0°76	— 0°92	— 1°03	— 0°95	— 0°83

De même qu'avec l'acide tartrique la courbe indique très nettement une combinaison pour des proportions équimoléculaires des deux corps.

b) $MHNa + (NO_3)_3Fe$:

$V = 50$ cm³ $t = 21°$

MH_2	3	2.25	2	1.5	1	0.75
$(NO_3)_3Fe$	0	0.75	1	1.5	2	2.25
NaOH	3	2.25	2	1.5	1	0.75
α_J^{4dm}	— 0°29	— 0°60	— 0°88	— 1°25	— 1°16	— 0°99

Le minimum polarimétrique a encore lieu pour des proportions équimoléculaires d'acide malique et de nitrate ferrique.

La courbe effectuée en remplaçant le malate acide de sodium par le malate neutre indique encore un minimum pour des proportions équimoléculaires des deux corps.

c) $MH_2 + Fe(OH)_3$: la solution correspondant à 1 cm³ 5 d'acide malique, 1 cm³ 5 de nitrate ferrique et 4 cm³ 5 de soude donne un

précipité abondant de malate ferrique empêchant d'effectuer les mesures. Néanmoins, les courbes de variations continues de Job mettent nettement en évidence des complexes contenant des proportions équimoléculaires d'acide et d'hydroxyde ferrique.

Courbes de neutralisation de mélanges d'acide malique et de nitrate ferrique.

a) $1MH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

	2 cm³ MH_2			
	2 cm³ $(NO_3)_3Fe$		V = 50 cm³	$t = 20°$
NaOH	0	2	4	5 et au delà
α_J^{2dm}	— 0°70	— 0°90	— 0°92	précipité

A partir de 5 cm³ de soude la précipitation rend les mesures impossibles. Un excès d'acide malique permet de pousser plus loin les mesures :

b) $2MH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

	4 cm³ MH_2				
	2 cm³ $(NO_3)_3Fe$		V = 50 cm³	$t = 21°$	
NaOH	8	10	11	12	14
α_J^{2dm}	— 0°88	— 1°50	— 1°58 légère opalescence	précipité solution très colorée	précipité solution incolore — 0°32

Le minimum polarimétrique vers 10 cm³ de soude correspond au malate ferrique. Le précipité abondant observé à 12 cm³ de soude indique l'existence probable d'un complexe monosodé. Quant au complexe disodé il n'existe pas. A la neutralisation totale de l'acide malique et du nitrate ferrique le précipité est uniquement de l'hydroxyde ferrique et la solution incolore présente le pouvoir rotatoire du malate neutre de sodium.

c) $3MH_2 + 1(NO_3)_3Fe$:

	6 cm³ MH_2						
	2 cm³ $(NO_3)_3Fe$		V = 50 cm³		$t = 21°$		
NaOH	0	6	8	10	11	12	13
α_J^{2dm}	— 1°	— 0°98	— 0°92	— 0°90	— 1°	— 1°28	— 1°40
NaOH	14	15	16	17		18	
α_J^{2dm}	— 1°84	— 1°72	— 0°75	ppté	ppté solution incolore — 0°43		

Le minimum polarimétrique a lieu pour 14 cm³ de soude ; il correspond à la formation du malate ferrique et à la neutralisation des deux molécules d'acide malique supplémentaires. Après ce minimum, le pouvoir rotatoire décroît ; pour 16 cm³ de soude la solution est d'un rouge très foncé et correspond vraisemblablement au complexe monosodé. La neutralisation est totale pour 18 cm³ de soude ; on obtient d'une part un précipité d'hydroxyde ferrique et d'autre part, du malate neutre de sodium.

En résumé l'ensemble des courbes des variations, continues de Job et celles de neutralisation mettent en évidence l'existence du malate ferrique et de son sel monoalcalin. Quant au complexe dialcalin il n'existe pas.

Bibliographie du Fer

1. G. Baudran, *Annales de Chimie et Physique*, 7e série, **19**, 1900, p. 560.
2. E. Darmois, *Annales de Physique*, **10**, 1928, p. 70.
3. W. Francke, *Annalen der Chemie*, **486**, 1931, p. 242.
4. Jellinck et Gordon, *Z. Physik. Chem.*, **112**, 1924, p. 207.
5. Ludwig, *Archiv. der Pharmazie*, 2e série, **107**, 1861, p. 1.
6. Mehu, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, 1873, p. 569.
7. Paira, *Ber.*, **47**, 1914, p. 1773.
8. H. Pariselle et J.-L. Delsal, *C. R.*, **198**, 1934, p. 83.
9. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **103**, 1913, p. 1362.
10. Rosenthaler et Siebeck, *Arch. pharm.*, **246**, 1908, p. 51.
11. Soubeiran et Capitaine, *Annalen der Chemie*, **34**, 1840, p. 204.
12. E. Warck et J.-W. Warck, *Z. Physik. Chem.*, **157**, 1931, p. 310.
13. Werther, *J. für prakt. Chemie*, **32**, 1844, p. 399.

IV. Complexes chromitartriques.

L'étude de ces complexes ayant été effectuée par J. P. Mathieu (1) à (4) nous donnons un résumé de ses travaux : un volume mesuré d'une solution titrée de chlorure chromique violet est précipité à froid par l'ammoniaque et lavé avec de l'eau glacée. L'hydroxyde de chrome ainsi obtenu est dissous dans une solution titrée d'acide tartrique refroidie vers 0°. La solution aussitôt après la préparation est de couleur bleue et contient un tartrate normal qui n'a pu être isolé par suite de sa grande solubilité. Le chrome dans ce sel n'est pas dissimilé. Si on abandonne à elles-mêmes les solutions précédentes leur couleur devient violet foncé et le chrome dans ce nouveau complexe est dissimilé. Cette transformation peut d'ailleurs s'obtenir

plus rapidement par l'action de la chaleur (en quelques minutes à l'ébullition). Par des méthodes physicochimiques telles que : pH, conductivité, pouvoir rotatoire, absorption lumineuse, l'auteur met en évidence l'existence du complexe violet ou acide chromi-tartrique : $T''Cr(OH)H_2$. C'est un diacide faible, violet, dont les sels alcalins sont verts. Il subit, comme un indicateur coloré des changements de teinte réversibles sous l'influence des variations de pH. On peut ajouter de la soude à cet acide, la couleur passe du violet au vert sans que l'hydroxyde de chrome précipite. L'étude physicochimique met en évidence l'existence du complexe disodé : $T''Cr(OH)Na_2$. La courbe des variations continues de Job $TH_2 + Cr(OH)_3$ présente un maximum vers $\frac{Cr}{TH_2} = 1$ ce qui justifie le groupe des complexes précédents contenant $1TH_2$ et 1Cr.

La courbe des variations continues de Job : $Cr(OH)_3 + TNa_2$ indique l'existence d'un sel alcalin $(T'_3Cr)Na_6$ dérivant de l'anion chromitritartrique (T'_3Cr).

En plus des deux types de sels alcalins $T''Cr(OH)Na_2$ et $(T'_3Cr)Na_6$ la méthode des variations continues de Job décèle l'existence d'un ou plusieurs composés intermédiaires dont on ignore la formule et les propriétés. En milieu alcalin les solutions présentent des mutarotations importantes et compliquées. Les essais de cristallisation de ces composés ne donnent que des produits vitreux. L'addition d'alcool donne des précipités amorphes ou des huiles incristallisables. Dans l'acide chromitartrique la liaison du chrome au radical tartrique se ferait par deux groupes OH voisins : l'un, acide, l'autre alcool. Cette hypothèse explique la formation de composés très analogues avec l'acide malique. En réduisant l'acide chromique par un excès d'acide malique gauche, Ohmstead obtient une solution violette que l'on peut également obtenir en laissant vieillir une solution d'hydroxyde de chrome dans l'acide malique. Pour le composé chromitritartrique en supposant que chaque groupe T soit uni à l'atome métallique par deux liaisons de coordinence, on imagine aisément une structure octaédrique de l'ion T'_3Cr, le chrome étant hexacoordiné. On peut penser que la liaison de chaque groupe T à Cr est faite par les deux fonctions alcool à la fois. En effet, tandis que le chromitritartrate se forme très facilement par réduction de $Cr_2O_7Na_2$ par TNa_2 le malate neutre de sodium reste sans action réductrice sur le bichromate soit après plusieurs heures à chaud soit après des mois à la température ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHROME

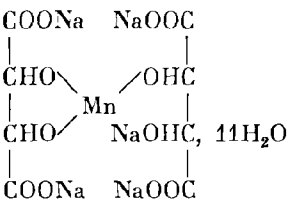
1. J.-P. MATHIEU, C. R., **193**, 1931, p. 1079.
2. J.-P. MATHIEU, C. R., **195**, 1932, p. 1017.
3. J.-P. MATHIEU, *C. R.*, **196**, 1933, p. 1222. (Bibliographie de la question.)
4. J.-P. MATHIEU, *Thèse ès sciences physiques*, Paris, 1934.

V. Complexes mangani-tartriques.

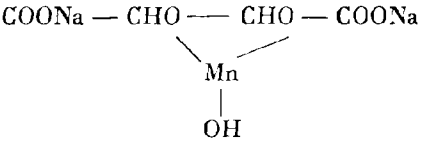
Les tartrates manganiques ont été étudiés chimiquement par JOB, AMADORI et LEJEUNE.

M. JOB (2) étudie l'oxydation de la liqueur mangano-tartrique en présence de soude. L'oxydation par l'air est beaucoup plus rapide que pour le tartrate de cobalt, l'addition de glycérine diminue la rapidité de l'oxydation et abaisse la dose totale d'oxygène fixé.

JOB et GOISSEDET (3) décrivent la préparation d'un manganitartrate vert cristallisé contenant un atome de manganèse, 2 molécules d'acide tartrique et 5 atomes de sodium. Ce complexe auquel les auteurs donnent la formule :

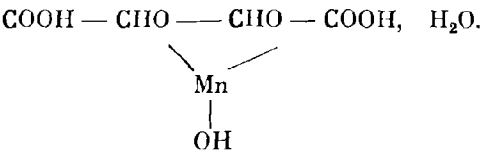


se dissocie dans l'eau en deux molécules, l'une de tartrate alcalin, l'autre de manganitartrate rouge probablement :

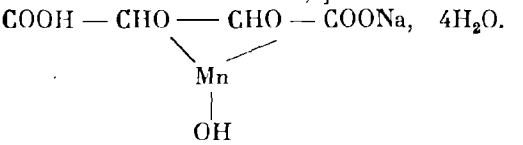


LEJEUNE (4) dissout le complexe de JOB (7 g.) dans une solution concentrée d'acide tartrique (10 g. dans 20 cm³).

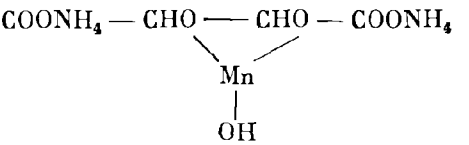
Le précipité de bitartrate est filtré et la solution rouge est laissée au repos. Le lendemain la solution est incolore et 2 g. environ de cristaux rouges sont formés. L'analyse de cet acide tartromanganique a conduit l'auteur à lui attribuer la formule :



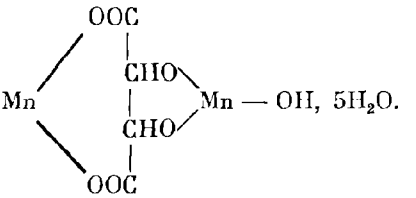
L'auteur obtient en dissolvant du bioxyde de manganèse dans du bitartrate de soude des cristaux bruns, peu solubles dans l'eau :



Il prépare également le sel correspondant de lithium et de potassium ainsi que le dérivé diammoniacal :



qui est équivalent au manganitartrate rouge disodé signalé par Job. Amadori (1) en étudiant l'oxydation des solutions de tartrate alcalin de manganèse signale l'existence d'un tartrate mangano-manganique : $(C_4H_2O_6)Mn\ (MnOH),\ 5H_2O$ obtenu sous la forme de petits cristaux rose foncé dont la formule développée est :



Amadori retrouve également le complexe de Job $(C_4H_2O_6)_2MnNa_5$, $11H_2O$.

Bibliographie du Manganèse

1. Amadori, *Gaz. Chim. ital.*, **61**, 1931, p. 241 ; — *Atti R. Istituto Veneto*, **88**, II, 1929, p. 325.
2. Job, *Bull, Soc. Chim.*, **1**, 1907, p. 340.
3. Job et Goissedet, *C. R.*, **152**, 1911, p. 265.
4. Lejeune, *C. R.*, **197**, 1933, p. 1650 ; **200**, 1935, p. 321.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE PREMIER

Dans le groupe des métaux trivalents : Al, Fe, Cr, Mn, le fer se comporte différemment. Nous avons déjà vu que dans le groupe Fe, Ni, Co, il en était de même.

Le dérivé disodé $T''Fe(OH)Na_2$ analogue à $T''Al(OH)Na_2$, $T''Cr(OH)Na_2$; $T''Mn(OH)Na_2$ n'existe pas pour le fer. Le scomplexes hexasodés $[T'_3Al]Na_6$; $[T'_3Fe]Na_6$; $[T'_3Cr]Na_6$ existent pour ces trois métaux. Quant au complexe trisodé $[T_3Fe]Na_3$ il n'est mis en évidence que pour le fer.

CHAPITRE DEUXIÈME

MÉTAUX MÉTALLOIDES

I. Complexes antimonio-tartriques.

L'émétique $C_4H_4O_7KSb$, $1/2H_2O$ est connu depuis très longtemps. L'établissement d'une formule développée rendant compte de ses propriétés chimiques a provoqué de nombreuses discussions.

L'hypothèse d'un sel double (12) a été rapidement abandonnée car elle ne peut expliquer la dissimulation de l'antimoine.

Clarke et Stallo (8) ont fait dériver l'émétique de l'acide tartro-antimonieux $Sb\begin{cases}=C_4H_4O_6\\ OH\end{cases}$ dérivant lui-même de $Sb\begin{cases}-OH\\ -OH\\ -OH\end{cases}$

Ils ont attribué à l'émétique la formule :

$$Sb\begin{cases}=C_4H_4O_6\\ OK\end{cases},\ 1/2H_2O.$$

L'acide tartro antimonieux a été isolé par Peligot (23) à l'état amorphe et par Guntz (15) et Boucault (6) à l'état cristallisé. Cette formule permet de concevoir la formation par double décomposition de complexes dans lesquels le métal prend la place du potassium.

Clarke et Ewans (9) proposèrent ensuite une formule double :

$$O\begin{cases}Sb - C_4H_4O_6K\\ Sb - C_4H_4O_6K\end{cases},\ H_2O.$$

Cette formule évite le nombre fractionnaire pour l'eau de cristallisation.

A la suite de mesures cryoscopiques Kahlenberg (19) attribue aussi à l'émétique une formule double. Jungfleisch (18) conçoit la formation de l'émétique comme résultant de l'union d'un tartrate acide avec un oxyde jouant le rôle d'acide et *éthérifiant* une des fonctions alcool.

Il admet la formule développée :

$$COOH - CHOH - CHO(SbO) - COOK.$$

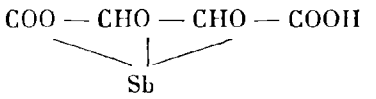
Cette formule permet d'expliquer l'acidité des solutions ainsi que la dissimulation de l'antimoine mais elle est en contradiction avec le fait suivant : l'émétique est décomposé par une base ou un acide.

Guntz (15) explique les conditions de titrage de l'émétique par une solution titrée de baryte en présence de phénolphtaléine. Il indique encore que l'oxyde se dissout beaucoup plus à froid qu'à chaud.

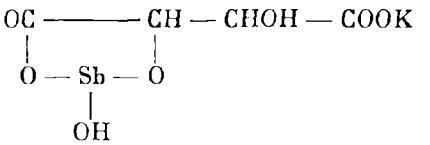
Baudran (3) prépare l'émétique en partant d'un acide tartrodiantimonieux et de tartrate neutre de potassium. Il indique une méthode volumétrique de dosage en présence de rouge congo et de bleu C4B.

Bougault (6) prépare l'acide tartro-antimonieux par dissolution de l'oxyde d'antimoine dans un excès d'acide tartrique et élimination de cet excès par l'acétone.

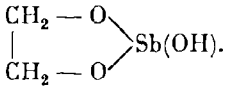
L'acide $C_4H_3O_6Sb$ est ainsi obtenu à l'état pur et Boucault lui donne la formule développée :



La formule développée de l'émétique est alors :



Cette formule ne rend pas compte de l'acidité des solutions d'émétique. L'acidité ne peut pas, en effet, provenir de Sb(OH) ; car l'éthanediol fixe l'oxyde d'antimoine en donnant :



Ce composé est parfaitement neutre aux indicateurs.

Blanchetière (5) a repris le travail de Bougault. Il prépare l'oxyde d'antimoine à froid en précipitant une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine par une solution concentrée d'ammoniaque en excès en évitant l'élévation de température et en agitant constamment pour empêcher la formation d'oxychlorure. L'oxyde lavé à l'ammoniaque jusqu'à disparition des chlorures est dissous dans

l'acide tartrique droit ou racémique à froid ou à chaud. L'allure de la dissolution, d'abord rapide, puis de plus en plus lente, est comparable à une éthérification. C'est la théorie de JUNGFLEISCH. L'oxyde se dissout moins bien à chaud (en 1 mois $\frac{T}{Sb} = 1,76$ à froid et 5,02 à chaud).

BLANCHETIÈRE confirme le mode de préparation de l'acide mono-

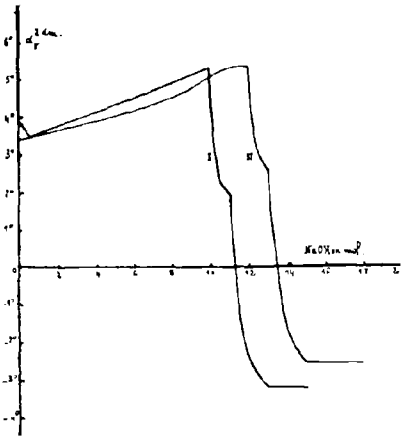


FIG. 32.

stibiotartrique indiqué par BOUGAULT, c'est-à-dire, épuiser à l'acétone des solutions plus riches en acide tartrique.

M. DARMOIS (11) a montré que la théorie de l'éthérification n'était pas exacte. En effet, cette théorie est uniquement basée sur l'action, rapide au début, puis plus lente, de l'oxyde d'antimoine sur l'acide tartrique. Or, en partant d'une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine et d'acide tartrique et en suivant polarimétriquement la neutralisation par la soude on se rend compte que : la formation de l'émétique est immédiate.

La courbe polarimétrique ne peut pas être effectuée avec une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine et l'acide tartrique en proportions équimoléculaires ; pour obtenir des solutions, il faut un excès d'acide tartrique.

Les courbes I et II empruntées au travail non publié de M. VERDURE (24) sont obtenues respectivement avec :

$1SbCl_3$, $4HCl$ (2 cm³) et $2TH_2$ (4 cm³)	V = 40 cm³	$t = 18°$ (fig. 32)
$1SbCl_3$, $4HCl$ (2 cm³) et $3TH_2$ (6 cm³)	V = 40 cm³	$t = 18°$

Les maxima pour 10 et 12 molécules de soude (N) correspondent à la formation de l'émétique T'Sb(OH)Na. Les points d'inflexion à 11 et 13 molécules de soude correspondent au complexe disodé T''Sb(OH)Na_2. Un excès de base provoque ensuite des pouvoirs rotatoires lévogyres correspondants au complexe T''SbONa_3.

M. Darmois (11) signale que l'oxyde d'antimoine fraîchement précipité n'est pas sous sa forme active et que pour arriver à cet état il faut un certain temps, d'où une action analogue à celle de l'éthérification.

M. Yeu-Ki-Heng (25) effectue une étude polarimétrique en utilisant le fluorure d'antimoine. La courbe de neutralisation de $1SbF_3 + 1TH_2$ indique un maximum pour 4MOH(M = K, Na, NH_4) correspondant à la formation d'émétique. L'auteur constate que des solutions contenant $TH_2 + SbF_3$ laissées dans un récipient en verre présentent une mutarotation avec augmentation de pouvoir rotatoire. La réaction :

$$TH_2 + SbF_3 + H_2O = TSb(OH) + 3HF$$

libère de l'acide fluorhydrique qui au contact de la silice du verre donne :

$$6HF + SiO_2 = SiF_6H_2 + 2H_2O.$$

L'auteur applique ce fait à l'étude polarimétrique de la corrosion du verre par l'acide fluorhydrique.

Quant aux complexes lévogyres, Grossmann (14) a établi que l'émétique donne dans les solutions riches en potasse des rotations lévogyres.

M. Darmois (10) a suivi polarimétriquement l'addition d'alcali à une solution d'émétique et a montré que la formation du complexe lévogyre est favorisée par une augmentation de la concentration.

M. Darmois (11) attribue au complexe lévogyre la formule (SbOT'')K_3 que l'on peut écrire [SbOT''K_2]K analogue à

$$[BOT''(C_2H_5)_2]Na, \quad [BOT''(NH_2)_2]Na \text{ et } [BOT''Na_2]Na.$$

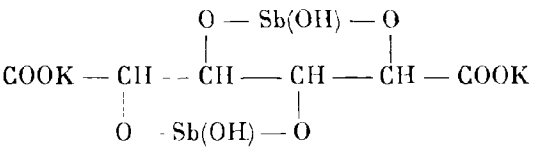
D'après les courbes que nous avons indiquées précédemment le complexe lévogyre est mis nettement en évidence. Il est stable en milieu alcalin.

Pour atteindre le palier, il faut un peu plus de soude que la quantité théorique, ce fait est expliqué par l'influence de la concentration.

Le pouvoir rotatoire spécifique du complexe lévogyre est de l'ordre :

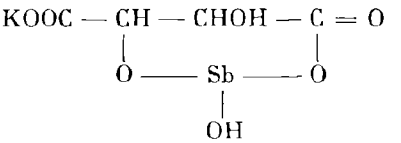
$$[\alpha]_V^{18^\circ} = -108^\circ \qquad \rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 2{,}45.$$

M. M. Pariselle et Chirvani (21) en étudiant l'action de l'oxyde d'antimoine sur l'acide saccharique ont mis en évidence un émétique saccharique de très grand pouvoir rotatoire :



Signalons la corrélation presque toujours observée des forts pouvoirs rotatoires et des chaînes fermées.

On peut attribuer à l'émétique tartrique la formule développée :



cette chaîne met en évidence la solidité de l'ion antimoniotartrique en solution acide.

Le pouvoir rotatoire spécifique de l'émétique est de l'ordre de :

$$[\alpha]_V = +169^\circ \quad \left(\text{solution } \frac{M}{10}\right)$$

$$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 1{,}93$$

Nous nous sommes demandés si le complexe lévogyre trialcalin existait encore avec l'ammoniaque. La courbe de neutralisation suivante nous permettra de conclure négativement.

Courbe de neutralisation par l'ammoniaque de mélanges de trichlorure d'antimoine en solution chlorhydrique et d'acide tartrique.

6 cm³ TH_2
2 cm³ $SbCl_3$, 4HCl V = 25 cm³ t = 17°

NH_4OH 4,83N	3	4	5	6	7	8	10	15
α_V^{2dm}	+6°75	+7°95	+7°15	+4°48	+4°50	+4°45	+4°45	+4°25
ρ	1.93	ppté cristallisé	1.94	1.95	1.95	1.95	puis précipité	

Les rotations lévogyres ont disparu. Le maximum de pouvoir rotatoire correspond au complexe $T'Sb(OH)NH_4$ qui cristallise d'ailleurs facilement. Le pouvoir rotatoire diminue ensuite et correspond au complexe $T''Sb(OH)(NH_4)_2$ peu stable, car les solutions précipitent au bout d'un moment. La dispersion rotatoire de ce complexe ($\rho = 1{,}95$) est nettement différente de celle du tartrate neutre d'ammonium ($\rho = 1{,}76$). Avec l'ammoniaque nous n'obtenons plus les pH très alcalins nécessaires à la formation du complexe lévogyre.

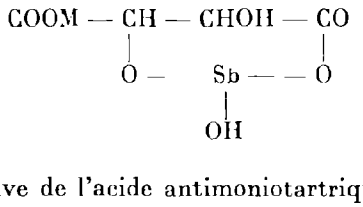
On peut également dissoudre plus d'une molécule d'hydroxyde d'antimoine par molécule d'acide tartrique en milieu très alcalin. En partant de 3 molécules de trichlorure d'antimoine et 1 molécule d'acide tartrique on obtient une solution permanente en milieu très sodé :

6 cm³ $SbCl_3$, 4HCl,	V = 50 cm³	$t = 20°$
2 cm³ TH_2	$\alpha_V^{2dm} = -3°20$	
42 cm³ NaOH (4N)	$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 2{,}09$	

L'hydroxyde d'antimoine se dissout donc dans le complexe $T''SBONa_3$ (jusqu'à 5 molécules d'hydroxyde d'antimoine par molécule d'acide tartrique) ; le pouvoir rotatoire obtenu est toujours lévogyre.

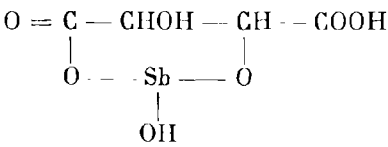
Conclusions :

L'étude polarimétrique met en évidence les complexes suivants :
1° Un complexe dextrogyre monoalcalin $T'Sb(OH)M$ correspondant à l'émétique :

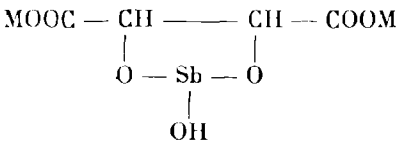


(M = Na, K, NH_4).

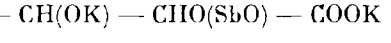
Ce complexe dérive de l'acide antimoniotartrique :



2° Un complexe dextrogyre dialcalin $T''Sb(OH)M_2$.



3° Un complexe lévogyre trialcalin $T''SbONa_3$, $T''SbOK_3$



stable en présence d'un excès de base. Ce complexe n'existe pas avec l'ammoniaque.

De plus, l'hydroxyde d'antimoine est soluble dans le complexe alcalin $T''SbONa_3$.

Ibis. Complexes antimonio-maliques.

Henderson et Prentice (16) isolent le malate d'antimoine et de potassium qu'ils préparent ainsi : l'oxyde antimonieux est ajouté par petites quantités à une solution diluée bouillante de malate acide de potassium jusqu'à saturation. Après avoir poursuivi l'ébullition pendant quelques heures, la solution est filtrée, concentrée au bain marie, refroidie et laissée dans le vide sulfurique. Les premiers cristaux contiennent une proportion variable d'antimoine et peuvent être considérés comme un mélange de malate d'antimoine et de malate de potassium en excès. Le malate d'antimoine cristallise ensuite en beaux prismes incolores, très solubles dans l'eau froide et peu dans l'alcool dilué. On peut recristalliser le malate d'antimoine dans l'eau chaude. Après trois ou quatre recristallisations, les auteurs ont trouvé à l'analyse :

$$(SbO)_3K_4(C_4H_5O_5)_6,\ 3H_2O.$$

Ce sel est décomposé à l'ébullition et précipite de l'oxyde d'antimoine. Il est décomposé à 130° ainsi que par l'addition de potasse ou d'acide chlorhydrique.

Pasteur (22) avait déjà signalé un malate double d'antimoine et d'ammonium obtenu en dissolvant l'oxyde antimonieux dans le malate acide d'ammonium ; la composition n'a pas été donnée, mais il est probable qu'elle correspond au sel de potassium.

Henderson et Barr (17) reprennent l'année suivante la prépa-

ration de l'antimoniomalate d'ammonium par la même méthode.

Ils obtiennent un sel cristallisé soluble dans l'eau et dans l'alcool dilué, l'analyse du sel conduit à la formule :

$$2Sb_2O(C_4H_4O_5NH_4)_4,\ Sb_2O(C_4H_5O_5)_4,\ 20H_2O.$$

Ils indiquent alors pour le sel de potassium une formule analogue :

$$2Sb_2O(C_4H_4O_5K)_4,\ Sb_2O(C_4H_5O_5)_4,\ 7H_2O.$$

Comme l'antimonio-malate de potassium ce sel est décomposé par la soude ou par l'acide chlorhydrique ou par l'ébullition. Les auteurs n'obtiennent pas l'antimonio-malate de sodium cristallisé. Ce corps a été obtenu cristallisé par MM. Volmar et Betz (4). Ils chauffent pendant 3 heures une solution renfermant 1/3 molécule g. d'acide malique et 2/3 de mol- g. de malate acide de sodium (acide malique 22 g. 8 ; carbonate de sodium sec 5 g. 3 pour 50 cm³ d'eau) en présence d'un excès d'oxyde antimonieux ; la solution ainsi obtenue est évaporée à consistance sirupeuse. Après refroidissement on obtient des cristaux prismatiques incolores qui peuvent être recristallisés dans l'eau. Ces cristaux ont une réaction acide et ne sont pas hydrolysés à froid. Ils sont très solubles dans l'eau (0,9 partie d'eau à 15°) et insolubles dans les dissolvants organiques. L'antimoine est précipité par l'hydrogène sulfuré. Les alcools précipitent l'hydrate antimonieux. Les auteurs attribuent à ce sel la formule :

$$(C_4H_4O_5)_6Na_4H_2(SbOH)_3,\ 5H_2O \qquad (\alpha_D = +\ 83°4).$$

Ils indiquent pour les sels de potassium et d'ammonium des formules analogues :

$$(C_4H_4O_5)_6K_4H_2(SbOH)_3,\ 2H_2O.$$
$$(C_4H_4O_5)_6(NH_4)_4H_2(SbOH)_3,\ 8{,}5H_2O.$$

M. Duquenois (13) indique les mêmes formules.

Pour l'antimonio-malate de potassium, il a été donné trois formules qui correspondent à peu près avec les pourcentages trouvés :

$$K = 11{,}42$$
$$Sb = 25{,}59$$
$$H_2O = 4{,}32$$

Nous avons essayé de faire une étude polarimétrique ; mais celle-ci est rendue difficile par la précipitation de l'hydrate antimonieux.

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et de trichlorure d'antimoine en solution chlorhydrique :

La courbe de neutralisation de $1MH_2 + 1SbCl_3, 4HCl$ ne peut être effectuée. Il faut un excès d'acide malique pour obtenir des solutions se prêtant aux mesures polarimétriques. Nous n'avons pu effectuer des mesures qu'à partir de :

a) $2{,}5MH_2 + 1SbCl_3, 4HCl$:

2 cm³ 5 MH_2 V = 50 cm³ $t = 20°$
1 cm³ $SbCl_3$, 4HCl

NaOH	8.5	9	9.5	10	10.5	10.8	12
α_V^{4dm}	+ 3°72	+ 4°20	+ 4°76	+ 5°17	+ 5°45	opalescence	— 0°17 ppté

b) $3MH_2 + 1SbCl_3, 4HCl$:

3 cm³ MH_2 V = 50 cm³
1 cm³ $SbCl_3$, 4HCl $t = 20°$

NaOH	8.05	8.5	9	9.5	10	10.5	11	11.5	11.95	13
α_V^{4dm}	+3°35	3°64	3°95	4°30	4°76	5°10	5°41	5°60	5°42 opales.	—0°40 ppté

c) $4MH_2 + 1SbCl_3, 4HCl$:

4 cm³ MH_2 V = 50 cm³
1 cm³ $SbCl_3$, 4HCl $t = 20°$

NaOH	7.65	8	9	10	11	12	13	13.5	13.9	15
α_V^{4dm}	+3°12	3°32	3°72	4°12	4°78	5°26	5°67	5°73	5°10 opales.	—0°53 ppté

d) $5MH_2 + 1SbCl_3, 4HCl$:

5 cm³ MH_2 V = 50 cm³
1 cm³ $SbCl_3$, 4HCl $t = 20°$

NaOH	7.45	12	16	16.2
α_V^{4dm}	+ 3°16	4°65	5°78	5°20

En mélangeant la solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine et l'acide malique on a un précipité qui se redissout pour une certaine proportion de soude. C'est à ce moment que nous avons pu commencer les mesures, puis pour une autre proportion de soude la solution précipite de nouveau. On remarquera que comme pour l'émétique, le complexe se forme immédiatement. Il n'y a pas de

mutarotation. Le premier point de dissolution est assez difficile à expliquer. Le pH doit y jouer un rôle ; quant au point de précipitation, il coïncide avec la démolition du complexe dextrogyre formé et s'explique en admettant la formation d'un antimonio-malate de sodium analogue à l'émétique, l'excès d'acide malique étant transformé en malate neutre de sodium.

Courbe (*a*) *:* avec 2 cm³ 5 MH_2 il y a 1 cm³ 5 MH_2 en excès ce qui nécessite 3 cm³ de soude, il se forme 1 cm³ du complexe ce qui demande 8 cm³ de soude soit en totalité 11 cm³ de soude. On voit que le complexe subit un commencement de démolition à 10 cm³ 8 de soude.

Courbe (*b*) *:* Avec 3 cm³ MH_2 on arrive par le même raisonnement à 12 cm³ de soude.

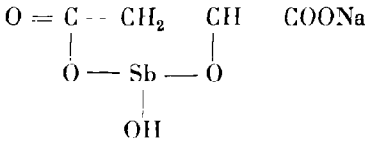
Courbe (*c*) *:* avec 4 cm³ MH_2 à 14 cm³ de soude.

Courbe (*d*) *:* avec 5 cm³ MH_2 à 16 cm³ de soude.

Notre hypothèse est donc tout à fait satisfaisante. Un excès de soude démolit le complexe avec précipitation d'hydroxyde d'antimoine et formation de malate de soude.

Une étude effectuée avec l'ammoniaque nous a donné les mêmes résultats.

Il nous semble logique d'admettre en solution l'existence d'un complexe :



qui n'est stable qu'en présence d'un excès de malate de sodium. En le faisant cristalliser, on obtient vraisemblablement des sels doubles. Ainsi le sel de sodium cristallisé peut être considéré comme :

$$3M'Sb(OH)Na,\ 2MH_2,\ 1MHNa.$$

D'ailleurs, pour établir les formules indiquées précédemment les auteurs n'ont pas effectué le dosage du carbone ; mais se sont basés uniquement sur des dosages d'antimoine, du métal alcalin et d'eau de cristallisation. Un dosage d'acide malique libre a été effectué par M. Betz, mais avec un excès de soude et titrage en retour. Or, d'après les courbes de neutralisation, il y a une démolition très nette du complexe en présence d'un excès de soude. Ce dosage est inexact si on ne tient pas compte de cette démolition.

Nous pouvons donc conclure à l'existence, en solution, d'un émé-

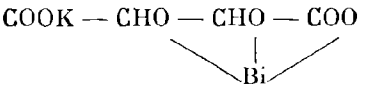
tique malique, analogue à l'émétique tartrique. Ce complexe n'est stable qu'en présence d'un excès de malate de sodium et cristallise d'une manière complexe.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANTIMOINE

1. ADAM, *C. R.*, **118**, 1894, p. 1274.
2. ADAM, *Bull. Soc. Chim.* (3), **11**, 1894, p. 597.
3. BAUDRAN, *Ann. de Chimie et Physique* (7), **19**, 1900, p. 536.
4. BETZ, *Thèse doct. univ. (pharm.)*, Strasbourg, 1933.
   VOLMAR et BETZ, *C. R.*, **197**, 1933, p. 414.
5. BLANCHETIÈRE, *Bull. Soc. Chim.*, **27**, 1920, p. 477.
6. BOUGAULT, *Bull. Soc. Chim.* (3), **35**, 1906, p. 338.
7. BRITTON et JACKSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1048.
8. CLARKE et STALLO, *Ber.*, **13**, 1880, p. 1787.
9. CLARKE et EWANS, *Ber.*, **16**, 1883, p. 2379.
10. E. DARMOIS, *C. R.*, **177**, 1923, p. 49.
11. E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **36**, 1927, p. 64.
12. DULK, *Liebigs Ann.*, **2**, 1832, p. 67.
13. DUQUENOIS, *Thèse ès sciences physiques*, Paris, 1935.
14. GROSSMANN, *Z. f. Phys. Chem.*, **57**, 1907, p. 533.
15. GUNTZ, *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 1888, p. 388.
16. HENDERSON et PRENTICE, *J. Chem. Soc.*, **67**, 1895, p. 1030.
17. HENDERSON et BARR, *J. Chem. Soc.*, **69**, 1896, p. 1451.
18. JUNGFLEISCH, *Bull. Soc. Chim.* (2), **40**, 1883, p. 98.
19. KAHLENBERG, *Z. f. Phys. Chem.*, **17**, 1895, p. 605.
20. LOWRY et AUSTIN, *Philos. trans.*, **222**, 1922, p. 249.
21. PARISELLE et CHIRVANI, *C. R.*, **199**, 1934, p. 203.
    CHIRVANI, *Thèse de Doct. univ. (sciences)*, Lille, 1937.
22. PASTEUR, *Ann. Chim. Phys.* (3), **31**, 1851, p. 87.
23. PÉLIGOT, *Ann. Chim. Phys.* (3), **20**, 1847, p. 283.
24. VERDURE, *Diplôme d'Etudes supérieures*, Lille.
25. YEU-KI-HENG, *J. Chimie Physique*, **33**, 1936, p. 403.

II. Complexes bismutho-tartriques.

SCHWARZENBERG (12) en faisant bouillir une solution de tartrate acide de potasse avec un excès d'hydroxyde de bismuth obtient une poudre cristalline à laquelle il donne la formule :



SCHNEIDER (11) en mélangeant, à l'ébullition, 5 parties d'oxyde de bismuth dissous dans l'acide nitrique avec 4 parties d'acide tartrique obtient des cristaux brillants auxquels il donne la formule :

$$(C_4H_4O_6)_3Bi_2 + 6H_2O.$$

Frisch (3) reprenant la dissolution de l'hydroxyde de bismuth dans le tartrate acide de potasse obtient les mêmes résultats que Schwarzenberg.

Baudran (1) aurait préparé les complexes suivants :

$Bi(C_4H_4O_6K)_3 + 3H_2O$

$COOH - CHO(BiO) - CHOH - COOH + H_2O$

$COOH - CHO(BiO) - CHOH - COOK + 1/2H_2O.$

Rosenheim et Vogelsang (9) ont repris les travaux de Baudran et n'ont pas isolé les complexes signalés. Par contre, en traitant l'acide tartrique par le nitrate de bismuth, ils ont obtenu un nitrotartrate de formule :

$$Bi(C_4H_4O_6)NO_3 + 5H_2O.$$

Celui-ci ,dissous dans une solution chaude d'acide tartrique, laisse déposer des cristaux qui auraient pour formule :

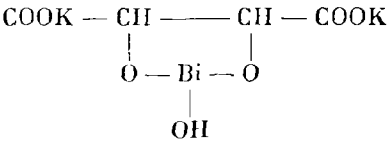
$$Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6,\ 2H_2O.$$

En réalisant une solution contenant 2 molécules d'acide tartrique, 12 molécules de potasse et 3 molécules de nitrate de bismuth, Rosenheim a obtenu une poudre cristalline soluble dans l'eau sans se décomposer, de pouvoir rotatoire dextrogyre qui serait vraisemblablement un bismutho-tartrate de bismuthyle et de potasse :

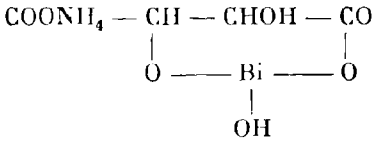
$$COO(BiO) - CHO(BiO) - CHO(BiO) - COOK,\ 4H_2O.$$

L'auteur prépare également ce complexe en partant de 1 molécule de tartrate de bismuth $BiC_8H_9O_{12}$ et 6 molécules de potasse.

En partant d'une molécule d'acide tartrique, une molécule de nitrate de bismuth, et cinq molécules de potasse, la première cristallisation donnerait du nitrate de potasse puis des écailles cristallines solubles dans l'eau dont la formule serait :



Rosenheim isole également le complexe monoammoniacal :



Rosenheim et Vogelsang ont effectué une étude polarimétrique. Ils ont étudié, mais d'une manière très incomplète, la neutralisation par la soude de quelques mélanges d'acide tartrique et de nitrate de bismuth et glycérine. Le tableau suivant indique quelques-uns de leurs résultats. Nous les avons rapporté en solutions moléculaires d'acide tartrique, de nitrate de bismuth, de soude.

Nos d'expérience	TH_2 en cm³	$(NO_3)_3Bi$	NaOH	$(\alpha)_D$	réaction
8	1	0.33	2.70	— 61°3	acide
9	1	0.33	2.95	+ 54°7	alcaline
14	1	0.33	24.6	— 35°3	alcaline
17	1	0.66	3.44	— 82°	acide
18	1	0.66	3.70	+ 66°8	alcaline
24	1	0.66	36.90	— 82°0	alcaline
28	1	0.99	4.42	+ 64°7	alcaline
29	1	0.99	4.92	+ 69°3	alcaline
33	1	0.99	36.9	— 97°3	alcaline
34	1	1.32	4.92	+ 93°3	alcaline
38	1	1.32	36.90	— 98°7	alcaline
42	1	1.98	30.75	— 98°7	alcaline
43	1	2.97	11.07	+ 73°3	alcaline
45	1	2.97	24.60	— 65°3	alcaline

Ces résultats polarimétriques n'ont pas été expliqués par les auteurs et les pouvoirs rotatoires dextrogyres obtenus sont attribués au complexe $KBi_3C_4H_{10}O_{13}$. Après notre étude polarimétrique, nous indiquerons comment on doit interpréter ces résultats :

Telle (14) retrouve le complexe :

$$C_8H_9O_{12}Bi + 3H_2O.$$

Fabregue (2) signale le complexe :

$$(C_4H_3O_6)_4Bi_2K_3Na_2.$$

Picon (7) prépare l'acide : T'Bi(OH)H.

Ce complexe desséché dans le vide sulfurique retient $2H_2O$. Il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques ; mais soluble dans les alcalis en donnant le complexe monoalcalin. L'auteur retrouve le dérivé monoammoniacal $T'Bi(OH)NH_4$ isolé par Rosenheim.

Godfrin (4) signale le complexe :

$$(C_4H_4O_6)_3Bi_2,\ C_4H_4O_6 + 8H_2O.$$

Von Oettingen et Ishikawa (6) décrivent de nombreux complexes et notamment le complexe :

$$COO(BiO) — CHO(BiO) — CHO(BiO) — COONa$$

signalé par Rosenheim.

Stevenson (13) retrouve le composé de Schneider :

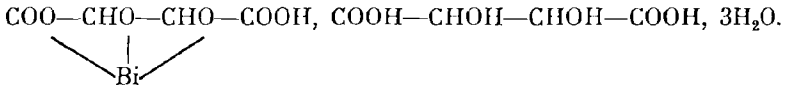
$$(C_4H_4O_6)_3Bi + 6H_2O.$$

W. Wobbe (15) signale un médicament livré dans le commerce sous le nom de « Pallicid » ou « Bi5 » ce médicament serait un tribismutho-tartrate de sodium :

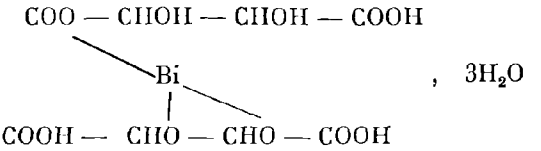
$$COONa — CHO(BiO) — CHO(BiO) — COO(BiO),\ 2H_2O,$$

il titrerait 71,1 % de bismuth.

Dernièrement Revel (8) a fait une étude polarimétrique analogue à celle de Betz pour le malate d'antimoine, 1 g. d'hydroxyde de bismuth est mis à digérer à 65°, en agitant constamment, avec 10 cm³ d'acide tartrique normal et n cm³ de soude normale. L'auteur constate que le maximum polarimétrique lévogyre a lieu pour $n = 7$ cm³ 5. La solution, correspondant au maximum polarimétrique, concentrée dans l'étuve ne cristallise pas. L'auteur prépare un acide ditartrobismuthique signalé par Rosenheim et Telle auquel il donne les formules :



ou :



celle-ci étant d'après l'auteur la plus vraisemblable.

Il retrouve également le sel monoammoniacal : $T'Bi(OH)NH_4$.

Les bismuthotartrates ont pris une grande importance depuis les travaux de Sazerac et Levaditi (10) sur le traitement de la syphilis par le bismuth. Le traité de pharmacie chimique de Lebeau et Courtois (5) donnera au lecteur tous renseignements sur l'utilisation des bismuthotartrates comme médicaments.

Notons que le tartrobismuthate de potassium et de sodium a été le plus employé au début mais sa composition est variable (25 à 65 % de bismuth) selon sa préparation. Cette énumération des complexes signalés fait apparaître de nombreuses divergences. Une étude polarimétrique nous est apparue nécessaire pour coordonner tous ces résultats.

Courbes polarimétriques de la neutralisation par la soude de mélanges de solutions de trichlorure de bismuth en solution chlorhydrique et d'acide tartrique.

a) $1TH_2 + 1BiCl_3, 3HCl$: on prépare une solution chlorhydrique de trichlorure de bismuth contenant trois molécules d'acide chlorhydrique pour une molécule de trichlorure. Elle a la composition : $BiCl_3, 3HCl$.

2 cm³ TH_2 V = 25 cm³
2 cm³ $BiCl_3, 3HCl$ $t = 21°$

Courbe I (fig. 33).

NaOH	0	2	13	14	15	16	18
α_V^{2dm}	+ 0°35	+ 0°42	+ 0°25	— 8°60	+ 2°45	+ 2°15	+ 1°50
ρ	—	—	—	2.23	2.20	2.10	2.46
NaOH	20	22	25	30	40	48	56
α_V^{2dm}	+ 1°10	+ 0°10	— 0°50	— 1°75	— 3°67	— 4°21	— 4°65
ρ	2.38	—	1.80	2	2.03	2.06	2.07
NaOH	64	72	80				
α_V^{2dm}	— 4°81	— 4°86	— 4°75				
ρ	2.06	2.08	2.08				

Lorsque le volume de la soude est supérieur à 20 cm³ au lieu d'employer de la soude normale on emploie de la soude 2N, puis 4N, afin de maintenir le volume total à 25 cm³. Les solutions contenant 0 et 2 cm³ de soude précipitent rapidement ; de 2 à 15 cm³ la précipitation est immédiate ; de 13 à 15 cm³ de soude, les mesures ont été effectuées sur les solutions décantées. A partir de 15 cm³ il n'y a plus aucune précipitation même avec un grand excès de soude.

Les résultats de cette courbe nous permettent de penser qu'il existe trois complexes ; un complexe lévogyre pour 14 cm³ de soude correspondant à l'émétique $T'Bi(OH)Na$, un complexe dextrogyre correspondant au dérivé disodé $T''Bi(OH)Na_2$ et un nouveau complexe lévogyre stable en milieu très fortement alcalin $T''BiONa_3$. Un excès d'acide tartrique ou mieux de tartrate de soude empêchant la précipitation ; les courbes suivantes nous permettront de confirmer ces résultats :

b) $2TH_2 + 1BiCl_3, 3HCl$:

$4 cm^3 TH_2$ V = 25 cm^3

$2 cm^3 BiCl_3, 3HCl$ $t = 21°$

Courbe II (fig. 33).

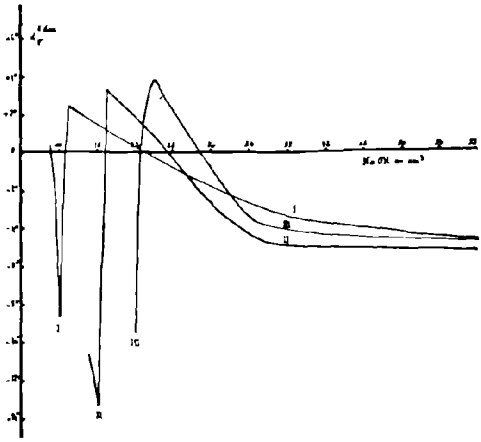


FIG. 33.

NaOH	17	18	19	20	22	24
α_V^{2dm}	— 10°58	— 13°32	+ 3°32	+ 2°83	+ 1°70	+ 0°98
ρ	2.20	2.20	2.09	1.97	2.00	2.03
NaOH	26	28	30	32	34	36
α_V^{2dm}	— 0°03	— 1°42	— 2°64	— 3°55	— 4°30	— 4°80
ρ	—	2.13	2.13	2.12	2.11	2.11
NaOH	38	40	48	56	64	72
α_V^{2dm}	— 4°83	— 4°95	— 5°13	— 5°25	— 5°24	— 5°30
ρ	2.11	2.10	2.04	2.08	2.08	2.08

Avec 17 et 18 cm^3 de soude le précipité est immédiat et les mesures ont été effectuées sur les solutions décantées. A partir de 19 cm^3 de soude, il n'y a plus de précipitation.

c) $3TH_2 + 1BiCl_3, 3HCl$:

$6 cm^3 TH_2$ V = 25 cm^3

$2 cm^3 BiCl_3, 3HCl$ $t = 21°$

Courbe III (fig. 33).

NaOH	0	22	23	24	25	26
α_V^{2dm}	+ 1°05	— 9°36	+ 2°44	+ 3°85	+ 3°	+ 2°20
ρ	—	2.27	1.90	1.92	1.89	1.84

NaOH	30	34	40	64
α_V^{2dm}	— 0°75	— 3°56	— 4°18	— 4°75
ρ	2.64	2.20	2.14	2.09

Pour cette dernière courbe la redissolution s'effectue juste à 22 cm³ de soude qui correspond au complexe lévogyre T'Bi(OH)Na, avec 2 molécules de tartrate de soude en excès. Il existe également le complexe dextrogyre $T''Bi(OH)Na_2$ et le complexe lévogyre $T''BiONa_3$ stable en présence d'un grand excès de soude.

La courbe suivante nous permettra de mettre mieux en évidence l'émétique et le dérivé disodé.

d) $4TH_2 + 1BiCl_3$, 3HCl :

8 cm³ TH_2 V = 25 cm³
2 cm³ $BiCl_3$, 3HCl t = 24°

NaOH (2N)	9	10	11	12	12.5	13
α_V^{2dm}	+ 3°27	+ 3°54	+ 3°15	+ 0°50	— 4°19	— 7°40
ρ	1.83	1.81	1.75	—	2.46	2.36
NaOH (2N)	13.5	14	14.5			
α_V^{2dm}	+ 3°89	+ 4°30	+ 3°30			
ρ	1.89	1.88	1.82			

Avec un tel excès d'acide tartrique nous obtenons des solutions bien avant la formation de l'émétique. Celui-ci se forme à 13 cm³ de soude 2N et le maximum dextrogyre a lieu pour 14 cm³ de soude 2N. Ces deux points mettent très nettement en évidence le complexe T'Bi(OH)Na avec trois molécules de tartrate de sodium en excès et le complexe $T''Bi(OH)Na_2$ avec également 3 molécules de tartrate neutre de sodium en excès.

Ces courbes décèlent donc l'existence des trois complexes :

Un complexe monosodé lévogyre T'Bi(OH)Na analogue à l'émétique T'Sb(OH)Na un complexe disodé dextrogyre $T''Bi(OH)Na_2$ analogue à $T''Sb(OH)Na_2$ et un complexe trisodé lévogyre $T''BiONa_3$ analogue au complexe $T''SbONa_3$.

Courbes des variations continues de Job :

Dans le but de confirmer l'étude précédente et de montrer que les complexes se forment pour des proportions équimoléculaires de bismuth et d'acide tartrique, nous avons effectué quelques courbes des variations continues de Job.

a) $THNa + Bi(OH)_3 + xTNa_2$: la courbe $THNa + Bi(OH)_3$ ne peut être effectuée par suite des précipitations qui se forment. Pour les éviter, il faut ajouter de la soude de façon à former un excès de tartrate de soude. Par exemple pour 4 cm³ TH_2 et 2 cm³ $BiCl_3$, 3HCl nous avons ajouté 18 cm³ de soude se calculant ainsi : pour transformer 2 cm³ $BiCl_3$, 3HCl en $Bi(OH)_3$ il faut 12 cm³ de soude. Les 2 cm³ d'acide tartrique exigent 4 cm³ de soude pour la transformation en tartrate neutre de soude et les deux autres pour se transformer en tartrate acide demandent 2 cm³ de soude soit en tout : 18 cm³ de soude.

		V = 25 cm³		t = 21°	
TH_2	5	4.5	4	3.5	3
$BiCl_3$, 3HCl	1	1.5	2	2.5	3
NaOH(N)	15	16.5	18	19.5	21
α_V^{2dm}	— 1°81	— 8°35	— 13°82	— 14°47	— 18°20
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	2.70	2.26	2.20	2.20	2.20

Ces solutions sont peu stables et précipitent à la longue. Le minimum a lieu pour 1 molécule de tartrate acide de sodium et 1 molécule d'hydroxyde de bismuth indiquant la formation du complexe lévogyre : T'Bi(OH)Na.

b) $TNa_2 + Bi(OH)_3$:

		V = 25cm³		t = 20°		
TH_2	5	4.5	4	3.5	3	2.5
$BiCl_3$, 3HCl	1	1.5	2	2.5	3	3.5
NaOH	16	18	20	22	24	26
α_V^{2dm}	+ 3°30	+ 3°25	+ 3°30	+ 3°05	+ 2°70	+ 2°75
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	1.93	2.01	2.05	2.07	2.19	2.11 puis ppté

Les pouvoirs rotatoires sont assez variables, mais très dextrogyres. Le maximum de dispersion rotatoire indique l'existence du complexe dextrogyre disodé $T''Bi(OH)Na_2$.

c) $TNa_2 + Bi(OH)_3 + NaOH$ en *très grand excès :*

Nous avons vu que le complexe lévogyre $T''BiONa_3$ est loin de se former pour 3 molécules de soude, ce complexe doit s'hydrolyser et un excès de soude est nécessaire pour obtenir un palier dans les courbes précédentes de neutralisation. C'est pourquoi nous avons réalisé

cette courbe en effectuant le mélange TH_2, $BiCl_3$, 3HCl dans les proportions convenables et en complétant à 25 cm³ avec la soude 4N. Les solutions sont refroidies à 20° avant d'affleurer.

	V = 25 cm³			t = 20°			
TH_2	5	4.5	4	3.5	3	2.5	
$BiCl_3$, 3HCl	1	1.5	2	2.5	3	3.5	
α_V^{2dm}	— 1°56	— 3°50	— 5°30	— 6°65	— 7°	— 5°67	
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	2.27	2.10	2.06	2.06	2.06	2.06	léger ppté

Le minimum polarimétrique correspond au complexe $T''BiONa_3$.

Courbe polarimétrique de la neutralisation par l'ammoniaque de mélanges de solutions de trichlorure de bismuth en solution chlorhydrique et d'acide tartrique :

Afin d'éviter les précipitations, nous avons effectué cette courbe avec 3 molécules d'acide tartrique et 1 molécule de $BiCl_3$, 3HCl.

	6 cm³ TH_2			V = 25 cm³		
	2 cm³ $BiCl_3$, 3HCl			t = 17°		
NH_4OH 4,83N	3.6	4	4.5	5	5.5	6
α_V^{2dm}	+ 3°	+ 2°33	— 10°95	— 3°	— 0°48	+ 1°12
ρ	1.86	1.80	ppté	2.37	3.71	1.94
NH_4OH 4,83N	8	10	12	15	$T(NH_4)_2$	
α_V^{2dm}	+ 2°62	+ 3°20	+ 3°25	+ 3°25	+ 3°58	
ρ	1.95	1.94	1.90	1.90	1.76	

Le minimum lévogyre a lieu vers 22 cm³ d'ammoniaque (N) et correspond au complexe $T'Bi(OH)NH_4$ isolé par plusieurs auteurs. Notons que la solution correspondant à ce minimum cristallise facilement ce qui nous indique un procédé simple de préparation du complexe. Après ce minimum le pouvoir rotatoire tend vers des rotations dextrogyres. Le pouvoir rotatoire est voisin de celui du tartrate neutre d'ammoniaque, mais la dispersion nettement différente est analogue à celle obtenue avec la soude pour le complexe $T''Bi(OH)Na_2$. Nous pensons donc que le complexe dextrogyre formé est le complexe diammoniacal $T''Bi(OH)(NH_4)_2$.

Le point le plus important de cette courbe est la disparition du

complexe trialcalin. En effet, même avec de fortes proportions d'ammoniaque les rotations ne sont plus lévogyres. Le pH, très alcalin, obtenu avec la soude ou la potasse ne peut plus être atteint avec l'ammoniaque et le complexe ne se forme plus.

Nous pouvons, dès lors, expliquer les résultats obtenus par Rosenheim et Vogelsang. Dans les expériences 8 et 17, il se forme l'émétique $T'Bi(OH)Na$; les solutions sont acides. Dans les expériences 9, 18, 28, 29, 34, 43 il se forme le complexe disodé $T''Bi(OH)Na_2$. Quant aux pouvoirs rotatoires lévogyres obtenus pour de fortes proportions de soude (expériences 14, 24, 33, 38, 45) ils sont dus au complexe : $T''BiONa_3$. Rosenheim et Vogelsang dans les expériences 43 et 45 en partant de nitrate de bismuth dissolvent 3 molécules d'hydroxyde de bismuth dans 1 molécule de tartrate de soude. Nous avons vu qu'en partant du trichlorure de bismuth en solution chlorhydrique on ne peut dépasser le rapport $\frac{Bi}{TH_2} = 1$. Nous avons donc préparé une solution de nitrate de bismuth contenant 16 g. 166 de nitrate de bismuth et 30 g. 45 de glycérine % ; cette solution correspond à 1/3 atome gramme de bismuth par litre.

Les résultats suivants confirment ceux de Rosenheim.

a) $1TH_2 + 3(NO_3)_3Bi$:

	1 cm³ TH_2		V = 25 cm³	
	9 cm³ $\frac{(NO_3)_3Bi}{3}$		$t = 20°$	
NaOH (4N)	2.5	2.75	7.50	15
α_V^{2dm}	+ 2°70	+ 2°74	— 1°25	— 1°70
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	2.23	2.33	2.14	2.03

Le tartrate de soude peut dissoudre bien plus de 3 mol. d'hydroxyde de bismuth. Des solutions effectuées avec 4 et 5 mol. de nitrate de bismuth donnent les pouvoirs rotatoires suivants :

b) $1TH_2 + 4(NO_3)_3Bi$:

	1 cm³ TH_2	V = 25 cm³
	12 cm³ $\frac{(NO_3)_3Bi}{3}$	$t = 20°$
NaOH (4N)	3.75	12
α_V^{2dm}	+ 2°72	— 1°55
ρ	—	2.03

c) $1TH_2 + 5(NO_3)_3Bi$:

	1 cm³ TH_2		V = 25 cm³
	15 cm³ $\frac{(NO_3)_3Bi}{3}$		t = 21°
NaOH (4N)	4.8	9	
α_V^{2dm}	+ 2°55	— 1°15	
ρ	—	2.04	

Les solutions contenant 3 cm³ 75 et 4 cm³ 8 de soude (4N) précipitent légèrement à la longue. Les solutions contenant 12 et 9 cm³ de soude sont très stables.

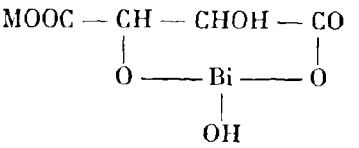
Nous avons pu dissoudre jusqu'à 10 molécules d'hydroxyde de bismuth par molécule de tartatre de soude, mais les solutions obtenues sont très instables et précipitent rapidement l'hydroxyde de bismuth. Tous ces résultats nous permettent de conclure que les complexes $T''(BiO)_3Na$ ou $T''(BiO)_3K$ n'existent pas. En effet, nous obtenons en milieu très alcalin des pouvoirs rotatoires lévogyres et le corps qui se forme est $T''BiONa_3$. La dispersion rotatoire de ces solutions confirme ce résultat. Il faut donc admettre que l'hydroxyde de bismuth est soluble dans ce complexe et donne des solutions contenant $T''BiONa_3$, $nBi(OH)_3$. Il en est de même pour les solutions dextrogyres qui correspondent au complexe $T''Bi(OH)Na_2$, $nBi(OH)_3$. Il faut donc envisager les complexes $T''(BiO)_3Na$ et $T''(BiO)_3K$ comme $T''Bi(OH)Na_2$, $2Bi(OH)_3$ et $T''Bi(OH)K_2$, $2Bi(OH)_3$ et ces formules ne correspondent qu'à des mélanges puisqu'on peut en effet dissoudre bien plus d'hydroxyde de bismuth dans les complexes $T''Bi(OH)Na_2$ et $T''BiONa_3$.

Nous avons vu que dans la préparation du complexe $T''Bi(OH)KNa$ la proportion de bismuth était variable selon la préparation, nous expliquons ce fait par la solubilité de l'hydroxyde de bismuth dans ce complexe.

Conclusions :

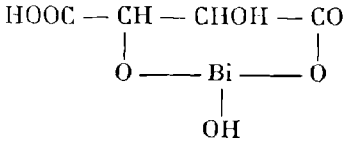
La polarimétrie met en évidence, en solution, les complexes suivants :

1° Un complexe lévogyre monoalcalin $T'Bi(OH)M$ analogue à l'émétique que l'on peut écrire :

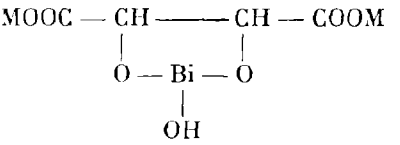


(M = Na, K, NH_4)

ce complexe dérive de l'acide T'Bi(OH)H :



2° Un complexe dextrogyre dialcalin T''Bi(OH)M_2 :



3° Un complexe lévogyre trialcalin stable en milieu très fortement basique : T''BiONa_3, T''BiOK_3, T''BiOKNa_2, T''BiONaK_2 de formule générale :

MOOC — CH(OM) — CHO(BiO) — COOM

(M = Na ou K).

Ce complexe n'existe pas avec l'ammoniaque.

De plus nous avons mis en évidence la solubilité de l'hydroxyde de bismuth dans les complexes T''Bi(OH)Na_2 et T''BiONa_3.

Quant aux autres complexes signalés par divers auteurs, nous pensons qu'ils sont incomplètement saturés en hydroxyde de bismuth comme par exemple $(C_4H_4O_6)_3Bi_2$ ou qu'ils ont un excès d'hydroxyde de bismuth dissous dans le complexe.

IIbis. Complexes bismutho-maliques.

Telle (14) prépara le premier un composé bismutho-malique auquel il donne la formule :

$$C_4H_3O_5Bi + H_2O$$

Fabregue (2) fait agir l'acide malique sur le carbonate de bismuth. Après le départ de l'acide carbonique, la solution filtrée bouillante

abandonne des cristaux contenant 63 % de Bi_2O_3 et dont l'acidité libre est la moitié de l'acidité totale. L'auteur propose comme formule :

$$COOH - CH_2 - CHOH - COO(BiO)$$

qui est un malate de bismuthyle.

Revel (8) applique la méthode employée pour l'acide tartrique. En partant de 10 cm³ d'acide malique normal, n cm³ de soude normale et 1 g. d'hydroxyde de bismuth, le maximum polarimétrique dextrogyre a lieu pour $n = 7.5$. La solution correspondant à ce maximum ne cristallise pas. Une étude polarimétrique en partant d'une solution chlorhydrique titrée de trichlorure de bismuth ($BiCl^3$, 3HCl) et d'acide malique n'a pu être effectuée. La précipitation constante des solutions nous empêchant de faire des mesures. La seule conclusion que nous puissions tirer de ces travaux est que dans les complexes bismutho-maliques le rapport $\frac{Bi}{MH_2} = 1$.

Bibliographie du Bismuth

1. Baudran, *Ann. de Chim.* (7), **19**, 1900, p. 559.
2. Fabrègue, *Thèse Pharm. sup.*, Montpellier, 1925.
3. Frisch, *J. f. Prakt. Chem.*, **97**, 1866, p. 279.
4. Godfrin, *J. Pharm. Chim.*, **5**, 1927, p. 105.
5. Lebeau et Courtois, *Traité de Pharmacie chimique*, **1**, p. 762.
6. Von Œttingen et Ishikawa, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1928, p. 124.
7. Picon, *J. Pharm. Chim.*, **4**, 1926, p. 529 ; **5**, 1927, p. 8.
8. Revel, *Thèse Pharm.*, Strasbourg, 1934.
9. Rosenheim et Vogelsang, *Z. f. Anorg. Chem.*, **48**, 1906, p. 205.
10. Sazerac et Levaditi, *C. R.*, **172**, 1921, p. 1391 ; **173**, 1921, pp. 338 et 1201 **174**, 1922, p. 129 ; — *Annales I. P.*, **36**, 1922, p. 1.
11. Schneider, *Pogg. Ann.*, **88**, 1853, p. 45.
12. Schwarzenberg, *Ann. Chem. Pharm.*, **61**, 1847, p. 244.
13. Stevenson, *Chim. et ind.*, **27**, 1932, p. 871.
14. Telle, *Arch. der. pharm.*, **246**, 1908, p. 484.
15. W. Wobbe, *Chim. et ind.*, **15**, 1926, p. 254 ; — *Arch. der. pharm.*, **263**, 1925, p. 473.

III. Complexes arsenio-tartriques.

Pelouze (11) dissout du tartrate acide de potassium dans une solution bouillante d'acide arsénique. En ajoutant de l'alcool il obtient une poudre cristalline blanche à laquelle il donne la formule :

$$K(AsO_2)C_4H_4O_6,\ 2{,}5H_2O.$$

Werther (12), Marignac (9), Mitscherlich (10) préparent un sel d'ammonium en dissolvant l'anhydride arsénieux dans une solution de tartrate acide d'ammonium. Ils obtiennent un composé de formule :

$$(AsO)NH_4C_4H_4O_6,\ 0{,}5H_2O.$$

Henderson et Ewing (4) préparent le sel de sodium correspondant en dissolvant l'anhydride arsénieux dans une solution bouillante de tartrate acide de sodium. Après un quart d'heure de chauffage la solution claire est évaporée. En refroidissant, le sel cristallise en aiguilles soyeuses. Il peut être recristallisé dans l'eau ou dans l'alcool dilué (50 %).

L'analyse du sel conduit à la formule :

$$(AsO)Na.C_4H_4O_6,\ 2{,}5H_2O.$$

Ce sel est anhydre à 105° ou dans le vide sulfurique. A l'état solide il peut être chauffé jusqu'à 200° sans décomposition, il est soluble dans l'eau (la solution est acide) et insoluble dans l'alcool. Le carbonate de soude ou la soude le décompose en anhydride arsénieux et tartrate de soude. Landolt (8) avait déjà trouvé qu'en solution alcaline le pouvoir rotatoire était voisin de celui du tartrate neutre de sodium. Henderson et Ewing préparent le sel d'ammonium de la même façon que celui de sodium et trouvent la même composition que celle donnée par Mitscherlich :

$$AsO(NH_4)C_4H_4O_6,\ 0{,}5H_2O.$$

Le sel peut être recristallisé dans l'alcool dilué, il précipite en petites aiguilles brillantes facilement solubles dans l'eau froide. Le sel d'ammonium est moins stable que le sel de sodium, les cristaux conservés pendant quelque temps perdent leur transparence et s'effritent. Dissous dans l'eau, ils sont décomposés en anhydride arsénieux et tartrate acide d'ammonium.

Le sel de potassium est beaucoup plus difficile à préparer par suite de sa grande instabilité en solution aqueuse. Les auteurs attribuent ce fait à l'insolubilité du tartrate acide de potassium. Néanmoins, ils le préparent en ajoutant l'anhydride arsénieux par petites quantités dans une solution concentrée et bouillante de tartrate acide de potassium jusqu'à saturation. La solution chaude est filtrée, refroidie et précipitée par l'alcool. De longues aiguilles soyeuses se séparent ayant la composition :

$$(AsO)K.C_4H_4O_6,\ H_2O.$$

Les cristaux dissous dans l'eau froide se décomposent rapidement en anhydride arsénieux et tartrate acide de potassium. HENDERSON et EWING préparent l'émétique de baryum. :

$$Ba(AsO, C_4H_4O_6)_2H_2O.$$

en précipitant par le chlorure de baryum la solution de tartrate d'arsenic et de sodium.

Ils préparent également le sel de strontium et celui de calcium. D'après les auteurs, et en accord avec la formule donnée par CLARKE et STALLO pour l'émétique tartrique, les composés précédents peuvent être considérés comme sels de l'acide tartro-arsénieux $OH — As = C_4H_4O_6$ qu'ils n'ont pu isoler par suite de son instabilité. Le sel de baryum précipité par l'acide sulfurique donne une solution qui peut rester quelques semaines sans se décomposer. L'évaporation de cette solution au bain marie ou dans le vide sulfurique, ou la précipitation par l'alcool, donne uniquement un mélange d'anhydride arsénieux et d'acide tartrique. La solution neutralisée donne de l'anhydride arsénieux et du tartrate neutre de sodium, la demie neutralisation donne le tartrate d'arsenic et de sodium qui peut être transformé en sel de baryum point de départ de ces expériences. D'après les auteurs, l'existence de cet acide semble être démontrée. Cet acide aurait été isolé par BAUDRAN (1).

H. GROSSMANN (3) observe de la mutarotation en diluant par l'eau l'émétique d'arsenic et de sodium. BRITTON et JACKSON (2) reprirent récemment la question au point de vue polarimétrique. Tout d'abord, ils ne retrouvèrent pas le sel décrit par PELOUZE. Les solutions contenant uniquement des mélanges d'acide arsénique et d'acide tartrique ont le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. Il est probable que l'acide arsénique est suffisamment fort pour déplacer l'acide tartrique dans la préparation indiquée par PELOUZE :

$$THK + AsO_4H_3 \rightarrow AsO_4H_2K + TH_2$$

de sorte que la cristallisation donne un mélange : arséniate de potassium et acide tartrique. Un tel mélange pourrait avoir la composition : $K(AsO_2)C_4H_4O_6, 2H_2O$, très près du sel de PELOUZE. En solution acide les auteurs trouvent qu'il se forme un complexe entre l'acide arsénieux et l'acide tartrique. C'est l'acide tartroarsénieux mis en évidence, par voie chimique, par HENDERSON.

Les courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide arsénieux et d'acide tartrique donnent dans tous les cas un maximum

polarimétrique correspondant au tartrate acide de sodium, le complexe qui se forme correspond à : $TNaH + xAs(OH)_3$. La valeur du maximum dépend de la proportion de x. Avec $x > 1$ le pouvoir rotatoire augmente encore. Avec des proportions d'alcali plus grandes que $\frac{NaOH}{TH_2} = 1$ le complexe se décompose. Les rotations observées pour $\frac{NaOH}{TH_2} = 2$ sont moins dextrogyres que les solutions de tartrate neutre de sodium correspondantes. L'addition d'alcali à ces solutions provoque une augmentation de pouvoir rotatoire jusqu'à la formation de méta-arsenite de sodium et tartrate neutre de sodium. On a ensuite un palier correspondant au pouvoir rotatoire du tartrate neutre de sodium. Nous avons étudié la neutralisation de mélanges d'arsénite de soude et d'acide tartrique. Des courbes effectuées avec l'arsénite de potasse en solution concentrée nous ont donné un précipité de tartrate acide de potassium qui empêchait les mesures polarimétriques et confirmait la démolition de ce complexe indiquée par HENDERSON.

5 cm³ AsO_2Na (moléculaire) V = 50 cm³ (fig. 34)
5 cm³ TH_2 $t = 20°$

HCl cm³	2	1	0.5
α_J^{4dm} instant 0	4°26	4°90	5°34
α_J^{4dm} à l'équilibre	3°85	4°55	4°77
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	1.86	1.91	1.91

NaOH	0	0.5	1	2	3	4	5	6	8	10
α_J^{4dm} instant 0	2°70	5°80	5°80	5°30	5°35	4°75	4°50	3°70	3°24	2°55
α_J^{4dm} à l'équilibre	5°10	4°98	4°88	4°28	3°66	2°82	2°25	2°32	2°41	2°50
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	1.93	1.90	1.91	1.90	1.91	1.80	1.76	1.77	1.78	1.78

L'ordre des réactifs est le suivant : acide tartrique, arsenite de soude et acide chlorhydrique ou soude. Si on change l'ordre des réactifs et que l'on mette : acide tartrique, acide chlorhydrique ou soude et arsenite de soude en dernier, on a la courbe suivante :

2	1	0.5	HCl NaOH	0.5	1	2
2°90	3°30	3°	α_J^{4dm} instant O	2°90	2°50	2°20
4°	4°73	4°90	α_J^{4dm} à l'équilibre	5°	4°88	4°29

Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour la proportion $AsO_2Na + TH_2$ correspondant à la formation d'émétique d'arsenic et de sodium. La dispersion rotatoire est aussi maximum pour ce point. Le minimum de pouvoir rotatoire a lieu pour $AsO_2Na + THNa$ correspondant au complexe $T''As(OH)Na_2$ dont le pouvoir rotatoire

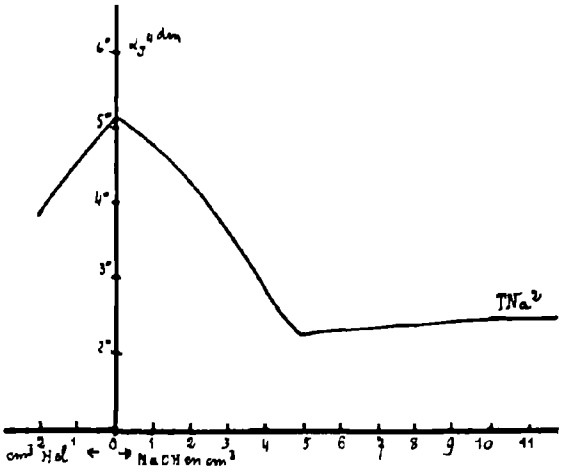


Fig. 34.

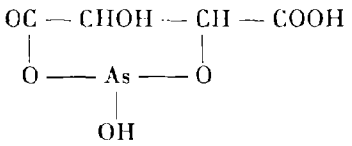
et la dispersion rotatoire sont inférieurs à ceux du tartrate neutre de sodium. Mais selon l'ordre des réactifs, la mutarotation change de sens. Quand on ajoute l'arsenite de soude à l'acide tartrique, l'émétique se forme assez rapidement puisque le pouvoir rotatoire a atteint son maximum en 5 minutes. En ajoutant alors de la soude ou de l'acide chlorhydrique, l'émétique se démolit et le pouvoir rotatoire décroît. En partant d'acide tartrique puis acide chlorhydrique ou soude et en ajoutant l'arsenite de soude, on observe la formation d'émétique avec augmentation du pouvoir rotatoire. Avec la soude quelque soit l'ordre des réactifs on obtient le même pouvoir rotatoire final.

Nous voyons de plus dans le tableau I que l'émétique se forme instantanément avec un léger excès de soude pour se démolir ensuite. Il y a lieu de supposer que le pouvoir rotatoire à l'instant O correspond au pouvoir rotatoire de l'émétique d'arsenic et de sodium qui serait dans ces conditions :

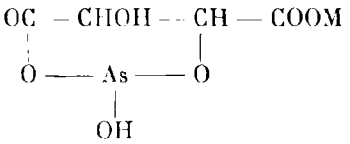
$$[\alpha]_J^{20°} = \frac{5°80 \times 50 \times 1000}{4 \times 262 \times 5} = + 55°3$$

Cette remarque ayant été faite nous pouvons résumer la question ainsi :

Il ne se forme pas de complexe entre l'acide arsénique et l'acide tartrique. Il existe par contre l'acide arséniotartrique ; combinaison entre une molécule d'acide arsénieux et une molécule d'acide tartrique. Par analogie avec l'acide antimoniotartrique on peut lui attribuer la formule :



Les sels monoalcalins ont des formules identiques à celles des émétiques d'antimoine ou de bismuth. On peut leur donner la formule générale :



(M = NH_4, Na, K .

Bien que moins nettement mis en évidence que les complexes correspondants d'antimoine et surtout de bismuth l'existence du complexe disodique d'arsenic est probable.

L'addition d'alcali à ce complexe ne donne plus comme pour l'antimoine et le bismuth de pouvoir rotatoire lévogyre. Avec l'arsenic la démolition est complète et on obtient le pouvoir rotatoire du tartrate neutre de sodium. Ceci s'explique par le caractère métalloïdique plus marqué de l'arsenic et par suite le caractère acide plus marqué de l'acide arsénieux.

IIIbis. Complexes arsenio-maliques.

Henderson et Prentice (5) dissolvent l'anhydride arsénieux dans une solution bouillante de malate acide de potassium. Mais s'il se forme un composé analogue à celui d'antimoine, il est si instable que les auteurs n'ont pas réussi à l'isoler. Si on précipite la solution par l'alcool on obtient un précipité cristallisé qui ne contient que des traces d'arsenic. Si la solution est concentrée au bain marie ou dans le vide sulfurique, il y a cristallisation d'un mélange d'anhydride arsénieux et de malate acide de potassium. Dans une seconde expé-

rience les auteurs sont partis d'acide malique, de carbonate de potasse et d'anhydride arsénieux la solution aqueuse de ce corps est bouillie jusqu'à ce que tout l'oxyde soit dissous. Mais cette solution ne cristallise pas.

Henderson et Barr (6) n'ont pas obtenu de sels cristallisés. Une étude polarimétrique systématique ne nous a pas permis de mettre en évidence des sels complexes. Les courbes des variations continues de Job donnent seulement les pouvoirs rotatoires de l'acide malique, du malate acide ou du malate neutre.

La courbe de neutralisation suivante ne donne pas plus d'indications.

		2 cm³ MH_2			V = 50 cm³			
		2 cm³ AsO_2K			$t = 20°$			
HCl	2	1.5	1		0.5	MH_2 (seul)		
α_J^{5dm}	— 0°11	— 0°15	— 0°16		— 0°21	— 0°12		
KOH	0	1	2	4	6	8	10	MK_2 (seul)
α_J^{5dm}	30°26	—0°27	—0°35	—0°36	—0°37	—0°36	—0°35	—0°37

Le mélange $MH_2 + AsO_2K$ donne uniquement le pouvoir rotatoire du malate acide de potassium : si on ajoute une molécule d'acide chlorhydrique on a le pouvoir rotatoire de l'acide malique. Avec une molécule de potasse on a celui du malate neutre de potassium et le pouvoir rotatoire reste constant avec un excès de potasse.

Ces solutions ne présentent pas de mutarotation.

Les courbes effectuées avec l'arsenite de soude et la soude, même en solution plus concentrée, donnent les mêmes résultats. On peut donc en conclure que les complexes arséniomaliques n'existent pas.

Bibliographie de l'Arsenic

1. Baudran, *Ann. Chimie et Phys.* (7), **19**, 1900, p. 548.
2. Britton et Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1048.
3. H. Grossmann, *Z. f. Phys. Chem.*, **57**, 1907, p. 545.
4. Henderson et Ewing, *J. Chem. Soc.*, **67**, 1895, p. 102.
5. Henderson et Prentice, *J. Chem. Soc.*, **67**, 1895, p. 1036.
6. Henderson et Barr, *J. Chem. Soc.*, **69**, 1896, p. 1451.
7. Kahlenberg, *Z. Phys. Chem.*, **17**, 1895, p. 604.
8. Landolt, *Ber*, **6**, 1873, p. 1077.
9. Marignac, *Ann. des Mines* (5), **15**, 1859, p. 288.
10. Mitscherlich, *Traité de Chimie.*
11. Pelouze, *Ann. Chimie et Physique* (3), **6**, 1842, p. 63.
12. Werther, *J. Prakt. Chemie* (1), **32**, 1844, p. 409.

TROISIÈME PARTIE

MÉTAUX MÉTALLOIDES HEXAVALENTS

I. Complexes molybdo-tartriques.

Gernez (9) montre le changement de pouvoir rotatoire des solutions d'acide tartrique en présence de molybdates alcalins. Le maximum de pouvoir rotatoire est obtenu quand l'acide tartrique et le molybdène sont en proportions équimoléculaires.

Rosenheim et Itzig (13) reprennent les expériences de Gernez. Dans des quantités fixes d'acide tartrique, ils font varier la proportion de molybdate alcalin. Britton et Jackson (1) font d'ailleurs remarquer, avec justesse, qu'une telle méthode fait jouer deux variables à la fois : augmentation d'alcali d'une part et de molybdène d'autre part.

Rosenheim et Itzig saturent par l'anhydride molybdique une solution bouillante de tartrate neutre. Ils obtiennent ainsi un sirop incristallisable dont ils donnent la formule : $C_4H_4O_6(MoO_3)K_2$, $4H_2O$.

Henderson et Bar (11) préparent une série de sels en ajoutant de l'anhydride molybdique (1 mol.) à une solution de tartrate acide de sodium (2 mol.). Les cristaux, purifiés en les dissolvant dans l'eau et reprécipitant par l'alcool, ont pour formule :

$$MoO_2(NaC_4H_4O_6)_2,\ 3H_2O$$

ces cristaux brunissent à la lumière ou à la chaleur. Henderson et Bar préparent de la même façon le sel de potassium et le sel d'ammonium, ce dernier n'étant pas obtenu à l'état cristallisé. Britton et Jackson (1) par une étude des pouvoirs rotatoires montrent que le maximum de rotation est obtenu quand pour les divers mélanges d'acide tartrique et d'anhydride molybdique on a : $\frac{NaOH}{TH_2} = 2$.

Après ce maximum le pouvoir rotatoire tend vers celui du tartrate de soude ; ils concluent à l'existence du complexe :

$$Na_2(MoO_3)xC_4H_4O_6.$$

En titrant le molybdate de soude par l'acide tartrique à l'électrode à quinhydrone, ils trouvent dans la courbe de pH un point d'inflexion pour $x = 1$.

Les auteurs retrouvent donc par la polarimétrie les complexes préparés par Rosenheim et Itzig.

M. Yeu-Ki-Heng (15) fait une étude systématique polarimétrique par la méthode des variations continues de Job :

1e $TH_2 + MoO_4H_2$: indique l'existence du complexe : $T'_2MoO_2H_4$

2e $THNH_2 + MoO_4H_2$: l'existence du composé : $T''NH_2MoO_2H$ est décelée,

3e $TH_2 + MoO_4HNa$: indique un maximum pour $2MoO_4HNa$ et $1TH_2$; il conclut à l'existence du complexe : $T''(MoO_2)_2(OH)_2Na_2$,

4e $TH_2 + MoO_4Na_2$: maximum pour $1TH_2$ et $1MoO_4Na_2$ correspondant au complexe $T''MoO_2Na_2$.

5e $THNa + MoO_4Na_2$: décèle l'existence d'un autre composé : $T'_2MoO_2Na_4$.

6e Avec $THNH_2$ et les molybdates on ne trouve qu'un seul composé : $T'_2MoO_2(NH_2)_2Na_2$.

Nous avons repris cette étude avec le paramolybdate d'ammonium qui est le molybdate courant du commerce : $Mo_7O_{24}(NH_4)_6$, $4H_2O$ ou $(MoO_3)_7$, $6NH_4OH$, H_2O.

Nous en avons préparé une solution à 176 g. 614 par litre contenant ainsi 1 molécule d'anhydride molybdique par litre et 6/7 molécule d'ammoniaque.

Courbes des variations continues de Job :

a) TH_2 + molybdate d'ammonium :

$V = 50\ cm^3$

$t = 18°$

TH_2	30	22.5	20	18	15	12	11	10	9	7.5
Molybdate	0	7.5	10	12	15	18	19	20	21	22.5
α_J^{4dm}	+ 5°	44°37	54°31	61°91	76°2	93°25	97°8	98°15	87°57	70°4
pH	—	—	—	—	—	2.07	2.27	2.59	3.06	—

Le maximum a lieu pour 2 molécules de molybdate et 1 molécule d'acide tartrique. La dispersion rotatoire du maximum est

$$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 2{,}33$$

b) $TH_2 + MoO_4(NH_4)_2$: il suffit pour effectuer cette courbe de partir du paramolybdate et d'ajouter la quantité suffisante d'ammoniaque (8/7 de molécule).

		V = 50 cm³		$t = 17°$	
TH_2	8.5	8	7.5	7	6.5
Molybdate	6.5	7	7.5	8	8.5
NH_4OH	7.43	8	8.6	9.15	9.7
α_J^{4dm}	43°14	46°61	49°05	46°25	43°10
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	2.29	2.31	2.32	2.31	2.27
pH	2.83	3.13	4.59	5.33	5.77

Le maximum a lieu pour 1 molécule d'acide tartrique et 1 molécule de molybdate neutre d'ammoniaque. La dispersion rotatoire est $\rho = 2.32$.

c) $THNH_4$ + molybdate d'ammonium : le maximum correspond à 1 molécule de tartrate acide d'ammonium et 1 molécule de molybdate d'ammonium. La dispersion rotatoire du maximum : $\rho = 2{,}32$.

d) $THNH_4 + MoO_4(NH_4)_2$:

		V = 50 cm³		$t = 18°$	
TH_2	11	10.5	10	9.5	9
Molybdate	4	4.5	5	5.5	6
NH_4OH	15.6	15.65	15.7	15.8	15.85
α_J^{4dm}	29°36	32°20	35°80	35°35	32°50
	2.17	2.19	2.22	2.22	2.22
pH	4.10	4.29	5.66	6.56	6.77

Le maximum a lieu pour 2 molécules de tartrate acide d'ammonium et 1 molécule de molybdate neutre d'ammonium ; avec une dispersion rotatoire de $\rho = 2{,}22$.

Les résultats ainsi obtenus sont analogues à ceux de M. Yeu-Ki-Heng avec le molybdate de soude.

Courbes de neutralisation par l'ammoniaque de mélanges d'acide tartrique et de paramolybdate d'ammonium.

a) $1TH_2 + 1$ molybdate :

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³

2 cm³ molybdate $t = 20°$

Courbe I (fig. 35)

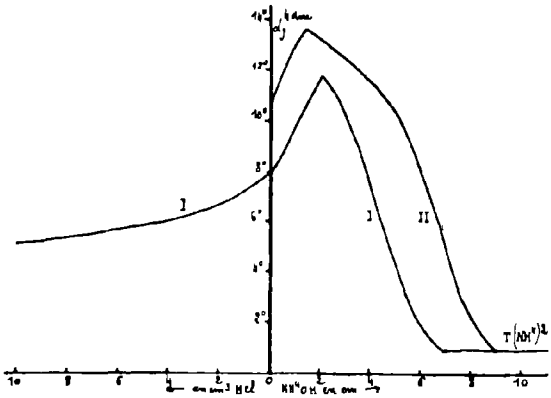


Fig. 35.

NH_4OH	0	1	2	2.3	2.5	3	4	5	6	7
α_J^{4dm}	7°91	9°30	11°58	11°60	11°28	10°28	7°53	5°53	1°95	1°05
α_V^{4dm}	9°20	11°02	13°50	13°50	13°10	11°95	8°75	6°40	2°25	1°19
α_I^{4dm}	17°50	21°25	26°56	26°68	25°75	23°28	11°63	11°63	3°75	1°77
$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J}$	2.21	2.23	2.29	2.30	2.28	2.26	2.20	2.10	1.92	1.68

Les maxima de pouvoir rotatoire et de dispersion rotatoire se produisent à 2,3 cm³ d'ammoniaque. Mais dans les 2 cm³ de paramolybdate nous avons déjà 6/7 d'ammoniaque soit : 1 cm³ 70. Donc pour le maximum, nous avons en tout 4 cm³ d'ammoniaque correspondants au complexe : $T''MoO_2(NH_4)_2$.

Après ce maximum le pouvoir rotatoire tend vers celui du tartrate neutre d'ammonium (0°90). La courbe suivante a été effectuée en ajoutant de l'acide chlorhydrique (N) dans le but de neutraliser l'ammoniaque du paramolybdate.

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³

2 cm³ molybdate $t = 20°$

Courbe I (fig. 35)

HCl	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	7.5	10
α_J^{4dm}	7°51	7°20	7°	6°84	6°56	6°38	6°15	5°86	5°42	5°10

Cette courbe ne présente aucun point singulier et n'indique qu'une démolition peu rapide du complexe :

b) $1TH_2 + 2$ molybdate :

2 cm³ TH_2
4 cm³ molybdate V = 50 cm³

Courbe II (fig. 35)

NH_4OH	0	0.5	1	1.5	2	3	4
α_J^{4dm}	10°65	11°73	13°16	13°56	13°12	12°35	11°75
NH_4OH	5	6	7	8	9		
α_J^{4dm}	10°48	8°17	4°72	2°09	0°92		

c) $1TH_2 + 3$ molybdate :

2 cm³ TH_2
6 cm³ molybdate V = 50 cm³

NH_4OH	0	0.5	1	1.5	2	3
α_J^{4dm}	12°70	13°77	14°07	13°80	13°30	12°80

d) $1TH_2 + 4$ molybdate :

2 cm³TH_2
8 cm³ molybdate

NH_4OH	0	0.5	1
α_J^{4dm}	14°20	14°36	14°13

e) $1TH_2 + 5$ molybdate :

2 cm³ TH_2
10 cm³ molybdate

NH_4OH	0	0.5
α_J^{4dm}	14°57	14°32

f) $1TH_2 + 6$ molybdate :

2 cm³ TH_2
13 cm³ molybdate $\alpha_J^{4dm} = 14°50$

Un excès de molybdate fait augmenter le pouvoir rotatoire jusqu'à la proportion $\frac{\text{Molybdate}}{TH_2} = 5$. En même temps que le molybdate

on introduit un excès d'ammoniaque qui démolit le complexe ; le pH de stabilité est dépassé (pH = 4.6).

g) $2TH_2 + 1$ molybdate :

4 cm³ TH_2
2 cm³ molybdate V = 50 cm³

NH_4OH	0	2	4	6	6.5	7	8	9
α_J^{4dm}	10°35	11°94	13°24	13°94	12°40	10°88	8°	5°08

h) $4TH_2 + 1$ molybdate :

4 cm³ TH_2
1 cm³ molybdate V = 50 cm³

NH_4OH	0	2	4	6	7	7.5	8	9
α_J^{4dm}	6°12	6°72	7°20	7°62	7°45	6°	4°58	2°15

Avec un excès d'acide tartrique les maxima obtenus s'interprètent aisément en admettant la formation de : $T''MoO_2(NH_4)_2$, l'excès d'acide tartrique étant transformé en tartrate neutre d'ammonium.

Courbes électrométriques de la neutralisation par l'ammoniaque de mélanges d'acide tartrique et de molybdate d'ammonium.

1e $1TH_2 + 1$ molybdate :

5 cm³ TH_2
5 cm³ molybdate $t = 20°$
(4 cm³28 NH_4OH)

Courbe I (fig. 36)

NH_4OH	0	2	4	5	5.5	6	6.5
pH	1.70	2.10	2.87	3.58	4.18	4.97	5.43
NH_4OH	7	8	9	10	11	12	13
pH	5.71	6.10	6.38	6.62	6.83	7.02	7.20
NH_4OH	14	15	16	17	18	19	20
pH	7.41	7.70	8.07	8.50	8.74	8.91	9.05

2° $2TH_2 + 1$ molybdate :

10 cm³ TH_2
5 cm³ molybdate $t = 21°$

Courbe II (fig. 36)

NH_4OH	0	2	4	6	8	10	12
pH	1.44	1.54	1.73	2.24	2.83	3.24	3.63

NH_4OH	14	15	16	17	18	19	20
pH	4.11	4.54	5.96	6.44	6.72	6.91	7.08
NH_4OH	22	24	26	28	30		
pH	7.40	7.70	8.14	8.62	8.95		

3e $1TH_2$ + 2 molybdate :

5 cm³ TH_2
10 cm³ molybdate $t = 18°$

Courbe III (fig. 36)

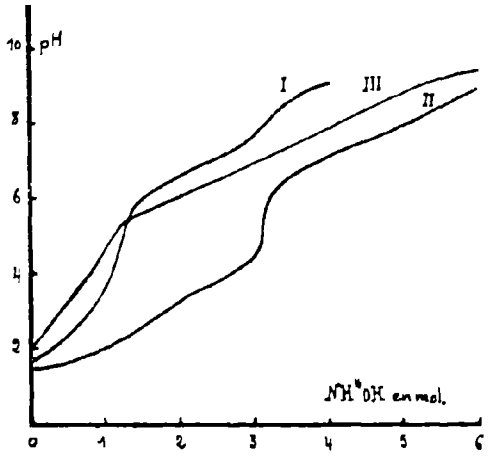


Fig. 36.

NH_4OH	0	1	2	3	4	5	6
pH	2.09	2.34	2.80	3.46	4.10	4.71	5.19
NH_4OH	7	8	9	10	12	14	16
pH	5.52	5.75	5.90	6.06	6.34	6.79	7.10
NH_4OH	18	20	22	24	26	28	30
pH	7.41	7.78	8.31	8.67	9.00	9.21	9.40

Ces courbes ont été effectuées avec une électrode à quinhydrone. La courbe I indique un palier correspondant au complexe $T''MoO_2(NH_4)_2$. Il correspond d'ailleurs à celui indiqué par la polarimétrie. Le pH de stabilité du complexe peut être fixé à pH = 4.6.

Avec un excès d'acide tartrique (courbe II) on obtient un palier encore plus net pour 3,1 molécules d'ammoniaque. En comptant les 4 cm³ 28 d'ammoniaque apportés par le molybdate on trouve environ 20 cm³ d'ammoniaque. Ce point correspond au maximum de la courbe des variations continues de Job : $THNH_4 + MoO_4(NH_4)_2$.

Il se formerait ainsi le complexe : $T'_2MoO_2(NH_4)_4$. Mais remarquons que le palier de la courbe électrométrique est beaucoup plus net que dans les autres courbes. Ce palier pourrait ainsi correspondre à la fin de la neutralisation d'une molécule d'acide tartrique en excès. De plus, le pH de stabilité est le même que dans la courbe précédente. La dispersion rotatoire est plus faible semblant indiquer la présence de tartrate neutre d'ammonium. Ces hypothèses nous conduisent à écrire le complexe : $T''MoO_2(NH_4)_2$, $T(NH_4)_2$.

Avec un excès de molybdate (courbe III) on a un changement de pente vers 1 molécule d'ammoniaque (pH = 4,7) la courbe devenant ensuite parallèle à la branche correspondante de la courbe II. La courbe polarimétrique correspondante nous indique que le pouvoir rotatoire diminue avant l'addition d'une molécule d'ammoniaque. En se reportant à la courbe des variations continues de Job : TH_2 + molybdate d'ammonium on constate que le maximum polarimétrique correspond à $1TH_2$ + 2 molybdate. M. Yeu-Ki-Heng avec $TH_2 + MoO_4HNa$ avait trouvé le maximum pour $T''(MoO_2)_2(OH)_2Na_2$. Si le pouvoir rotatoire et la dispersion rotatoire du maximum sont les mêmes que celles du complexe $T''MoO_2(NH_4)_2$, le pH par contre est plus acide (2,6 au lieu de 4,6). Nous pensons que c'est toujours le complexe : $T''MoO_2(NH_4)_2$ qui se forme, mais cette fois avec un excès d'acide molybdique rendant la solution plus acide. Le complexe : $T''(MoO_2)_2(OH)_2(NH_4)_2$ doit être envisagé sous la forme : $T''MoO_2(NH_4)_2$, MoO_4H_2.

En résumé, nous pensons qu'il n'existe qu'un complexe $T''MoO_2Na_2$, comme l'ont signalé Britton et Jackson (1) ; les deux autres complexes indiqués par les courbes de variations continues de Job n'étant que des sels doubles avec respectivement excès de tartrate neutre et d'acide molybdique.

Récemment Mlle Theodoresco (14) a effectué une étude par effet Raman des complexes $T''MoO_2Na_2$ et $T'_2MoO_2Na_4$, mais ses conclusions sont peu précises.

Ibis. Complexes molybdo-maliques.

Après les travaux de Grossmann (10) M. Darmois (2) a parfaitement résolu la question. Le lecteur pourra se reporter au mémoire fondamental paru dans le journal de physique pour la bibliographie

antérieure. Par des mesures de pouvoir rotatoire et de dispersion rotatoire l'auteur a suivi la neutralisation progressive de solutions contenant des proportions variables d'acides malique et molybdique.

Deux groupes de complexes sont ainsi mis en évidence :

1° *Molybdodimalates, lévogyres :*

$$MoO_3(C_4H_4O_5MH)_2 \qquad (M = NH_4, Na, K),$$

correspondent à la combinaison d'une molécule d'anhydride molybdique avec deux molécules de malate acide. $MoO_3(C_4H_4O_5M_2)_2$ correspondent à la combinaison d'une molécule d'anhydride molybdique avec deux molécules de malate neutre.

Le sel d'ammonium : $MoO_3[(C_4H_4O_5(NH_4)_2]_2$ est bien cristallisé et a, en solution aqueuse, à la concentration C = 20, un pouvoir rotatoire spécifique : $[\alpha]_J = -66°$.

Les sels alcalins sont décomposés par les bases en malates et molybdates neutres. Le poids moléculaire du molybdodimalate de sodium a été calculé en effectuant une cryoscopie dans le sulfate de soude fondu (3). Les auteurs ont trouvé un poids moléculaire correspondant à une molécule simple.

2° *Dimolybdomalates, dextrogyres :*

$$(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2M_4$$

Le sel le plus facilement cristallisable est celui d'ammonium. Son pouvoir rotatoire spécifique est : $(7 < c < 40)$.

$$\alpha_J = +219°.$$

Pour le sel de sodium le pouvoir rotatoire (C = 10) est :

$$\alpha_J = +203°.$$

Ces complexes ont un maximum de stabilité à un pH déterminé. Pour le sel d'ammonium le pH est voisin de 4. Si on ajoute un acide le pouvoir rotatoire est abaissé et la diminution est d'autant plus forte que l'acide est plus fort (8).

En effectuant une cryoscopie dans le sulfate de sodium fondu du dimolybdomalate de sodium les auteurs (3) ont conclu que la formule devait être doublée.

Quant au dimolybdomalate d'ammonium il est dissocié en solution aqueuse en 4 ions ammonium et 1 ion acide. Les bases décomposent ces sels en malates et molybdates neutres. MM. Darmois et J. Périn (5)

ont préparé des dimolybdomalates lévogyres en partant d'acide malique droit. En solution acide l'acide molybdique et l'acide malique se combinent pour donner l'acide molybdodimalique pour une faible proportion d'acide molybdique, puis l'acide dimolybdomalique pour une proportion plus grande d'acide molybdique.

Les courbes potentiométriques de la neutralisation d'acide molybdique et d'acide malique ont été effectuées par MM. Darmois (4) (6) et Honnelaitre (12).

M. Darmois (7) a montré que le malate d'éthyle en présence d'un molybdate alcalin présente une mutarotation importante. La saponification se fait en deux temps : une fonction est d'abord saponifiée avec formation du complexe lévogyre $MoO_3(C_4H_4O_5M_2)_2$ puis les deux fonctions sont saponifiées avec formation du complexe dextrogyre $(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2M_4$.

Avec l'acide malique il n'existe pas de complexes contenant des proportions équimoléculaires d'anhydride molybdique et d'acide malique, alors qu'au contraire avec l'acide tartrique ce complexe est mis nettement en évidence.

Bibliographie du Molybdène

1. Britton et Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1055 (bibliographie antérieure).
2. E. Darmois, *C. R.*, **171**, 1920, p. 348 ; **172**, 1921, p. 1486 ; **174**, 1922, pp. 294 et 1062 ; **176**, 1923, pp. 3 et 1140 ; **179**, 1924, p. 629 ; **182**, 1926, pp. 269 et 455 ; — *J. de Physique* (6), **4**, 1923, p. 49 (bibliographie antérieure).
3. E. Darmois et J. Périn, *C. R.*, **177**, 1923, p. 762.
4. E. Darmois, *C. R.*, **178**, 1924, p. 2183.
5. E. Darmois et J. Périn, *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 1924, p. 353.
6. E. Darmois, *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 1926, pp. 621, 723, 1515.
7. E. Darmois, *Bull. Soc. Chim.*, **43**, 1928, p. 1214.
8. E. Darmois et Yeu-Ki-Heng, *C. R.*, **199**, 1934, p. 1123.
9. Gernez, *C. R.*, **104**, 1887, p. 785 ; **105**, 1887, p. 85 ; **108**, 1889, p. 942.
10. Grossmann et Collaborateurs, *Ber.*, **36**, 1903, p. 1606 ; **37**, 1904, p. 84 ; — *Z. Anorg. Chem.*, **41**, 1904, p. 43 ; — *Ber.*, **38**, 1905, p. 3874 ; — *Z. f. Phys. Chem.*, **56**, 1906, p. 577 ; — *Z. Anorg. Chem.*, **60**, 1908, p. 50.
11. Henderson et Barr, *J. Chem. Soc.*, **69**, 1896, p. 1451.
12. Honnelaitre, *Ann. Chim.* (10), **3**, 1925, p. 5.
13. Rosenheim et Itzig, *Ber.*, **33**, 1900, p. 707.
14. Melle Theodoresco, *C. R.*, **204**, 1937, p. 1649.
15. Yeu-Ki-Heng, *J. Chim. Phys.*, **33**, 1936, p. 377.

II. Complexes tungsto-tartriques.

Gernez (2) a montré que l'addition d'un tungstate exalte le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique.

Henderson (3) en dissolvant 1 molécule d'acide tungstique dans 4 molécules de tartrate acide isole les complexes :

$$WO_2(NaC_4H_4O_6)_2,\ 5H_2O,$$
$$WO_2(KC_4H_4O_6)_2,\ 4{,}5H_2O,$$
$$WO_2(NH_4C_4H_4O_6)_2,\ 2H_2O.$$

Rosenheim et Itzig (4) ont isolé des complexes de formule générale :

$$WO_3C_4H_4O_6M_2,\ nH_2O. \qquad M = K,\ Na,\ NH_4$$

en dissolvant l'hydrate tungstique jaune dans des solutions aqueuses de tartrates.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces complexes sont respectivement :

$$[\alpha]_D^{11^\circ} = +\ 340^\circ \text{ pour le sel de potassium}$$
$$[\alpha]_D^{17^\circ} = +\ 272^\circ \text{ pour le sel de sodium}$$
$$[\alpha]_D^{12^\circ} = +\ 295^\circ \text{ pour le sel d'ammonium.}$$

Britton et Jackson (1) ont fait une étude polarimétrique en neutralisant par la soude des solutions contenant des proportions variables d'acide tungstique et d'acide tartrique. Comme avec le molybdène ils mettent en évidence le complexe : $T''WO_2Na_2$.

Il semble, de plus, probable qu'en présence d'un excès d'acide tungstique il existe une nouvelle combinaison déterminée par l'équilibre :

$$T''WO_2Na_2 + xWO_4H_2 \rightleftarrows T''WO_2Na_2,\ xWO_4H_2.$$

M. Yeu-Ki-Heng (6) a récemment étudié la question au point de vue polarimétrique. Nous allons résumer les résultats obtenus.

Courbes des variations continues de Job :

a) $TH_2 + WO_4H_2$: avec l'acide tungstique dialysé ou avec l'acide métatungstique le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour : $T'_2WO_2H_4$.

b) $TH_2 + WO_4Na_2$: en mélangeant les deux substances à l'état

solide et en les dissolvant ensemble le maximum de pouvoir rotatoire correspond au complexe : $T''WO_2Na_2$.

c) $THNa + WO_4Na_2$: le maximum polarimétrique existe pour 2 molécules de tartrate acide de sodium et 1 molécule de tungstate de soude correspondant, d'après l'auteur, au complexe : $T'_2WO_2Na_4$.

d) $TH_2 + WO_4NaH$: le maximum a lieu pour 1 molécule d'acide tartrique et 2 molécules de tungstate acide (solutions équimoléculaires) correspondant au complexe : $T''(WO_2)_2(OH)_2Na_2$. En effectuant une nouvelle courbe avec l'acide tartrique (titre double de celui de WO_4NaH) l'auteur calcule la constante de l'équilibre :

$$K = \frac{(TH_2)\ (WO_4NaH)}{\text{complexe}} = 0.$$

et conclut : « Ce complexe est donc d'une stabilité parfaite » nous verrons par la suite qu'il faut ajouter — en solution acide — puisque ces complexes ont un pH de stabilité.

e) $THNH_2 + WO_4H_2$: le maximum polarimétrique correspond à $T'_2(NH_2)_2WO_2H_2$.

f) $TNH_2Na + WO_4Na_2$: aucune combinaison.

Courbes de neutralisation :

a) $1WO_4H_2 + nTH_2$: la réaction se fait difficilement.

b) $1WO_4HNa + nTH_2$: l'auteur observe une cassure dans la courbe pour $n = 1/2$. Elle correspond au complexe : $T''(WO_2)_2(OH)_2Na_2$.

c) $1WO_4Na_2 + nTH_2$: le pouvoir rotatoire cesse d'augmenter pour $n = 1$. Le complexe $T''WO_4Na_2$ est ainsi mis en évidence.

d) $1WO_4Na_2 + 2NaOH + nTH_2$: le maximum polarimétrique a lieu pour $n = 2$ et correspond à : $T'_2WO_2Na_4$.

e) $1WO_4HNa + nTHNH_2$: la courbe changeant d'allure pour $n = 1/2$ indique l'existence du complexe : $T''(WO_2)_2(OH_2)NH_2Na_2$.

f) $1WO_4Na_2 + nTHNH_2$: le pouvoir rotatoire cesse d'augmenter à partir de $n = 2$ et correspond ainsi à : $T'_2WO_2(NH_2)_2Na_2$. Remarquons que ces courbes sont effectuées en faisant varier la teneur en acide tartrique de sorte qu'il en résulte notamment pour les courbes *b*, *c*, *d*, un palier légèrement ascendant après le maximum polarimétrique. Le pH de démolition de ces complexes n'est jamais atteint puisqu'après le maximum la solution est toujours acide. Nous verrons qu'en effectuant les courbes de neutralisation par la soude de solutions contenant des proportions variables d'acide

tartrique et de tungstate de soude les trois complexes des courbes *b*, *c*, *d*, se démolissent dès que le pH est supérieur à 5.

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de tungstate de soude.

a) $1TH_2 + 1WO_4Na_2$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ WO_4Na_2 t = 17°

Courbe I (fig. 37).

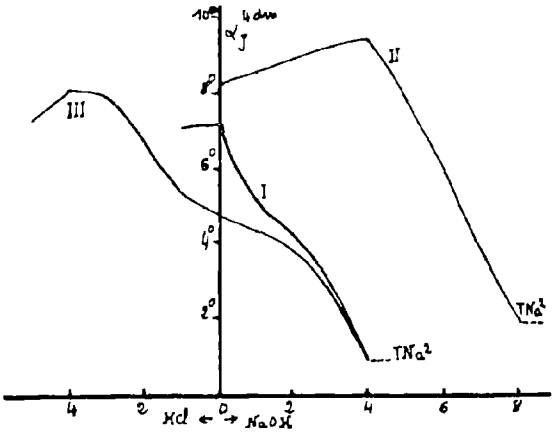


Fig. 37.

NaOH	0	0.5	1	2	3	4	5	1 cm³ HCl
α_J^{4dm}	+ 7°20	5°90	5°22	4°35	2°83	0°94	0°93	7°12

Le maximum a lieu pour le mélange acide tartrique tungstate de soude et correspond au complexe : $T''WO_2Na_2$. La dispersion rotatoire de ce maximum est : $\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 2{,}04$.

Après ce maximum le pouvoir rotatoire décroît. Avec 4 cm³ de soude, correspondant à la neutralisation totale, le pouvoir rotatoire est celui du tartrate neutre de soude. Le complexe est totalement démoli.

b) $2TH_2 + 1WO_4Na_2$:

4 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ WO_4Na_2 t = 17°

Courbe II (fig. 37).

NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7	8
α_J^{4dm}	8°23	8°55	8°95	9°30	9°40	7°80	5°88	3°55	1°95

Le maximum a lieu pour 4 cm³ de soude et correspond à : $T'_2WO_2Na_4$. La dispersion rotatoire du maximum est $\rho = 2{,}01$.

Après ce maximum la démolition du complexe est totale à 8 cm³ de soude.

c) $TH_2 + 2WO_4Na_2$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³

4 cm³ WO_4Na_2 $t = 17°$

Courbe III (fig. 37).

HCl(N)	8 cm³ à 6 cm³	5	4	3	1
α_J^{4dm}	précipité	7°30	8°15	7°95	5°27
NaOH	0	1	2	3	4
α_J^{4dm}	4°75	4°36	3°95	2°95	0°95

Le maximum a lieu à 4 cm³ HCl correspondant à :

$$T''(WO_2)_2(OH)_2Na_2.$$

La dispersion rotatoire du maximum est $\rho = 2{,}04$. Après ce maximum même démolition du complexe qui est totale à 4 cm³ de soude.

Courbes électrométriques de la neutralisation par la soude de mélanges d'acide tartrique et de tungstate de soude :

a) $1TH_2 + 1WO_4Na_2$:

5 cm³ TH_2

5 cm³ WO_4Na_2 $t = 18°$

Courbe I (fig. 38).

NaOH	0	0.5	1	1.5	2	4	6	8
pH	4.19	5.32	6.01	6.56	6.72	7.48	8.10	9.23

Après le mélange d'acide tartrique et de tungstate de soude correspondant au complexe $T''WO_2Na_2$ le pH croît brusquement. Si on effectue la même courbe en partant de 5 cm³ TH_2 + 5 cm³ WO_4Na_2 + 10 cm³ HCl, on a un palier vertical pour 10 cm³ de soude et l'on retrouve ensuite les mêmes pH que ceux de la courbe I.

b) $2TH_2 + 1WO_4Na_2$:

10 cm³ TH_2

5 cm³ WO_4Na_2 $t = 18°$

Courbe II (fig. 38).

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12	14	16	18
pH	2.38	2.99	3.41	3.77	4.20	4.54	5.28	7.40	7.75	8.21	8.63	9.09

On observe un palier vertical très net pour 10 cm³ de soude correspondant à : $2TH_2 + WO_4Na_2 + 2NaOH$ ou $T'_2WO_2Na_4$.

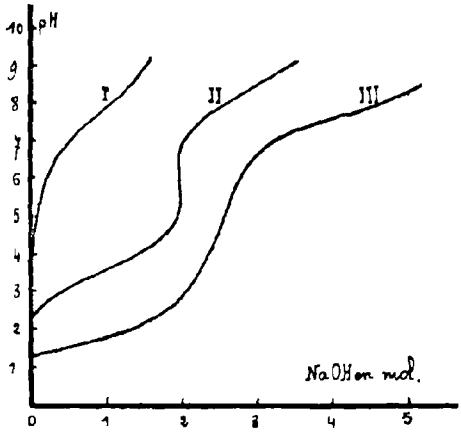


Fig. 38.

c) $TH_2 + 2WO_4Na_2$:

5 cm³ TH_2
10 cm³ WO_4Na_2
20 cm³ HCl $t = 19°$

Courbe III (fig. 38).

NaOH	0	2	4	6	8	10	11	12	13
pH	1.34	1.48	1.67	1.93	2.32	2.80	3.31	4.16	5.07
NaOH	14	15	16	18	20	22	24	26	
pH	6.03	6.63	6.98	7.33	7.57	7.76	8.04	8.50	

Le changement brusque de pente à 2 molécules de soude correspond à : $T''(WO_2)_2(OH)_2Na_2$.

Un deuxième changement de pente a lieu pour 3 molécules de soude. Les courbes électrométriques sont tout à fait en accord avec les courbes polarimétriques.

Remarquons que les complexes : $T''WO_2Na_2$ et $T''(WO_2)_2(OH)_2Na_2$ ont la même dispersion rotatoire.

Le complexe $T'_2WO_2Na_4$ a une dispersion rotatoire un peu plus faible. Le pH de stabilité des deux complexes :

$T''WO_2Na_2$ et $T'_2WO_2Na_4$ est voisin de pH = 5.

Le pH du complexe $T''(WO_2)_2(OH)_2Na_2$ est beaucoup plus acide.

On peut dès lors faire la même hypothèse que pour les complexes molybdotartriques et écrire ces complexes :

$$T''WO_2Na_2,\ TNa_2$$
$$T''WO_2Na_2$$
$$T''WO_2Na_2,\ WO_4H_2.$$

En solution nous n'aurions que le complexe $T''WO_2Na_2$. Une étude de l'effet Raman a été faite par Mlle Theodoresco (5) pour le complexe $T''WO_2Na_2$. Nous avons pensé que le spectre Raman des trois complexes nous donnerait quelques précisions. La question sera reprise en détail dans la quatrième partie consacrée à l'effet Raman ; mais signalons dès maintenant que les spectres Raman des deux premiers complexes sont identiques tandis que le spectre Raman du troisième complexe n'a pu être effectué par suite de précipitation d'acide tungstique.

IIbis. Complexes tungsto-maliques.

Henderson (3) en faisant agir l'anhydrique tungstique sur des solutions aqueuses bouillantes de malates alcalins obtient des complexes :

$$WO_2(C_4H_4O_5M)_2 \qquad (M = K, Na, NH_4).$$

M. Yeu-Ki-Heng (6) fait une étude polarimétrique de la question Les courbes de variations continues de Job lui donnent les résultats suivants.

a) $MH_2 + WO_4H_2$ *dialysé :* la mutarotation est importante, les valeurs des rotations à l'équilibre présentent un *minimum* pour : $2MH_2$, WO_4H_2.

b) $MH_2 + WO_4HNa$: le tungstate acide de sodium est préparé en neutralisant à l'ébullition l'acide métatungstique par la quantité calculée de soude. x cm³ de WO_4HNa, (20 — x) cm³ MH_2. La mutarotation apparaît pour $x > 10$. La courbe présente un maximum dextrogyre correspondant au complexe : $M'WO_2(OH)Na_2$, WO_4H_2.

Pour x = 10 la courbe présente un minimum lévogyre dont la composition des cristaux correspond à : $M_2WO_2Na_2$, complexe déjà isolé par Henderson.

c) $MH_2 + WO_4Na_2$: le minimum de la courbe correspond à $M_2WO_2Na_2$. Ce corps cristallise facilement sous forme d'aiguilles, en mélangeant une partie de tungstate de soude et deux parties d'acide malique.

Les constantes spécifiques pour C = 5 t = 20° sont :

$$[\alpha]_J = -34^\circ,5 \qquad [\alpha]_I = -67^\circ,5$$

$$[\alpha]_V = -39^\circ,5 \qquad \rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 1,95.$$

D'après l'auteur il n'existe pas de complexes contenant l'acide malique et le tungstate de soude en proportions équimoléculaires.

Courbes de neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et de tungstate de soude.

a) $2MH_2 + 1WO_4Na_2$:

4 cm³ MH_2 V = 50 cm³
2 cm³ WO_4Na_2 t = 18°

Courbe I (fig. 39).

NaOH	0	1	2	3	4	5
α_V^{4dm}	— 3°48	— 2°67	— 2°05	— 1°54	— 1°17	— 0°32
NaOH	6	7	8			
α_V^{4dm}	+ 0°34	+ 0°47	— 0°56			
HCl	1	2	3	4		
α_V^{4dm}	— 3°62	— 3.54 (1)	— 3°40 (1)	— 3°10 (2)		

b) $2WO_4Na_2 + 1MH_2$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
4 cm³ WO_4Na_2 t = 18°

Courbe II (fig. 39).

HCl	8	7	6	5	4	3
α_V^{4dm}	— 1°52 (3)	— 1°64 (3)	— 1°81 (1)	— 1°65	— 0°35	+ 2°04
HCl	2	1	0			
α_V^{4dm}	+ 1°96	+ 1°40	+ 1°44			

(1) précipités le lendemain.
(2) précipités en 1/4 d'heure.
(3) précités immédiats.

NaOH	1	2	3	4
α_V^{4dm}	+ 1°40	+ 1°70	+ 1°25	— 0°26

c) $1WO_4Na_2 + 1MH_2$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
2 cm³ WO_4Na_2 t = 19°

Courbe III (fig. 39).

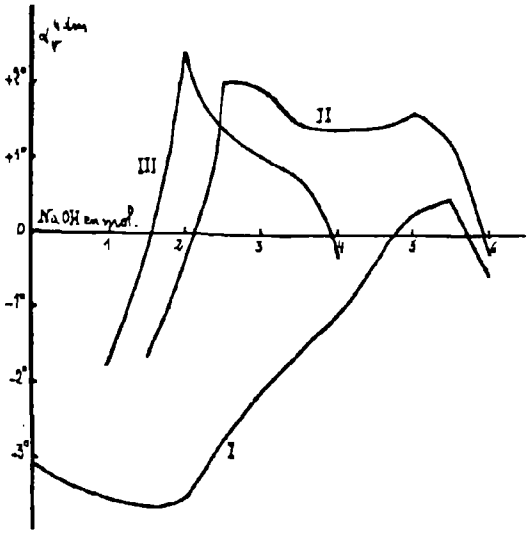


Fig. 39.

HCl	4	3	2	1	0
α_V^{4dm}	— 1°60 (1)	— 1°72 (1)	— 1°70	— 0°29	+ 2°39
NaOH	1	2	3	4	
α_V^{4dm}	+ 1°40	+ 1°05	+ 0°80	— 0°27	

Tous les pouvoirs rotatoires indiqués sont relatifs à l'équilibre. Pour faciliter la construction des courbes nous les avons toutes tracées en supposant que nous partions d'acide malique et d'acide tungstique et que nous ajoutions de la soude.

(1) précités assez rapides.

Courbes électrométriques de la neutralisation par la soude de mélanges d'acide malique et d'acide tungstique.

a) $2MH_2 + 1WO_4H_2$:

10 cm³ MH_2
5 cm³ WO_4Na_2
10 cm³ HCl $t = 19°$

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12
pH	1.33	1.43	1.59	1.78	2.21	2.69	3.25	3.61	3.88
NaOH	13	14	15	16	17	18	19	20	21
pH	4.12	4.31	4.50	4.74	4.98	5.28	5.70	6.40	6.90
NaOH	22	23	24	25	26	27	28	29	30
pH	7.28	7.55	7.80	8.08	8.31	8.60	8.96	9.53	10.50

(pour NaOH = 0 précipité qui se redissout pour NaOH = 10)

b) $1MH_2 + 2WO_4H_2$:

5 cm³ MH_2
10 cm³ WO_4Na_2
20 cm³ HCl $t = 19°$

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	1.22	1.42	1.72	2.22	3.04	3.69	4.52	5.80
NaOH	16	18	20	22	24	26	28	30
pH	6.63	7.11	7.42	7.66	8.13	8.86	10.69	12.67

(NaOH = 0 précipité qui se redissout vers 18 cm³ de soude).

c) $1MH_2 + 1WO_4H_2$:

5 cm³ MH_2
5 cm³ WO_4Na_2
10 cm³ HCl $t = 18°$

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11
pH	1.35	1.55	1.95	2.60	3.67	4.30	5.17	5.91
NaOH	12	13	14	18	20			
pH	6.42	6.84	7.14	8.95	11.95			

(Pour NaOH = 0 précipité qui se redissout vers 9 cm³ de soude).

Les courbes de pouvoir rotatoire et de pH se correspondent.

Interprétation des courbes précédentes :

a) $2MH_2 + 1WO_4H_2$: (*Courbe I*).

Le minimum polarimétrique à 2 molécules de soude correspond au complexe lévogyre : $M_2WO_2Na_2$.

A ce minimum le pH est très acide pH = 3,25 la dispersion $\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 1.96$.

Après ce minimum le complexe se démolit pour devenir dextrogyre vers 5 molécules de soude ; pH = 8. Il se forme le complexe dextrogyre : $M'WO_2(OH)Na_2$, WO_4H_2. A 6 molécules de soude la neutralisation est totale, nous avons à ce moment en solution : $2MNa_2 + WO_4Na_2$ (le pouvoir rotatoire est celui de 2 molécules de malate neutre de sodium).

b) $1MH_2 + 2WO_4H_2$: (*Courbe II*).

Le complexe dextrogyre $M'WO_2(OH)Na_2$, WO_4H_2 se forme entre 2,5 molécules et 5 molécules de soude, l'allure de la courbe entre ces deux limites est peu nette. Le pH entre ces limites varie de pH = 4,90 à pH = 8,40.

A 6 molécules de soude la neutralisation est totale. Nous avons en solution : $MNa_2 + 2WO_4Na_2$ (le pouvoir rotatoire est celui du malate neutre de sodium).

Le complexe dextrogyre cristallise très facilement à partir de solutions contenant 1 molécule d'acide malique et 2 molécules de tungstate de soude.

c) $1MH_2 + 1WO_4H_2$ (*Courbe III*).

Un maximum dextrogyre très net à 2 molécules de soude correspond à un changement de pente dans la courbe des pH. Le pH à ce maximum est voisin de 5.

Après ce maximum la démolition du complexe est rapide et le pouvoir rotatoire tend vers celui du malate de soude obtenu à 4 molécules de soude. On serait tenté d'attribuer ce maximum polarimétrique au complexe $M'WO_2Na_2$. Mais si l'on fait cristalliser une solution contenant des proportions équimoléculaires d'acide malique et de tungstate de soude, le microscope nous révèle l'existence de deux variétés de cristaux : les uns correspondants au complexe dextrogyre : $M'WO_2(OH)Na_2$, WO_4H_2 (le moins soluble) ; les autres peu nombreux correspondants au complexe lévogyre $M_2WO_2Na_2$. Le complexe $M'WO_2Na_2$ n'existe donc pas.

CONCLUSIONS :

Il existe deux catégories de complexes tungsto-maliques :

1° Un complexe tungsto-dimalique, lévogyre : $M_2WO_2Na_2$ cristallisant en aiguilles, très soluble, analogue au complexe lévogyre molybdo-dimalique : $M_2MoO_2Na_2$.

2° Un complexe ditungsto-malique, dextrogyre : $M'WO_2(OH)Na_2$, WO_4H_2 cristallisant facilement en parallélépipèdes, moins soluble que le précédent, analogue au complexe dextrogyre dimolybdo-malique : $M'MoO_2(OH)Na_2$, MoO_4H_2. Il n'existe pas de complexes dans lesquels le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{métal}} = 1$.

BIBLIOGRAPHIE DU TUNGSTÈNE

1. BRITTON et JACKSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1055.
2. GERNEZ, *C. R.*, **104**, 1887, p. 785 (et années suivantes).
3. HENDERSON, *J. Chem. Soc.*, **69**, 1896, p. 1451 ; **75**, 1899, p. 542.
4. ROSENHEIM et ITZIG, *Ber.*, **33**, 1900, p. 707.
5. Melle THEODORESCO, *C. R.*, **203**, 1936, p. 668.
6. YEU-KI-HENG, *J. Chim. Phys.*, **33**, 1936, p. 357.

III. Complexes uranyle-tartriques.

PELIGOT (7) décrit la préparation du tartrate d'uranyle. L'oxyde uranique UO_3 obtenu en calcinant l'azotate d'uranium est dissous dans l'acide tartrique ; en concentrant la solution obtenue le tartrate d'uranyle cristallisé précipite. ITZIG (5) et M. DARMOIS (2) considèrent le tartrate d'uranyle comme un acide complexe. Le cathion uranyle est d'ailleurs dissimulé : les réactifs usuels ne donnant aucune réaction. D'après WALDEN (8) le pouvoir rotatoire est environ 7 fois plus fort que celui d'une solution de tartrate neutre.

DITTRICH (3) trouve que la conductivité est anormalement petite. ITZIG propose pour l'acide complexe la formule :

$$COOH — CHOH — CHOH — COO(UO_2)OH + 3H_2O.$$

Le sel de potassium COOK — CHOH — CHOH — $COO(UO_2)OH$ mis en évidence par la polarimétrie n'a pas été isolé par l'auteur FRISCH (4) décrit le complexe $(C_4H_4O_6)_2(UO_2)K_2$, $2H_2O$ que la polarimétrie n'indique pas. M. BRUHAT (1) a surtout étudié le tartrate

d'uranyle au point de vue de la dispersion rotatoire qui est anormale. Mazzucchelli et Sabatini (6) déterminent pour différentes radiations vers 15° et 30° le pouvoir rotatoire du tartrate d'uranyle soit seul, soit en présence d'ammoniaque ou de pyridine. Le pouvoir rotatoire du tartrate d'uranyle augmente avec la dilution. L'anion complexe uranyle-tartrique possède une grande stabilité. Le complexe $UO_2C_4H_4O_6$, $2NH_3$ est mis en évidence et possède un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +271°$ variant très peu avec la concentration. M. Darmois (2) a indiqué également l'existence probable de composés disodiques peu stables en solution étendue.

Courbes des variations continues de Job :

1° $TH_2 + (NO_3)_2UO_2$: aucune action.

2° $TH_2 + UO_2(OH)_2$:

$V = 50$ cm³ $t = 19°$

TH_2	10	8.33	8	7.5	6.66	5	3.33	2.5	2
$(NO_3)_2UO_2$	0	1.66	2	2.5	3.33	5	6.66	7.5	8
NaOH	0	3.32	4	5	6.66	10	13.32	15	16
α_J^{4dm}	+ 1°72	4°41	5°45	7°12	9°80	16°40	13°04	1°75 ppté	ppté

Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour $\frac{TH_2}{UO_2} = 1$ correspondant au tartrate d'uranyle TUO_2. Les solutions prennent une couleur brune quand elles sont exposées à la lumière.

3° $THNa + UO_2(OH)_2$:

$V = 50$ cm³ $t = 20°$

TH_2	10	8.33	8	7.5	6.66	5	3.33
$(NO_3)_2UO_2$	0	1.66	2	2.5	3.33	5	6.66
NaOH	10	11.65	12	12.5	13.33	15	16.65
α_J^{4dm}	3°36	12°44	14°12	16°84	21°12	27°94	ppté

Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour $\frac{THNa}{UO_2} = 1$ correspondant au sel monosodé $T'UO_2Na$.

4° $T(NH_4)_2 + UO_2(OH)_2$: avec le tartrate de soude nous obtenons un précipité même pour le rapport $\frac{TNa_2}{UO_2(OH)_2} = 2$. Nous verrons

que le complexe diammoniacal est plus stable que le complexe disodique, c'est pourquoi nous avons remplacé le tartrate de soude par le tartrate d'ammoniaque.

	V = 50 cm³		t = 20°			
TH_2	10	8.33	8	7.5	6.66	5
$(NO_3)_2UO_2$	0	1.66	2	2.5	3.33	5
NH_4OH	20	20	20	20	20	20
α_J^{4dm}	+ 5°20	9°90	10°57	11°90	14°10	16°80
$\rho = \frac{\alpha_V}{\alpha_J}$	1.12	1.18	1.18	1.19	1.20	1.20

Le maximum polarimétrique correspond au complexe diammoniacal $T''UO_2(NH_4)_2$. La solution correspondant à ce maximum précipite d'ailleurs rapidement et présente un maximum de dispersion rotatoire. Les mesures pour la raie indigo n'ont pu être effectuées, la solution jaune est absorbante pour cette radiation.

5° $TNa_2 + (NO_3)_2UO_2$:

	V = 50cm³				t = 20°					
TNa_2	10	8.33	8	7.5	6.66	6	5.5	5	4	3.33
$(NO_3)_2UO_2$	0	1.66	2	2.5	3.33	4	4.5	5	6	6.66
α_J^{4dm}	5°	13°23	14°82	17°45	21°42 (1)	21°80 (2)	19°25 (3)	17°25	12°54	9°75

Le maximum polarimétrique se produit pour la proportion $\frac{TNa_2}{(NO_3)_2UO_2} = 1.5$ et non pour des proportions équimoléculaires. Le complexe qui se forme est toujours le sel monosodé $T'UO_2Na$ et la place de ce maximum s'explique parfaitement. Pour la solution (1) il y a un excès de sodium pour libérer l'hydroxyde d'uranyle et former le complexe, pour la solution (2) il y a juste assez de sodium ; pour la solution (3) le sodium est en quantité insuffisante d'où diminution du pouvoir rotatoire.

Courbes polarimétriques de neutralisation par la soude :

a) $1TH_2 + 1(NO_3)_2UO_2$:

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ t = 20°

Courbe I (fig 40)

NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
α_J^{4dm}	0°65	1°70	3°27	5°10	7°	9°20	11°	8°06	4°02	ppté

Le maximum de pouvoir rotatoire a lieu pour 3 molécules de soude correspondant au complexe : $T'UO_2Na$. Pour 4 molécules le pouvoir rotatoire est supérieur à celui du tartrate neutre de soude, mais la

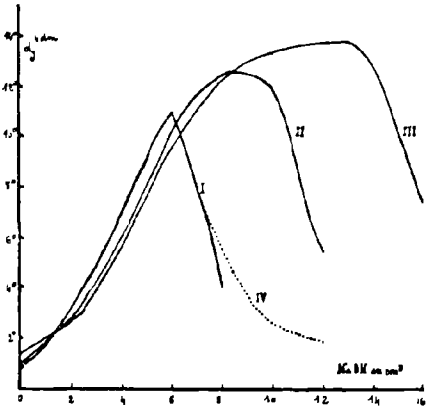


FIG. 40.

solution précipite au bout de quelques heures. Les solutions après le maximum polarimétrique brunissent à la lumière et le pouvoir rotatoire décroît ; les mêmes solutions conservées à l'obscurité n'ont pas de modification de pouvoir rotatoire et restent jaunes.

b) $2TH_2 + 1(NO_3)_2UO_2$:

4 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ t = 19°

Courbe II (fig. 40)

NaOH	0	2	4	6	8	9	10	11	12
α_J^{4dm}	0°95	2°90	6°54	10°41	12°54	12°80	12°	8°58	5°50
									ppté en 1 heure

Le maximum correspondant toujours à $T'UO_2Na$ est moins net que pour la courbe précédente ; ceci est dû à l'excès de tartrate de soude.

c) $3TH_2 + (NO_3)_2UO_2$:

6 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ t = 21°

Courbe III (fig. 40)

NaOH	0	2	4	6	8	10	12
α_J^{4dm}	1°36	2°90	6°10	9°60	12°35	13°3	13°77
NaOH	13	14	15	16			
α_J^{4dm}	13°78	12°82	10°05	7°4			
				ppté en qq. minutes			

Le maximum polarimétrique a lieu toujours pour $T'UO_2Na$, mais il se produit, comme pour la courbe précédente, un peu avant le maximum théorique.

La courbe I nous montre que la réaction :

$$TH_2 + (NO_3)_2UO_2 + 3NaOH = T'UO_2Na + 2NO_3Na + 3H_2O$$

est totale.

Le pouvoir rotatoire spécifique de ce complexe à la concentration $\frac{M}{25}$ est : $[\alpha]_J = + 157°$.

Dans le but de vérifier ce pouvoir rotatoire nous avons repris cette courbe au voisinage du maximum avec de la soude $\left(\frac{N}{10}\right)$. Pour 5 cm³ TH_2 et 5 cm³ $(NO_3)_2UO_2$, le maximum s'est trouvé rigoureusement pour NaOH = 15 cm³, V = 25 cm³ ; $\alpha_J^{4dm} = 27°68$, d'après ce nouveau résultat le pouvoir rotatoire spécifique du complexe monosodé à la concentration $\frac{M}{5}$ est $[\alpha]_J = + 157°$.

Le pouvoir rotatoire est bien exact et de plus ne varie pas avec la concentration.

Les courbes de neutralisation mettent nettement en évidence l'existence du complexe monoalcalin : $T'UO_2M$. C'est le complexe de plus grand pouvoir rotatoire. Le tartrate d'uranyle n'apparaît pas sur ces courbes. Quant au complexe disodé son pouvoir rotatoire est nettement supérieur à celui du tartrate neutre de sodium, mais la solution n'est pas stable.

Nous avons également effectué des mesures de conductibilité en partant de $1TH_2 + 1(NO_3)_2UO_2 + n$ NaOH il y a un changement brusque pour n = 3 correspondant encore au complexe : $T'UO_2Na$.

COURBES ÉLECTROMÉTRIQUES DE LA NEUTRALISATION PAR LA SOUDE.

1° $1TH_2 + 1(NO_3)_2UO_2$:

5 cm³ TH_2 $t = 23°$

5 cm³ $(NO_3)_2UO_2$

Courbe I (fig. 41)

NaOH	0	2	4	6	8	10	12
pH	1.55	1.82	2	2.13	2.2	2.35	2.55
NaOH	14	15	16	17	18	19	20
pH	2.92	3.63	4.88	5.38	6	7.8	8.75

Les mesures ont été effectuées avec l'électrode à quinhydrone.

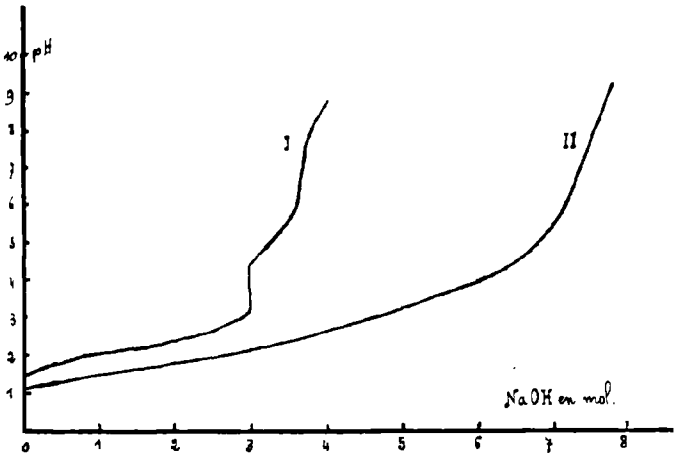


FIG. 41.

Avec l'électrode à hydrogène et $0 < NaOH < 10$ l'équilibre ne se réalisait pas.

Il faut libérer l'hydroxyde d'uranyle et par suite former le tartrate d'uranyle pour que les mesures deviennent possibles. La courbe présente un palier vertical net pour 3 molécules de soude. Il correspond au complexe monosodé qui est très acide (pH = 3.63). Le tartrate d'uranyle n'est pas mis en évidence, la solution correspondante a un pH de 2,35. Quant au complexe disodé il est alcalin pH = 8,75.

2° $3TH_2 + 1(NO_3)_2UO_2$:

15 cm³ TH_2 $t = 22°$

5 cm³ $(NO_3)_2UO_2$

Courbe II (fig41)

NaOH	0	5	10	15	20	25	30
pH	1.04	1.49	1.82	2.15	2.65	3.24	3.94
NaOH	32	34	35	36	38	39	
pH	4.23	4.81	5.28	5.88	8.14	9.09	

La courbe présente un changement de pente aux environs de

7 molécules de soude correspondant à la formation du complexe $T'UO_2Na$ et à la neutralisation des deux molécules d'acide tartrique en excès.

La solution correspondant au complexe disodé est alcaline. Il doit exister pour ce complexe un pH de stabilité.

Courbe polarimétrique de neutralisation par l'ammoniaque.

Une courbe de neutralisation effectuée en remplaçant la soude par l'ammoniaque donne des solutions, moins alcalines, qui permettent de faire des mesures.

2 cm³ TH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ $t = 20°$

Courbe IV (fig. 40)

NH_4OH	0	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12
α_J^{4dm}	0°74	3°41	7°13	9°20	10°93	7°72	5°53	3°81	2°56	2°25	1°88
$\rho = \frac{\alpha V}{\alpha J}$	1.12	1.15	1.16	1.16	1.17	1.18	1.20	1.19	1.18	1.17	1.15

A partir de 8 cm³ d'ammoniaque les solutions précipitent, mais le temps est suffisant pour effectuer les mesures. De plus, il y a, avant la précipitation, une mutarotation très nette. Le maximum polarimétrique coïncide avec la formation de $T'UO_2NH_4$. Pour $T''UO_2(NH_4)_2$ on a un maximum de dispersion rotatoire. Nous voyons qu'avec l'ammoniaque la démolition du complexe est moins rapide qu'avec la soude ; ce fait est dû à la faible basicité de l'ammoniaque et justifie l'existence d'un pH de stabilité pour ces complexes dialcalins.

Préparation des complexes :

Pour la préparation du tartrate d'uranyle on dissout l'oxyde UO_3 dans l'acide tartrique.

Pour préparer le complexe monoalcalin, il suffit de précipiter un sel d'uranyle à l'état d'uranate :

$2(NO_3)_2UO_2 + 6NaOH = U_2O_7Na_2 + 4NO_3Na + 3H_2O$, l'uranate est insoluble dans l'eau, mais il s'hydrolyse et il faut terminer le lavage à l'alcool, puis à l'éther. On dissout alors l'uranate dans l'acide tartrique :

$$U_2O_7Na_2 + 2TH_2 = 2T'UO_2Na + 3H_2O.$$

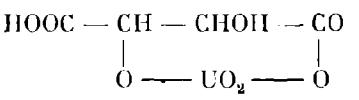
C'est ainsi que nous avons préparé ce complexe dont nous avons pris les constantes spécifiques :

$$[\alpha]_J = + 157^o$$

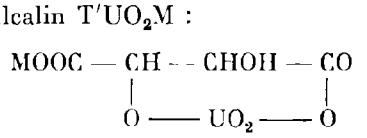
$$[\alpha]_V = + 182^o \qquad \rho = \frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1{,}16.$$

Le pouvoir rotatoire ne varie pas en fonction de la concentration et de plus l'influence du nitrate de soude sur le pouvoir rotatoire est nulle.

En résumé, il existe les complexes suivants :
le tartrate d'uranyle TUO_2 :

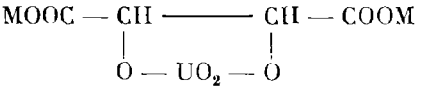


le complexe monoalcalin $T'UO_2M$:



qui, nous l'avons vu, est encore très acide ;

et le complexe dialcalin $T''UO_2M_2$:



instable quand la solution a un pH supérieur à 8.

IIIbis. Complexes uranyle-maliques.

Les auteurs qui ont travaillé la question des tartrates d'uranyle ont parallèlement étudié les malates. Après Walden (8), Itzig (5) a décrit :

1° le malate d'uranyle $UO_3C_4H_6O_5$, substance amorphe, jaune, peu soluble dans l'eau dont il écrit la formule :

$$COOH — CH_2 — CHOH — COO\ (UO_2)OH$$

le pouvoir rotatoire spécifique pour c = O, 8504 est :

$$[\alpha]_D^{15°} = — 342°9.$$

2° le sel monosodé $UO_3C_4H_5O_5Na + 2H_2O$ ou

$$COONa — CH_2 — CHOH — COO\ (UO_2)\ OH$$

dont le pouvoir rotatoire spécifique pour c = 0,8978 est :

$$[\alpha]_D^{15°} = — 508°7.$$

Mazzucchelli et Sabatini (6) ont décrit le composé diammoniacal. M. Darmois (2) considère le malate d'uranyle comme un acide complexe et indique l'existence probable d'un composé disodé.

Courbes des variations continues de Job :

1° $MH_2 + (NO_3)_2UO_2$: on observe une exaltation très nette du pouvoir rotatoire pour : V = 50 cm³.

MH_2 = 3 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ = 0 $\alpha_J^{4dm} = — 0°12$

MH_2 = 1 cm³ 5 $(NO_3)_2UO_2$ = 1 cm³ 5 $\alpha_J^{4dm} = — 0°54.$

2° $MH_2 + UO_2(OH)_2$:

V = 50 cm³ t = 20°

MH_2	3	2.25	2	1.5	1	0.75
$(NO_3)_2UO_2$	0	0.75	1	1.5	2	2.25
NaOH	0	1.15	2	3	4	4.50
α_J^{4dm}	— 0°12	— 2°88	— 3°85	— 5°78	— 5°15	— 3°90 léger ppté en qq. jours

Le maximum polarimétrique a lieu pour $\frac{MH_2}{UO_2} = 1$ correspondant au malate d'uranyle MUO_2.

3° $MHNa + UO_2(OH)_2$:

V = 50 cm³ t = 20°

MH_2	3	2.25	2	1.5	1	0.75
$(NO_3)_2UO_2$	0	0.75	1	1.5	2	2.25
NaOH	3	3.75	4	4.5	5	5.25
α_J^{4dm}	— 0°29	— 4°65	— 5°97	— 8°35	— 5°09	précipité

Le minimum polarimétrique a lieu pour $\frac{MHNa}{UO_2} = 1$ correspondant au complexe monosodé : $M'UO_2Na$.

4° $MNa_2 + UO_2(OH)_2$:

		V = 50 cm³	t = 20°	
MH_2	3	2.25	2	1.5
$(NO_3)_2UO_2$	0	0.75	1	1.5
NaOH	6	6	6	6
α_J^{4dm}	— 0°50	— 3°50	— 4°62	— 5°68

La solution correspondant au minimum polarimétrique précipite au bout de quelque temps. Le complexe disodé : $M'UO_2(OH)Na_2$, instable en solution très alcaline, se forme.

5° $MNa_2 + (NO_3)_2UO_2$: La courbe est analogue à celle du tartrate.

Le minimum polarimétrique a lieu pour $\frac{MNa_2}{(NO_3)_2UO_2} = 1.5$. Comme pour le tartrate ce point correspond au complexe monosodé $M'UO_2Na$.

L'analogie est donc complète entre les complexes uranyle-tartriques et les complexes uranyle-maliques.

Courbes de neutralisation par la soude.

1° $1MH_2 + 1(NO_3)_2UO_2$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ t = 20°

Courbe I (fig. 42)

NaOH	0	2	4	5	6	7	8	9	10
α_J^{4dm}	—0°55	—3°81	—7°66	—9°80	—11°47	—9°94	—8°	—4°69	—1°30
$\rho = \frac{\alpha V}{\alpha_J}$	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.19	1.21	1.20	1.16

Le minimum polarimétrique a lieu pour 3 molécules de soude. Il correspond au complexe monosodé $M'UO_2Na$.

Le maximum de dispersion rotatoire a lieu pour 4 molécules de soude. Il correspond au complexe disodé $M'UO_2(OH)Na_2$. La solution est d'ailleurs très opalescente et les solutions contenant 9 et 10 cm³ de soude précipitent.

Pour NaOH = 6 la solution est jaune vert.

Pour NaOH > 6 il y a un changement net de couleur, la solution devenant jaune or.

2° $2MH_2 + 1(NO_3)_2UO_2$:

4 cm³ MH_2 V = 50 cm³

2 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ t = 20°

Courbe II (fig. 42)

NaOH	0	2	4	6	7	8
α_J^{4dm}	— 0°4	— 3°37	— 7°4	— 11°12	— 11°7	— 11°81
NaOH	9	10	11	12	13	14
α_J^{4dm}	— 11°83	— 11°31	— 10°21	— 8°10	— 5°80	— 2°14

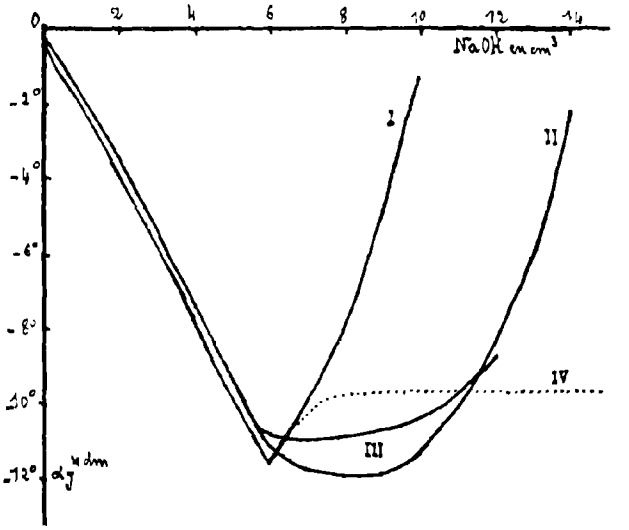


Fig. 42.

Les deux dernières solutions précipitent, le pouvoir rotatoire est mesuré sur les solutions décantées.

Le minimum polarimétrique a lieu pour 5 molécules de soude environ. Le complexe monosodé se forme. A partir de cette teneur en soude, le complexe disodé prend naissance. Pour 6 molécules de soude, la dispersion est encore maximum $\rho = 1,21$. Le complexe disodé est formé, démoli ensuite par un excès de soude. Le pouvoir rotatoire et la dispersion tendent vers ceux du malate neutre de sodium.

3° $1MH_2 + 2(NO_3)_2UO_2$:

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³

4 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ t = 20°

Courbe III (fig. 42)

NaOH	0	2	4	6	7	8	10	12
α_J^{4dm}	—0°56	—3°58	—7°35	—10°72	—10°90	—10°73	—10°45	—8°62 ppté

Il y a 1 molécule de nitrate d'uranyle en excès. Après 3 molécules de soude le pouvoir rotatoire reste à peu près constant jusqu'à 5 molécules de soude. A 6 molécules de soude, le complexe disodé est formé, l'excès de nitrate d'uranyle commence à précipiter sous forme d'hydroxyde. Ces courbes mettent nettement en évidence le complexe monosodé $M'UO_2Na$ qui est le complexe ayant le plus grand pouvoir rotatoire. Quant au malate d'uranyle, rien ne le signale. Le complexe disodé : $M'UO_2(OH)Na_2$ a une plus grande dispersion rotatoire que les autres complexes.

Courbe de neutralisation par l'ammoniaque.

Comme pour le tartrate il est intéressant de voir si le complexe dialcalin possède un pH de stabilité. La courbe de neutralisation par 'ammoniaque nous en donne la preuve.

2 cm³ MH_2 V = 50 cm³
2 cm³ $(NO_3)_2UO_2$ t = 20°

Courbe IV (en pointillé fig. 42)

NH_4OH	0	2	4	5	6	7
α_J^{4dm}	—0°54	—3°78	—7°58	—9°53	—11°60	—10°05
$\rho = \frac{\alpha V}{\alpha_J}$	1.15	1.16	1.16	1.16	1.16	1.19
NH_4OH	8	9	10	12	15	
α_J^{4dm}	—9°64	—9°6	—9°53	—9°46	—9°37	
$\rho = \frac{\alpha V}{\alpha_J}$	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	

Cette courbe permet de déduire les conclusions suivantes : le minimum polarimétrique a lieu pour 3 molécules d'ammoniaque correspondant au complexe $M'UO_2NH_4$. A partir de 4 molécules d'ammoniaque le palier est indiscutable et la dispersion rotatoire est constante, le pouvoir rotatoire diminuant légèrement. Avec l'ammoniaque le complexe $M'UO_2(OH)(NH_4)_2$ est stable. La question du pH est donc primordiale pour la stabilité des complexes dialcalins. De plus, ces solutions ne précipitent pas sauf la dernière au bout d'un jour.

Pour n = 3 molécules d'ammoniaque la solution est jaune vert.

Pour n > 3 la solution devient jaune or d'autant plus foncé que n est plus grand.

Courbes électrométriques de la neutralisation de mélanges d'acide malique et de nitrate d'uranyle.

1° *Par la soude :*

5 cm³ MH_2 $t = 20°$

5 cm³ $(NO_3)_2UO_2$

Courbe I (fig. 43)

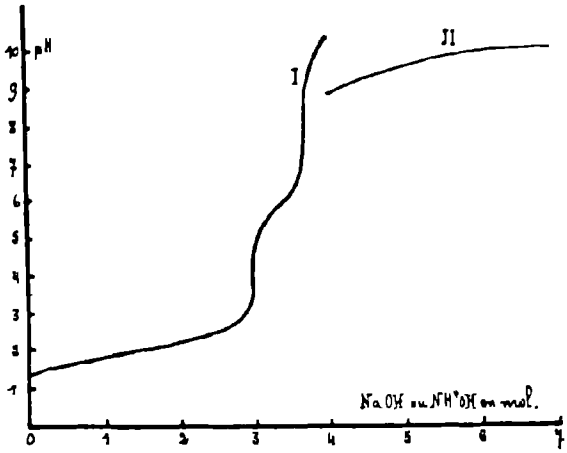


Fig. 43.

NaOH	0	2	4	6	8	10	12	13
pH	1.37	1.58	1.74	1.89	2.04	2.22	2.40	2.56
NaOH	14	15	16	17	18	19	20	
pH	2.8	4.57	5.45	5.79	6.31	9.55	10.3	

2° *Par l'ammoniaque :*

Courbe II (fig. 43)

NH_4OH	20	25	30
pH	8.80	9.53	9.87

La courbe des pH met nettement en évidence, comme avec l'acide tartrique, le complexe monoalcalin qui est très acide. Quant au complexe dialcalin, nous avons vu que la solution était à peine stable avec 4 molécules de soude ; tandis qu'avec l'ammoniaque à 7,5 molécules, la solution est encore stable. En comparant la fin de la courbe I

et la courbe II on voit que ce fait est dû au pH de stabilité du complexe. On peut d'ailleurs fixer ce pH à 10 environ.

Préparation des complexes :

Le malate d'uranyle se forme par dissolution de l'oxyde UO_3 dans l'acide malique. Le complexe monoalcalin peut s'obtenir en dissolvant l'uranate dans l'acide malique. Nous avons ainsi préparé le complexe monoammoniacal. Les pouvoirs rotatoires spécifiques de ce complexes sont :

$$[\alpha]_J = -130^\circ$$
$$[\alpha]_V = -151^\circ$$
$$\rho = \frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1{,}16.$$

Le pouvoir rotatoire ne varie pas avec la dilution. Ce complexe est en tous points comparable au dérivé correspondant de l'acide tartrique. Le complexe diammoniacal se forme facilement en ajoutant une molécule d'ammoniaque au complexe précédent. La solution obtenue est d'un beau jaune or.

Le pouvoir rotatoire diminue avec la dilution. Il existe donc une identité rigoureuse entre les complexes uranyle-tartriques et uranyle maliques.

Tous deux ont un complexe acide TUO_2 et MUO_2, des complexes mono-alcalins $T'UO_2X$ et $M'UO_2X$ ($X = K$, Na ou NH_4), des complexes dialcalins $T''UO_2X_2$ et $M'UO_2(OH)X_2$ ayant tous deux un pH de stabilité, les premiers vers pH = 8 les deuxièmes vers pH = 10.

Bibliographie de l'Uranium

1. Bruhat, *Ann. de Physique*, **3**, 1915, p. 272 ; **13**, 1920, p. 36.
2. E. Darmois, *C. R.*, **177**, 1923, p. 49.
3. Dittrich, *Z. f. Phys. Chem.*, **29**, 1899, p. 449.
4. Frisch, *J. Prakt Chemie*, **97**, 1866, p. 279.
5. H. Itzig, *Ber.*, **34**, 1901, p. 3822.
6. A. Mazzucchelli et Sabatini, *Gaz. Chim. ital.*, **45**, II, 1915, p. 225.
7. Peligot, *Ann. Chimie et Physique* (3), **12**, 1844, p. 562.
8. P. Walden, *Ber.*, **30**, 1898, p. 2890.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE PAR EFFET RAMAN DE LA VARIATION DU POUVOIR ROTATOIRE AU COURS DE LA DILUTION

Depuis la découverte, en 1928, de l'effet RAMAN, par Sir VENKATA RAMAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Calcutta, les chimistes se sont rendu compte de l'importance que présente pour eux ce phénomène.

Lorsqu'on éclaire un milieu homogène transparent (solide, liquide, ou gaz) par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence N, une partie de l'énergie incidente est réfléchie, une partie est transmise, une partie est absorbée et une partie est diffusée dans toutes les directions. Si on examine au spectrographe la lumière diffusée en se plaçant à 90° de la direction incidente on trouve :

1° un rayonnement de fréquence N qui est la raie de diffusion fondamentale.

2° des spectres secondaires de quelques dixièmes d'angstroëm de chaque côté de la raie de diffusion fondamentale.

3° une série de radiations $N - n_1$; $N - n_2$; $N - n_3$..... (raies négatives) $N + n_1$; $N + n_2$; $N + n_3$..... (raies positives beaucoup plus faibles que les précédentes). Les nombres n_1, n_2, n_3 (en cm^{-1}) ou raies RAMAN sont indépendants de la fréquence excitatrice N. Ils dépendent uniquement de la nature du corps éclairé. Cet ensemble de raies constitue le spectre RAMAN. A chaque corps correspond un spectre RAMAN caractéristique, indépendant de la température

et variant très peu avec l'état physique du corps. Le spectre RAMAN d'un corps constitue donc de nouvelles constantes physiques, il est un moyen spectroscopique d'investigation de la structure moléculaire d'un corps.

Les conférences de MM. BOURGUEL (1) et VOLKRINGER (8) ainsi que le traité de KOHLRAUSCH (2) donnent une documentation sur la question. Nous avons utilisé la radiation du mercure : e 4358 avec ses deux satellites f 4348 et g 4339. Le repérage des raies est effectué par comparaison avec deux spectres du fer encadrant le spectre RAMAN.

I. Effet Raman de l'acide tartrique en fonction de la concentration.

Nous avons vu que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique variait en fonction de la concentration. On admet généralement l'existence de deux formes, l'une droite, l'autre gauche, de dispersions différentes. Nous avons pensé que les spectres RAMAN de l'acide tartrique effectués à diverses concentrations apporteraient des précisions sur cette question.

a) *Spectre* RAMAN *de l'acide tartrique en solution concentrée :*

Nous avons effectué une solution, à environ 70 %, de pouvoirs rotatoires :

$\alpha_J^{1dm} = +\ 4^o50$

$\alpha_V^{1dm} = +\ 4^o50$

$\alpha_I^{1dm} = +\ 0^o41$ donnant le spectre RAMAN suivant :

351 (t. f.) — 525 (t. f.) — 590 (t. f.) — 675 (f) — 752 (b. l.) — 834 (a. f.) 891 (b. l.) — 991 (F.) — 1088 (a. f.) — 1137 (f.) — 1271 (t. f.) — 1733 (b. F.).

b) *Spectre* RAMAN *de l'acide tartrique en solution diluée* (*solution moléculaire*) *:*

527 (t. f.) — 596 (t. f.) — 680 (t. f.) — 755 (a. F.) — 836 (a. f.) — 887 (F.) — 941 (f.) — 992 (F.) — 1041 (t. f.) — 1095 (a. f.) — 1141 (a. F.) 1265 (b. l.) — 1626 (b. t. f.) — 1733 (b. F.).

Ces deux spectres sont en tous points comparables et coïncident avec les résultats de M. PEYCHES (3 et 4).

Nous pouvons en conclure qu'au cours de la dilution le pouvoir

rotatoire varie, tandis que le spectre RAMAN reste sensiblement constant, tout au moins pour cette partie du spectre.

c) *Spectre* RAMAN *de l'acide tartrique dans une solution aqueuse de chlorure de calcium :*

La plus grande variation du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique étant observé en solution dans le chlorure de calcium ; nous avons effectué un spectre RAMAN d'une solution aqueuse contenant 30 % d'acide tartrique et 50 % de chlorure de calcium. Celui-ci ne donnant pas de raies RAMAN nous n'avons pas à en tenir compte. La solution obtenue de pouvoirs rotatoires :

$$\alpha_J^{1dm} = -\ 4^o84$$

$$\alpha_V^{1dm} = -\ 5^o73$$

$$\alpha_I^{1dm} = -\ 12^o38$$

$$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 2{,}55$$ donne le spectre RAMAN suivant :

523 (t. f.) — 581 (t. f.) — 753 (b. F. l.) — 830 (a. F.) — 887 (b. F. l.) — 990 (F.) — 1082 (a. F.) — 1133 (m.) — bande de 1218 à 1286 — 1639 (b. t. f. l.) 1728 (b. T. F.).

Ce spectre présente les mêmes raies que le spectre d'une solution aqueuse d'acide tartrique. Pourtant c'est en solution dans le chlorure de calcium que la forme lévogyre est la plus importante. Ces mesures semblent confirmer l'hypothèse que la forme lévogyre a un très grand pouvoir rotatoire et qu'il doit s'en former très peu (quelques %).

L'effet RAMAN ne permet pas en effet de déceler des traces d'un corps dans un autre.

II. Effet Raman de l'acide malique en fonction de la concentration.

L'acide malique présente les mêmes anomalies que l'acide tartrique, il est dextrogyre en solution concentrée.

a) *Spectre* RAMAN *de l'acide malique en solution concentrée :*

Nous avons effectué une solution aqueuse saturée en acide malique. Les pouvoirs rotatoires et le spectre RAMAN de cette solution d'acide malique (environ 50 %) sont :

$$\alpha_J^{1dm} = +1^{o}88$$

$$\alpha_V^{1dm} = +2^{o}37$$

$$\alpha_I^{1dm} = +6^{o}18$$

$$\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 3,28.$$

335 (t. f.) — 391 (t. f.) — 522 (t. f.) — 583 (t. f.) — 752 (a. F.) — 790 (a. f.) — 833 (F.) — 897 (a. F.) — 953 (F.) — 1041 (b. f.) — 1111 (b. f.) — 1180 (t. f.) — 1233 (t. f.) — 1286 (t. f.) — 1348 (t. f.) — 1412 (b. F. l.) 1729 (b. F.).

b) *Spectre* Raman *de l'acide malique en solution diluée :*

335 (t. f.) — 390 (t. f.) — 520 (t. f.) — 583 (t. f.) — 750 (a. F.) — 790 (a. f.) — 833 (F.) — 896 (a. F.) — 951 (F.) — 1042 (b. f.) — 1108 (b. f.) — 1176 (t. f.) — 1233 (t. f.) — 1288 (t. f.) — 1343 (t. f.) — 1408 (b. F. l.) 1725 (b. F.).

L'acide malique est lévogyre en solution diluée.

En passant de la forme dextrogyre à la forme lévogyre au cours de la dilution, le spectre Raman de l'acide malique reste constant. Nous retrouvons donc le même résultat que pour l'acide tartrique. La forme dextrogyre de l'acide malique aurait un grand pouvoir rotatoire et il s'en formerait très peu. Cette hypothèse est en accord avec les résultats que nous avons obtenus.

III. Spectre Raman de l'acide alumino-tartrique.

Les spectres Raman de l'acide alumino-tartrique effectués en solution concentrée et en solution diluée nous donnent les mêmes raies. L'acide alumino-tartrique est cependant lévogyre en solution concentrée et dextrogyre en solution diluée.

IV. Spectre Raman des complexes tungsto-tartriques.

Le but proposé : comparer les spectres Raman des trois complexes tungsto-tartriques n'a pu être atteint. Le complexe $T''(WO_2)_2(OH)_2Na_2$ n'a pu en effet être préparé en partant de deux parties de tungstate de soude, une partie d'acide tartrique et en ajoutant l'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser la soude en excès. La solution obtenue est opalescente et ne se prête pas aux mesures Raman.

Au bout de quelque temps cette solution abandonne de l'acide tungstique. Malgré cet échec nous donnerons les spectres RAMAN des deux autres complexes :

a) *Spectre* RAMAN *de* $T''WO_2Na_2$: le complexe $T''WO_2Na_2$ est obtenu en mélangeant par parties égales l'acide tartrique et le tungstate de sodium. Nous avons ajouté l'eau nécessaire pour obtenir une solution moléculaire :

367 (t. f.) — 547 (t. f.) — 590 (t. f.) — 826 (t. f.) — 892 (b. f.) — 947 (T. F. l.) — 1011 (t. f.) — 1085 (t. f.) — 1154 (b. f.) — 1238 (t. f.) — 1282 (b. t. f.) — 1398 (b. t. f.) — 1644 (b. t. f.).

b) *Spectre* RAMAN *de* $T'_2WO_2Na_4$: le complexe $T'_2WO_2Na_4$ est obtenu, en solution moléculaire, en partant d'une partie de tungstate de soude et de deux parties d'acide tartrique et en ajoutant la soude nécessaire.

371 (b. t. f.) — 547 (b. t. f.) — 821 (t. f.) — 886 (b. F.) — 947 (T. F. l.) 1007 (t. f.) — 1083 (t. f.) — 1146 (b. fl.) — 1236 (t. f.) — 1292 (b. l.) 1393 (b. l.) — 1660 (b. fl.).

Ces deux spectres ne présentent que très peu de divergences, de l'ordre des erreurs que l'on peut faire en pointant des raies souvent floues. Le spectre RAMAN de $T''WO_2Na_2$ est comparable à celui obtenu par Mlle THEODORESCO (6).

Les spectres RAMAN de $T''MoO_2Na_2$ et $T'_2MoO_2Na_4$ effectués par Mlle THEODORESCO (7) mettent en évidence l'analogie entre le tungstène et le molybdène.

Le travail sur l'effet RAMAN a été effectué au laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous sommes heureux de remercier bien vivement M. J. WIEMANN chargé de cours, qui a bien voulu nous mettre au courant de la technique de l'effet RAMAN et nous prodiguer ses conseils au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE SUR L'EFFET RAMAN DES TARTRATES

1. BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, **53**, 1933, p. 469.
2. KOHLRAUSCH, *Der Smekal Raman Effekt*, J. Springer, Berlin, 1931.
3. I. PEYCHES, *C. R.*, **199**, 1934, p. 1121.
4. I. PEYCHES, *Bull. Soc. Chim.* (5), **2**, 1935, p. 2195 ; — *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1936, p. 102.
5. Melle THEODORESCO, *C. R.*, **202**, 1936, p. 1676.
6. Melle THEODORESCO, *C. R.*, **203**, 1936, p. 668.
7. Melle THEODORESCO, *C. R.*, **204**, 1937, p. 1649.
8. H. VOLKRINGER, *Bull. Soc. Chim.*, **53**, 1933, p. 445.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le but de cette étude est de déterminer la composition des complexes organo-métalliques de l'acide tartrique et de l'acide malique.

Nous avons utilisé deux méthodes polarimétriques : méthode de neutralisation et méthode des variations continues de Job et une méthode électrométrique qui nous a permis de confirmer les résultats polarimétriques et d'établir le pH de stabilité de certains complexes. Nous avons mis en évidence l'existence, en solution, de nombreux complexes définis que donnent l'acide tartrique et l'acide malique avec les métaux suivants : glucinium, zinc, cadmium, plomb, cuivre, fer^{II}, nickel, cobalt, manganèse^{II}, bore, aluminium, fer^{III}, chrome, manganèse^{III}, antimoine, bismuth, arsenic, molybdène, tungstène, uranium. De plus, nous avons isolé : le complexe nickelo-malique MNi et montré l'existence de son sel monoalcalin dextrogyre M'NiNa ; l'acide dialuminodimalique $M'_2Al_2(OH)_2H_2$ et son sel alcalin $M'_2Al_2(OH)_2Na_2$; le complexe dextrogyre borotartrique $T''BONa_3$; le complexe lévogyre trisodé bismutho-tartrique $T''BiONa_3$.

Cette étude nous a permis de préciser les conditions de l'existence en solution, de complexes déjà connus, de comparer les complexes métallo-tartriques et métallo-maliques.

Dans le groupe des métaux de la famille du magnésium et plomb divalent nous avons fait ressortir les analogies des complexes zinco-tartriques, cadmio-tartriques et plombo-tartriques. Les complexes acides TZn, TCd, TPb se présentent sous deux formes : l'une amorphe, l'autre cristallisée, ils se rapprochent ainsi des complexes acides nickelo-tartriques et cobalto-tartriques : TNi, TCo. La neutralisation par la soude de ces complexes met en évidence les complexes sodés T'ZnNa, T'CdNa, T'PbNa et les complexes di et trisodés : T'_2CdNa_4, $T'_2Pb_2ONa_4$ (dextrogyre) T''_2CdNa_6 (instable), $T''_2Pb_2ONa_6$ (très lévogyre). Signalons que les complexes : T'PbNa,

$T'PbNH_4$ sont lévogyres alors que les sels correspondants de cadmium sont dextrogyres.

Le cuivre présente deux classes de complexes tartriques : ceux dans lesquels le cuivre et l'acide sont en proportions équimoléculaires : TCu, T'CuNa, $T''CuNa_2$ dextrogyres et ceux dans lesquels il y a deux atomes de cuivre pour une molécule d'acide : $T''Cu_2$, $T'Cu_2ONa$, $T''Cu_2ONa_2$ lévogyres. Ce dernier complexe disodé étant très instable, par contre, le complexe $T''Cu_2O(NH_4)_2$ (dextrogyre) a été mis en évidence. Ces complexes ayant déjà été signalés, nous nous sommes attachés à étudier la composition de la liqueur de Fehling. Nous avons établi par une étude systématique du système : Sel de Seignette, sulfate de cuivre, soude, que la liqueur de Fehling pouvait être considérée comme une suspension colloïdale d'hydroxyde de cuivre dans le complexe T''CuKNa et l'excès de Sel de Seignette. Nous avons montré que l'excès de sel de Seignette et de soude étaient nécessaires pour stabiliser l'hydroxyde de cuivre colloïdal. Nous avons fait ressortir que les complexes $T''CuNa_2$, T''CuKNa, $T''CuK_2$ étaient dextrogyres en solutions concentrées et lévogyres en solutions diluées ce qui permet d'expliquer les anomalies constatées par certains auteurs. Nous avons montré qu'avec l'ammoniaque on obtenait le complexe $T''Cu(NH_4)_2$ bien moins dextrogyre que les sels correspondants de soude et de potasse et qui reste dextrogyre quelque soit la dilution. Avec l'acide malique par suite du groupement CH_2 le complexe le plus saturé en cuivre que l'on puisse obtenir ne peut être que M'_2Cu_3 ainsi nous n'obtenons plus de complexes basiques contenant 2 atomes de cuivre pour une molécule d'acide. Les complexes mono-alcalins cupro-maliques M'CuNa, $M'CuNH_4$ dérivant de l'acide cupro-malique : MCu sont les seuls obtenus. Avec l'ammoniaque, il existe un complexe ammonié : $MCu(NH_3)_4$ analogue au complexe $TCu(NH_3)_4$.

L'étude polarimétrique et électrométrique effectuée avec le glucinium met en évidence les complexes acides $T'Gl_2(OH)$ et $M'Gl_2(OH)_2$. Il existe de plus pour l'acide tartrique un complexe saturé $T''Gl_3(OH)_2$ envisagé sous cette forme par Rosenheim ou à l'état de complexe basique $T''Gl_2$, GlO. Les complexes alcalins $T''Gl_2(OH)Na$ et $M'Gl_2(OH)_2Na$ ont un pH de stabilité voisin de 8. Ils se forment en solution par action de la soude sur des solutions d'un sel de glucinium et d'acide tartrique ou malique. Avec l'ammoniaque base plus faible le pH de démolition des complexes est plus difficile à atteindre et les maxima polarimétriques se rapprochent beaucoup

plus des maxima théroiques ; on obtient également les complexes $T''Gl_2(OH)NH_4$ et $M'Gl_2(OH)_2NH_4$. Les complexes glucino-maliques et glucino-tartriques se rapprochent ainsi des complexes dicuprotartriques.

Dans le groupe des métaux de la famille du fer divalent, nous avons montré que le fer avait une place à part. Il ne donne pas de complexes basiques $T''Ni_2$, $T''Co_2$, $T''Mn_2$ isolés par une méthode chimique, la polarimétrie ne les mettant pas en évidence. Les métaux de ce groupe donnent tous des complexes monoalcalins T'FeNa, M'FeNa, T'NiNa, M'NiNa, T'CoNa, M'CoNa, T'MnNa. Signalons les anomalies observées avec les complexes nickelo-maliques et cobalto-maliques. Alors que le complexe nickelo-malique MNi est lévogyre, le complexe cobalto-malique correspondant MCo est dextrogyre, tandis que, le complexe monoalcalin M'NiNa est dextrogyre, le complexe M'CoNa est lévogyre. Le fer se différencie également du nickel, cobalt et manganèse en ne donnant pas de complexes dialcalins. Nous avons montré que les complexes $T''NiNa_2$, $T''CoNa_2$ étaient stables en milieu alcalin. La non précipitation d'un sel de nickel ou de cobalt par la soude en présence d'acide tartrique est due à la formation de complexes disodés. Au contraire, avec l'acide malique les dérivés disodés ne peuvent se former par suite de l'existence du groupement CH_2.

Les complexes boro-tartriques sont à part parmi ceux des métaux trivalents. Il existe un acide boro-tartrique BT_2H que l'on peut écrire $BT''H, TH_2$. Le complexe de Lowry est le sel monoalcalin : $BT''M, TH_2$ qui cristallise sous cette forme et qui en solution se décompose en : $BT''M + TH_2$. Le maximum de pouvoir rotatoire est obtenu pour $BT''M + TM_2$. Nous avons isolé un boro-tartrate trisodé cristallisé $BOT''Na_3$. Ce complexe est dextrogyre, ses solutions aqueuses sont stables jusqu'à la concentration $\frac{M}{4}$ ($[\alpha]_V = + 12^o$; $\rho = 1,40$) en diluant il y a hydrolyse avec augmentation du pouvoir rotatoire et de dispersion rotatoire. Ce complexe est analogue au sel cristallisé $BOT''Na(NH_2)_2$ isolé par : M. Yeu-Ki-Heng. Tous ces complexes sont dextrogyres. M. Darmois a mis en évidence un complexe lévogyre vraisemblablement $B_2O_3T''Na_4$ stable en solution alcaline. M. Darmois a signalé les complexes lévogyres boro-trimaliques et les complexes dextrogyres tétraboro-maliques. D'une

façon générale les complexes boro-tartriques ou boro-maliques formés dans le rapport $\frac{\text{Bore}}{\text{acide}} \leqslant 1$ ont le même pouvoir rotatoire que l'acide. Dans le cas contraire pour le rapport $\frac{\text{Bore}}{\text{acide}} > 1$ les complexes ont un pouvoir rotatoire de signe contraire à celui de l'acide.

Pour les métaux trivalents, aluminium, fer, chrome, manganèse, nous avons montré que le fer occupait une place particulière. (Le fer divalent présente cette même particularité). Pour le fer il n'existe pas de complexe dialcalin analogue à : $T''Al(OH)Na_2$; $T''Cr(OH)Na_2$; $T''Mn(OH)Na_2$ seul le complexe mono-alcalin : $T'Fe(OH)Na$ a été mis en évidence. Par contre, signalons le composé : T_3FeNa_3 qui n'existe pas avec les autres métaux. Il existe, de plus, les complexes hexa-alcalins T'_3AlNa_6 ; T'_3FeNa_6 ; T'_3CrNa_6. Nous avons isolé l'acide dialumino-dimalique $M'_2Al_2(OH)_2H_2$ analogue à l'acide alumino tartrique et un complexe disodé : $M'_2Al_2(OH)_2Na_2$. Nous avons montré que le maximum de pouvoir rotatoire était obtenu pour :
$M'Al(OH)H + M'Al(OH)Na$.

Parmi les métaux métalloïdes trivalents l'antimoine et le bismuth présentent une analogie parfaite ; tout en se rapprochant des deux autres métaux, l'arsenic présente d'importantes différences. Ils donnent un complexe acide : $T'Sb(OH)H$; $T'Bi(OH)H$; $T'As(OH)H$ (instable pour l'arsenic). Ils donnent tous trois un émétique : $T'Sb(OH)Na$; $T'Bi(OH)Na$; $T'As(OH)Na$.

Mais les émétiques d'antimoine et d'arsenic sont dextrogyres alors que l'émétique de bismuth est lévogyre. Nous avons mis en évidence les complexes dialcalins dextrogyres : $T''Sb(OH)Na_2$; $T''Bi(OH)Na_2$; $T''As(OH)Na_2$. C'est le complexe bismutho-tartrique dialcalin qui est décelé le plus nettement par la polarimétrie. L'antimoine et le bismuth donnent de plus, des complexes trialcalins lévogyres $T''SbONa_3$, $T''BiONa_3$. Ces complexes sont stables en milieu alcalin. Nous avons montré qu'avec l'ammoniaque ils n'existaient pas, le pH de stabilité de ces complexes ne pouvant être atteint avec une base faible. Le dérivé trialcalin n'existe pas avec l'arsenic, celui-ci ayant un caractère métalloïdique plus marqué. Nous avons montré que l'hydroxyde d'antimoine et celui de bismuth étaient solubles dans les complexes lévogyres $T''SbONa_3$; $T''BiONa_3$.

De plus l'hydroxyde de bismuth est soluble dans le complexe $T''Bi(OH)Na_2$. Ce fait permet d'expliquer les différences considérables de pourcentage de bismuth obtenus selon le mode de préparation de ce complexe. Avec l'acide malique le complexe $M'Sb(OH)Na$ a été mis en évidence polarimétriquement, mais il n'est stable qu'en présence d'un excès de malate de sodium et cristallise d'une manière très complexe.

Parmi les complexes des métaux métalloïdes hexavalents, le molybdène et le tungstène ont une analogie parfaite, tandis que l'uranium se comporte différemment. Nous avons montré en nous basant sur le pouvoir rotatoire, la dispersion rotatoire et le pH, que les complexes molybdo-tartriques et tungsto-tartriques $T''MoO_2Na_2$; $T''WO_2Na_2$ étaient les seuls complexes alcalins obtenus. Les deux autres complexes mis en évidence par les courbes des variations continues de Job peuvent s'expliquer par un excès de tartrate neutre de sodium, d'acide molybdique ou tungstique : $T''MoO_2Na_2$, TNa_2 ; $T''WO_2Na_2$, TNa_2 ; $T''MoO_2Na_2$, MoO_4H_2 ; $T''WO_2Na_2$, WO_4H_2.

Quant aux complexes molybdo-maliques et tungsto-maliques : les complexes $M'_2MoO_2Na_2$; $M'_2MoO_2Na_4$; $M'_2WO_2Na_2$ sont lévogyres.

Les complexes dextrogyres, comme pour le bore, sont obtenus avec un excès de molybdène ou de tungstène par rapport à l'acide : $M'MoO_2(OH)Na_2$, MoO_4H_2 ; $M'WO_2(OH)Na_2$, WO_4H_2. Il n'existe pas de complexes molybdo-maliques et tungsto-maliques dans lesquels l'acide et le métal soient en proportions équimoléculaires. Ce fait les différencie nettement des complexes molybdo-tartriques et tungsto-tartriques. Au contraire, les complexes uranyle-tartriques et uranyle-maliques contiennent l'acide et le radical uranyle en proportions équimoléculaires. Les deux complexes acides : TUO_2 et MUO_2 donnent des complexes monoalcalins : $T'UO_2Na$; $M'UO_2Na$ ainsi que des complexes dialcalins : $T''UO_2Na_2$; $M'UO_2(OH)Na_2$. Ces derniers présentent un pH de stabilité et sont bien plus stables sous la forme ammoniacale. Remarquons que le complexe $M'UO_2(OH)\ (NH_4)_2$ est le seul complexe dialcalin mis en évidence avec l'acide malique. Tous les autres métaux ne donnent que des complexes mono-alcalins.

Nous avons étudié par effet RAMAN la dilution de l'acide tartrique et de l'acide malique. Les spectres obtenus en solution concentrée et en solution diluée sont identiques. Ces résultats confirment l'hypothèse de deux formes actives dont l'une de grand pouvoir rotatoire n'existerait en solution que dans une faible proportion.

Le sujet de ce travail m'a été proposé par M. le Recteur H. PARISELLE. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma sincère gratitude pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et sa constante bienveillance.

Ce travail a été effectué à l'Institut Pasteur de Lille. Je remercie bien vivement M. le Docteur L. MARMIER, Directeur de l'Institut Pasteur, qui a mis à ma disposition les moyens matériels et m'a encouragé au cours de mes recherches. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Étude polarimétrique : *a*) Méthode de neutralisation. 9
b) Méthode des variations continues de Job. 10
Étude électrométrique 12

PREMIÈRE PARTIE : **MÉTAUX DIVALENTS**

Chapitre Premier. — **Famille du magnésium et plomb divalent.**

I : Complexes glucino-tartriques 15
I*bis* : Complexes glucino-maliques. 26
II : Complexes zinco-tartriques 30
III : Complexes cadmio-tartriques 32
IV : Complexes plombo-tartriques 34
V : Complexes cupro-tartriques 35
V*bis* : Complexes cupro-maliques 55

Chapitre Deuxième. — **Famille du fer divalent.**

I : Complexes ferro-tartriques 66
I*bis* : Complexes ferro-maliques. 69
II : Complexes nickelo-tartriques 70
II*bis* : Complexes nickelo-maliques. 77
III : Complexes cobalto-tartriques 82
III*bis* : Complexes cobalto-maliques. 86
IV : Complexes mangano-tartriques 90

DEUXIÈME PARTIE : **MÉTAUX TRIVALENTS**

Chapitre Premier. — **Famille de l'aluminium.**

I : Complexes boro-tartriques. 95
I*bis* : Complexes boro-maliques. 104
II : Complexes alumino-tartriques. 105
II*bis* : Complexes alumino-maliques 122
III : Complexes ferri-tartriques 130
III*bis* : Complexes ferri-maliques 140
IV : Complexes chromi-tartriques 142
V : Complexes mangani-tartriques. 144

CHAPITRE DEUXIÈME. — **Métaux métalloïdes.**

I : Complexes antimonio-tartriques 147
I*bis* : Complexes antimonio-maliques 153
II : Complexes bismutho-tartriques 157
II*bis* : Complexes bismutho-maliques. 168
III : Complexes arsenio-tartriques 169
III*bis* : Complexes arsenio-maliques. 174

TROISIÈME PARTIE :

MÉTAUX MÉTALLOIDES HEXAVALENTS

I : Complexes molybdo-tartriques. 176
I*bis* : Complexes molybdo-maliques 183
II : Complexes tungsto-tartriques 186
II*bis* : Complexes tungsto-maliques. 191
III : Complexes uranyle-tartriques 196
III*bis* : Complexes uranyle-maliques. 203

QUATRIÈME PARTIE : **ÉTUDE PAR EFFET RAMAN DE LA VARIATION DU POUVOIR ROTATOIRE AU COURS DE LA DILUTION**

I : Acide tartrique 211
II : Acide malique. 212
III : Acide alumino-tartrique 213
IV : Complexes tungsto-tartriques 213

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 215

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les couches monomoléculaires à la surface des liquides.

Vu et approuvé
Lille, le 21 janvier 1938,
Le Doyen de la Faculté
des Sciences
A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer,
Lille, le 26 janvier 1938,
Le Recteur de l'Académie
de Lille
G. HARDY.

Paris-Lille. — Imprimerie A. Taffin-Lefort. — 25-2-38.