

50376
1971
40

50.376
1971
40

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

Régis PELLERIAUX

Maître ès Sciences
Assistant à l'E.N.S.C.L.



L'ACIDE CYANURIQUE: ACIDITES, DERIVES SODIQUES ET CUIVRIQUES

Soutenue le 22 Juin 1971, devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT	Président
P. DEVRAINNE	Examineurs
J. NICOLE	
G. NOWOGROCKI	Membre invité



030 040803 5

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H.LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT; Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, HEIM de BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE de FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

M. René DEFRETIN, Professeur de Biologie Animale, Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent-	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de préparation aux affaires
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. DURCHON Maurice	Biologie animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut agricole
M. GLACET Charles	Chimie organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie minérale appliquée, Directeur de l'E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie animale
M. DELHAYE Michel	Chimie physique et minérale 1er cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences économiques et sociales
M. SAVARD Jean	Chimie générale
M. SCHALLER François	Biologie animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. LOMBART Jacques	Sciences économiques et sociales
M ^{le} MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie minérale appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (ET CHARGES DE FONCTIONS)

M. ADAM Michel	Sciences économiques et sociales
M. ANDRE Charles	Sciences économiques et sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie animale
M. BONNEMAN Jean-Louis	Biologie animale
M. BONNOT Ernest	Biologie animale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et aménagement spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Calcul numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences appliquées
M. ESCAING Bertrand	Physique
M ^{me} EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et aménagement spatial
M. GOBLOT Rémy	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences économiques et sociales

M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GRANELLE	Sciences économiques et sociales
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences appliquées
M ^{lle} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie générale
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVIGNE Pierre	Sciences économiques et sociales
M ^{lle} LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et aménagement spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et aménagement spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. MAES Serge	Physique
M ^{me} MAILLET Monique	Sciences économiques et sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences économiques et sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences économiques et sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
M ^{me} RENVERSEZ Françoise	Sciences économiques et sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences économiques et sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et aménagement spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie minérale appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences économiques et sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences appliquées
M. VILLETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M ^{me} ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MA MERE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous remercions notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir fait l'honneur de présider notre Jury. Avec notre profonde gratitude, nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur J. NICOLE nous a sans cesse aidé dans notre travail par ses conseils et ses encouragements. Nous lui présentons nos remerciements et le prions de bien vouloir accepter l'expression de toute notre reconnaissance.

Monsieur le Professeur P. DEVRAINNE nous a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Nous l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

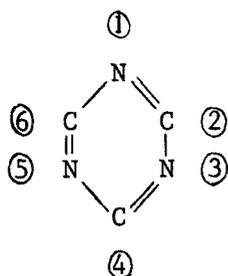
Nous sommes reconnaissant à Monsieur G. NOWOGROCKI, Chargé d'Enseignement à la Faculté des Sciences d'Amiens, d'avoir accepté de faire partie de notre Jury. Nous lui présentons toute notre gratitude.

Madame LEMAN, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec une réelle diligence et beaucoup de minutie. Qu'ils en soient remerciés.

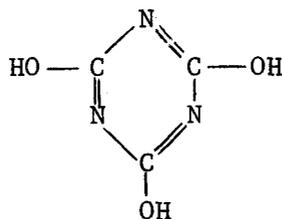
Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

L'acide cyanurique, ou 2, 4, 6 - trihydroxy - s - triazine, était connu de SCHEELE (1) depuis 1776 sous le nom d'acide pyro-urique, qui rendait compte de sa préparation.

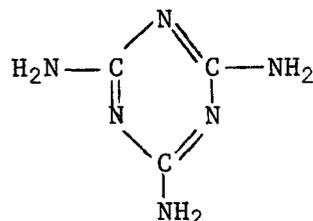
Il possède le noyau s - triazinique, caractéristique de nombreux composés, tels que la mélamine. C'est à la fois un produit de départ en synthèse organique et un produit fini obtenu lors des dégradations légères. Il existe par ailleurs des produits isomères des cyanurates: les isocyanurates.



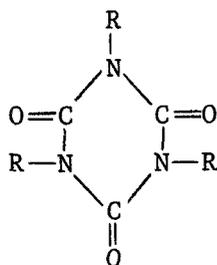
noyau s-triazinique



acide cyanurique



mélamine



isocyanurate

Les dérivés s - triaziniques ne peuvent être comparés aux benzéniques: leur noyau possède une énergie de résonance élevée (82,5 Kcal/mole contre 39 pour le benzène), due à l'accroissement du nombre d'électrons provenant du remplacement du carbone par l'azote; de plus, ces composés diffèrent chimiquement.

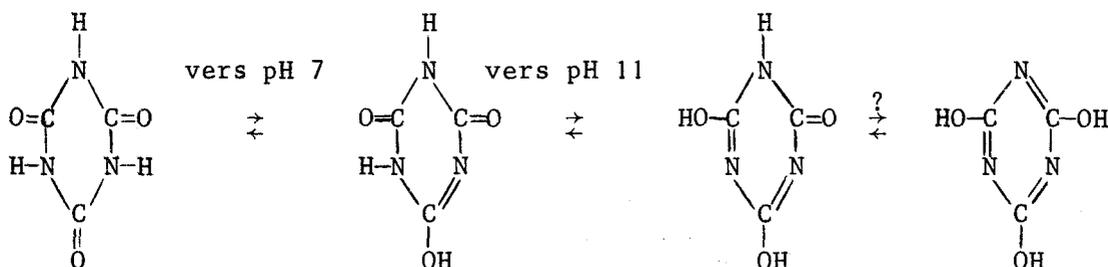
La première analyse de l'acide cyanurique et de son dihydrate fut réalisée par LIEBIG et WOHLER (2), mais la formule définitive fut donnée en 1875 par DRECHSEL (3). L'acide cyanurique cristallise avec deux molécules d'eau en prismes monocliniques incolores. L'acide anhydre, qui forme des cristaux octaédriques, se décompose en acide cyanique au-dessus de 360°C. Il est peu soluble dans l'eau froide, 0,125% environ (4), davantage à chaud, 4%, et très peu dans l'alcool.

Le dosage de l'acide cyanurique est réalisable par la soude 0,1N, l'indicateur étant la phénol phtaléine. Des sels sont obtenus pour deux des groupements hydroxyles en excès de bases fortes. Le troisième groupement réagit au-dessus de 100°C.

Les propriétés physiques de l'acide cyanurique ont fait l'objet d'études diverses. Sa densité est assez mal connue: elle est maximale vers 20°C. Sa chaleur de combustion est 220 Kcal/mole. La chaleur de neutralisation par l'ammoniaque est pour les acidités successives: 4,9; 1,6 et 1,0, soit au total 7,5 Kcal/mole (5). Le taux de dissociation et la conductivité sont donnés pour différentes dilutions (6).

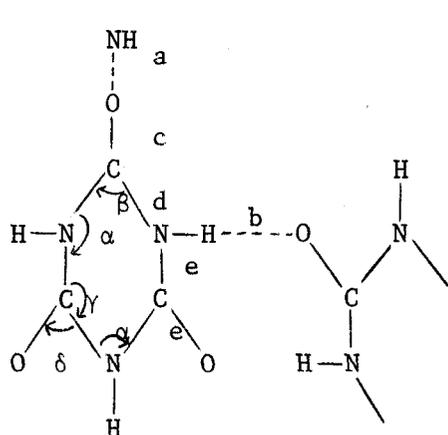
Les spectres infra-rouges ont été publiés (7): nous notons une absorption de l'acide cyanurique pour les nombres d'onde 700, 1000 et 1739 cm^{-1} , ce dernier étant caractéristique des groupes carbonyles.

L'acide cyanurique existe sous deux formes limites tautomères, ainsi que deux formes limites cétone-énol (8):



Des études de spectrophotométrie ultra-violette (9) ont montré récemment que la forme tricétone existe à $\text{pH} < 6$. Entre $\text{pH} 7,5$ et $\text{pH} 10,5$, la forme dicétone prédomine tandis que la structure monocétone est observée pour $\text{pH} > 11,5$. L'existence de la forme totalement ionisée n'est pas confirmée dans la bibliographie, les travaux étant limités à l'utilisation d'une soude 4N.

L'étude cristalline de l'acide cyanurique a été réalisée par HUGUES (10) et WIEBENGA (11); la structure suivante est obtenue:



$a = 2,83 \text{ \AA}$	$\alpha = 125^\circ$
$b = 2,88 \text{ \AA}$	$\beta = 116^\circ$
$c = 1,215 \text{ \AA}$	$\gamma = 114,5^\circ$
$d = 1,345 \text{ \AA}$	$\delta = 122^\circ$
$e = 1,365 \text{ \AA}$	

Les sels de l'acide cyanurique ont fait l'objet de nombreuses recherches, mais les résultats sont souvent discordants, avec le cuivre notamment. Le sel trisodique de l'acide cyanurique est caractérisé par son insolubilité. D'autre part, la détermination de l'acide cyanurique sous forme de précipité améthyste de cyanurate cuivrique à 2 NH_3 conduit à des erreurs, les esters donnant les mêmes réactions.

Plusieurs études montrent qu'un composé lié par l'oxygène donne, lors d'une réaction, un composé également lié par l'oxygène, lequel peut se transformer en un dérivé lié par l'azote à température ambiante ou lors d'un chauffage.

L'acide cyanurique est un triacide faible; un excès de soude donne le sel disodique et à l'ébullition, on obtient le sel trisodique. L'argent donne à froid des sels biargentiques: l'acide cyanurique peut donc fonctionner en diacide à froid et en triacide à chaud. Certains cyanurates, lorsqu'ils sont chauffés, se détrimérisent en cyanates: c'est le cas pour le baryum (13).

Le système cuivre - acide cyanurique - ammoniac a retenu l'attention de plusieurs auteurs; il semble cependant que le but uniquement recherché ait été la préparation de composés caractéristiques de l'acide cyanurique. Parmi ceux - ci, il faut retenir:

- Le cyanurate d'ammonium $\text{NH}_4^+\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-$, H_2O , assez soluble dans l'eau, se décomposant à 130°C en acide cyanurique et ammoniac (1), (5).
- Le cyanurate diammonique $(\text{NH}_4^+)_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3^-$, très douteux (5)
- Le cyanurate de cuivre anhydre $\text{Cu}^{2+}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-)_2$, peu étudié (14)

- Les cyanurates $\text{Cu}^{2+}\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3^{2-}$, dihydraté provenant de l'action du cyanurate de magnésium sur une solution de cuivre (15), et trihydraté, peu connu (14).

- Enfin, les cyanurates de cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-)_2$ avec 2, 3 ou 4 molécules d'ammoniac (2), (3), (14), (16): le composé à 4 NH_3 se détruit instantanément pour donner le composé à 3 NH_3 ; le composé à 2 NH_3 , signalé plus haut, se présente sous formes de cristaux roses ou violets, insolubles dans l'eau froide et solubles dans l'ammoniaque.

Compte tenu des résultats antérieurs discordants, nos recherches portent:

- d'une part, sur la détermination précise des constantes d'acidité de l'acide cyanurique, par pH métrie pour la première, et spectrophotométrie ultraviolette pour toutes les trois.

- d'autre part, sur les composés obtenus par interaction de solutions de cyanurate d'ammonium et de cuivre, par addition d'ammoniaque à des mélanges acide cyanurique - cuivre dans des rapports variables, et par interaction du cyanurate d'ammonium avec l'hydroxyde de cuivre et cupriammine.

Les réactions sont suivies par pH métrie et éventuellement par conductimétrie. L'analyse chimique permet de faire le bilan des différents composants, tant en solution que dans le précipité. Les études thermogravimétriques et de spectrophotométrie infra-rouge contribuent à l'établissement des formules développées des différents composés isolés.

Ce mémoire comprend 7 parties:

I - Technique opératoire et méthodes analytiques

II - Détermination des constantes d'acidité de l'acide cyanurique.

Etude de quelques sels.

III - Interaction des solutions de cyanurate d'ammonium avec les solutions de nitrate de cuivre.

IV - Addition de solutions d'ammoniaque à des mélanges acide cyanurique-nitrate de cuivre dans différents rapports.

V - Interaction des solutions de cyanurate d'ammonium avec l'hydroxyde de cuivre et le nitrate de cupriammine.

VI - Etude des composés obtenus

VII - Résumé et conclusions

CHAPITRE I

TECHNIQUE OPERATOIRE ET METHODES ANALYTIQUES

TECHNIQUE OPERATOIRE

La neutralisation de l'acide cyanurique par la soude est suivie par pH métrie dans un vase de titration Metrohm dont le couvercle muni de 5 ouvertures rodées permet l'introduction des électrodes de pH métrie, d'un barboteur à azote, d'une burette et d'un thermomètre. Ce vase est thermostaté à température constante par circulation d'eau.

Les mesures de pH s'effectuent avec un pH mètre - potentiomètre Tacussel TS 70 N donnant une précision de 0,01 unité pH, et un jeu d'électrodes verre - calomel.

Les résistances se mesurent avec un conductimètre de précision WBR; un amplificateur logarithmique TAV permet d'atteindre une précision de 0,2% pour un domaine de mesure allant de 1 à $10^6 \Omega$.

Les courbes de spectrophotométrie U.V. sont obtenues sur un spectrophotomètre Graphi-spectral Jouan, équipé d'une thermorégulation des cuves de mesure en quartz par circulation d'eau, et d'un enregistreur. L'appareil est utilisable de 200 à 1100 nm, avec une précision de 0,2%, la longueur d'onde étant distribuée suivant une échelle logarithmique.

Les études de spectrophotométrie infra-rouge sont réalisées sur un spectrophotomètre Beckman IR 8 disposant d'une zone de balayage $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Les précipités à étudier sont mélangés à une grande quantité de KBr et le tout est transformé en une pastille à l'aide d'une presse avant d'être placé sur le faisceau de l'appareil.

Les composés obtenus dans notre étude sont analysés thermogravimétriquement sur une thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique, de précision moyenne 0,5%; le précipité est placé en couche fine dans un creuset cylindrique en platine; un courant d'oxygène est envoyé durant toute la manipulation, tandis que la température s'élève lentement ($60^\circ/\text{heure}$).

Les spectres de rayons X ont été utilisés dans notre étude comme moyen d'identification rapide des composés obtenus. Le pinceau de rayons X est issu d'un tube scellé à anticathode de cuivre de 750 Watts monté sur un générateur

Siemens du type Kristalloflex IV; la radiation utilisée est la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $1,5418 \text{ \AA}$. Nous employons une chambre à focalisation Nonius chargée d'un film Rayons X Ilford. Une fraction de l'échantillon est réduite en poudre microcristalline par broyage avec un mortier d'agate et placée sur une plaquette support entre deux bandes de ruban adhésif. Cette méthode permet de faire quatre clichés à la fois; de plus, la focalisation diminue le temps de pose, et d'autre part, le rayonnement est filtré par un monochromateur à lame de quartz courbe ce dernier avantage entraîne la suppression de la majeure partie du fond continu et permet de voir des raies pour des angles θ faibles. Cette méthode, quoique relativement imprécise, est satisfaisante pour la caractérisation de nos composés.

Les différentes réactions étudiées donnant lieu à des équilibres assez lents, il n'est pas possible de suivre leur évolution de façon continue. Nous avons, en conséquence, opéré en fioles de 100 ml, agitées au moins 48 heures jusqu'à l'équilibre. Les précipités sont recueillis sur des verres frittés, lavés, séchés à l'étuve puis en dessiccateur, et enfin pesés. Les filtrats sont directement analysés. Les valeurs du pH ont pu être notées dans les fioles au moyen d'une électrode combinée verre - calomel.

METHODES ANALYTIQUES

L'acide cyanurique seul peut être dosé par pH métrie. En présence d'autres composés, la technique utilisée est la gravimétrie: nous avons d'ailleurs employé presque exclusivement cette méthode. L'acide cyanurique réagit sur la mélamine en donnant un précipité blanc, cette réaction étant quantitative à pH 3 - 4 (17). Le cyanurate de mélamine obtenu a pour formule $C_3N_3(OH)_3C_3N_3(NH_2)_3$, de poids moléculaire 255,2g; il est séché à température inférieure à 110°C afin d'éviter sa destruction. L'opération consiste donc à déterminer l'augmentation de poids du verre fritté après séchage et à en déduire le nombre de molécules d'acide cyanurique présentes. La mise en solution de l'acide cyanurique des précipités est réalisée par attaque au moyen de l'acide nitrique; cette opération libère également une solution de nitrate de cuivre.

Les ions cyanurates sont également dosés par échange d'ions quand les méthodes précédentes sont inapplicables: le passage de la solution sur une résine Amberlite IRA 400 sous forme Cl^- , permet la fixation des ions cyanurates et leur remplacement par les ions chlorures. Les éluions s'effectuent par l'eau. La quantité de Cl^- est proportionnelle à la charge portée par les ions cyanurates. Le dosage des ions chlorures est alors réalisé par potentiométrie avec électrode indicatrice d'argent, une solution de nitrate d'argent de titre connu étant ajoutée à la solution contenant les ions Cl^- .

Pour doser le cuivre, nous utilisons la propriété présentée par les ions Cu^{2+} d'oxyder les iodures avec formation d'iodure cuivreux peu soluble (18):



L'iode formée est dosée par le thiosulfate de sodium. Pour cela, nous opérons à pH 3,7 en tamponnant par le bifluorure d'ammonium. La fin de la réaction est rendue plus nette grâce à l'emploi de thiodène, mais l'iodure cuivreux adsorbe I_3^- , ce qui rend le virage peu net; il est remédié à cet inconvénient en ajoutant avant la fin un peu de thiocyanate d'ammonium: SCN^- est adsorbé à la place de I_3^- et le virage est alors très net. 1 ml d'hyposulfite 10^{-2} N correspond à 0,636 mg de cuivre.

Les solutions d'ammoniaque sont dosées par acidimétrie en présence de rouge de méthyle. Pour les ions ammonium, la présence du noyau cyanurique oblige à modifier la méthode de Kjeldahl en remplaçant la soude par de la magnésie. La précision de ce dosage est environ 2%.

Les nitrates sont réduits en milieu acide sulfurique concentré à l'état de N_2O_3 par le sulfate ferreux



Quand tout l'acide nitrique est dosé, FeSO_4 réduit N_2O_3 en un complexe de coloration brun foncé, qui caractérise la fin de la réaction.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE L'ACIDE CYANURIQUE

ETUDE DE QUELQUES SELS

L'acide cyanurique est un triacide faible dont les trois constantes thermodynamiques peuvent être représentées par les relations suivantes:

$$k_1 = \frac{(C_3H_2N_3O_3^-)(H^+)}{(C_3H_3N_3O_3)} \quad k_2 = \frac{(C_3HN_3O_3^{2-})(H^+)}{(C_3H_2N_3O_3^-)} \quad k_3 = \frac{(C_3N_3O_3^{3-})(H^+)}{(C_3HN_3O_3^{2-})}$$

les termes entre parenthèses désignant les activités des différentes espèces.

Ces constantes ont fait l'objet de plusieurs études dont les résultats ne sont pas toujours concordants. Nous retenons ici pour pk_1 la valeur 7, récemment donnée par BRADY et SANCIER (19), et pour pk_2 la valeur 10,6, issue des travaux de HIRT et SCHMITT (20). La détermination de pk_3 , assez difficile, fournit des résultats allant de 13 à 15.

La grande diversité de ces résultats nous amène à entreprendre une nouvelle étude de ces constantes d'acidité. Nous déterminons la première constante à partir d'une méthode classique, la pH métrie. Cette méthode étant assez imprécise pour les pH élevés, nous choisissons la spectrophotométrie ultraviolette pour les deux autres, et vérifions, en outre, les résultats trouvés pour la première constante.

Nous préparons ensuite les sels de sodium et d'ammonium de l'acide cyanurique, dont nous effectuons une brève étude.

Ce chapitre comporte les parties suivantes:

A - Etude pH métrique de la première constante d'acidité de l'acide cyanurique.

B - Etude spectrophotométrique des constantes d'acidité de l'acide cyanurique

C - Etude de quelques sels de l'acide cyanurique

D - Conclusion

A - ETUDE PH METRIQUE DE LA PREMIERE CONSTANCE D'ACIDITE DE L'ACIDE
CYANURIQUE

L'observation des résultats de la littérature montre que la première acidité diffère fortement des deux autres. En utilisant ce fait, nous pouvons considérer que l'acide cyanurique se comporte comme un monoacide entre pH 5 et 9, et appliquer la fonction de Bjerrum à ce monoacide.

Nous utilisons une solution d'acide 10^{-2} mole/litre, réalisée à partir du produit solide anhydre (poids moléculaire 129,08); le titre de cet acide est vérifié par dosage gravimétrique au moyen de la mélamine. La soude ajoutée titre 0,025 N. Afin d'obtenir la meilleure précision possible sur le résultat, nous procédons par additions successives de faibles quantités de soude, et notons chaque fois le pH.

Cette méthode ne pourrait pas être appliquée à la détermination des autres constantes, même en utilisant les fonctions de Bjerrum adéquates, car nous observons vers pH 10 - 10,5, une instabilité du pH due à l'ionisation secondaire de l'acide cyanurique.

Afin de déterminer la constante thermodynamique k_1 de l'acide cyanurique, nous opérons à quatre forces ioniques différentes; l'extrapolation à force ionique nulle conduit à k_1 . Les forces ioniques choisies sont respectivement $I = 0,100; 0,075; 0,050; 0,025$, obtenues par addition de NaNO_3 . Ainsi, à force ionique 0,1, la solution initiale (100 ml) contient 10 ml d'acide cyanurique 10^{-2} mole/litre, 10 ml de nitrate de sodium molaire et 80 ml d'eau distillée dégazée.

Ces dosages sont effectués à température fixe ($25,00^\circ\text{C}$), en cuve thermostatée; la température est vérifiée pour chaque relevé de valeur du pH.

La méthode de Bjerrum s'applique comme suit à l'acide cyanurique considéré comme monoacide. La constante d'acidité k_1 s'exprime par:

$$k_1 = \frac{(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3)}$$

relation que l'on transforme aisément en:

$$\text{pH} = \text{pk}_1 + \log \frac{[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-]}{[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3]} \gamma_-'$$
 (a)

les termes entre crochets désignant les concentrations et γ_-' le coefficient d'activité de $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-$. L'acide cyanurique, non dissocié, a évidemment un coefficient d'activité égal à 1.

Lors de la neutralisation d'un volume initial v_0 d'acide de concentration c_0 , la neutralité électrique de la solution exige:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-]$$

soit

$$[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$
 (b)

$[\text{Na}^+]$ est connu.

$$[\text{Na}^+] = \frac{c \cdot v_0}{v_0 + v}$$

$[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ se déduisent du pH en faisant intervenir les coefficients d'activité γ_+ de H^+ et γ_- de OH^- .

La fonction de formation de Bjerrum exprime la fraction de l'espèce sous forme acide, soit le nombre de H^+ fixés à l'anion $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-$: elle s'écrit:

$$\bar{n} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3]}{c_0}$$

La fraction de l'espèce sous forme de base conjuguée $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-$ est:

$$1 - \bar{n} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-]}{c_0}$$
 (c)

\bar{n} est calculé à partir des relations (b) et (c)

$$(1 - \bar{n}) \frac{c_0 v_0}{v_0 + v} = \frac{cv}{v_0 + v} + \frac{(H^+)}{\gamma_+} - \frac{(OH^-)}{\gamma_-}$$

$$1 - \bar{n} = \frac{cv}{c_0 v_0} + \frac{v_0 + v}{c_0 v_0} \left(\frac{(H^+)}{\gamma_+} - \frac{(OH^-)}{\gamma_-} \right)$$

d'où

$$\bar{n} = 1 - \frac{cv}{c_0 v_0} - \frac{v_0 + v}{c_0 v_0} \left(\frac{(H^+)}{\gamma_+} - \frac{(OH^-)}{\gamma_-} \right)$$

Dans cette relation, toutes les quantités sont connues ou mesurables. Nous pouvons faire intervenir \bar{n} dans la relation (a); nous obtenons:

$$pH = pk_1' + \log \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}} \gamma_-'$$

γ_-' étant constant à force ionique fixe, il vient:

$$pH - pk_1' = \log \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$$

$\log \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$ varie donc linéairement en fonction du pH et les droites $\log \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}} = f(pH)$

donnent pour $\log \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}} = 0$, $pH = pk_1'$

Le coefficient d'activité γ se calcule d'après la relation de Debye et Hückel, où a représente la distance d'approche des ions et I la force ionique ($I = 1/2 \sum c Z^2$, Z étant la charge de l'ion).

$$-\log \gamma = \frac{0,511 \cdot Z^2 \cdot I^{1/2}}{1 + 0,329 \cdot a \cdot I^{1/2}}$$

avec $a_{H^+} = 9 \text{ \AA}$ et $a_{OH^-} = 3,5 \text{ \AA}$

Le tableau suivant est obtenu à partir de la formule précédente.

I	γ_1	γ_2
0,100	0,825	0,761
0,075	0,837	0,783
0,050	0,854	0,811
0,025	0,881	0,854

De l'observation des courbes de dosage de l'acide cyanurique par la soude, il ressort que la brusque variation du pH correspond à la formation de l'ion cyanurate (Fig 1). Cette courbe permet la détermination de la constante d'ionisation apparente de l'acide pour la force ionique donnée.

La constante thermodynamique k_1 se déduit de la constante apparente k'_1 en faisant intervenir les coefficients d'activité des différentes espèces présentes en solution.

$$k'_1 = k_1 \frac{\gamma_{C_3H_2N_3O_3^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{C_3H_3N_3O_3}}$$

soit

$$\log k'_1 = \log k_1 - \log \frac{\gamma_{C_3H_3N_3O_3}}{\gamma_{C_3H_2N_3O_3^-} \cdot \gamma_{H^+}}$$

Etant donné que le calcul de γ fait intervenir des valeurs que nous ne connaissons pas, nous devons employer la méthode graphique qui consiste à extrapoler à force ionique nulle.

Le milieu étant dilué, nous pouvons appliquer la formule

$$- \log \gamma = A Z^2 \sqrt{I}$$

La courbe $\log k'_1 = f(\sqrt{I})$ tend donc vers une droite d'ordonnée à l'origine

$$\log k_1 : \log k'_1 = \log k_1 + A\sqrt{I}(Z^2)$$

Les courbes $\log\left(\frac{1-\bar{n}}{n}\right) = f(\text{pH})$ permettent la détermination des 4 valeurs de pk'_1 correspondant aux forces ioniques choisies (Fig 2). Les résultats

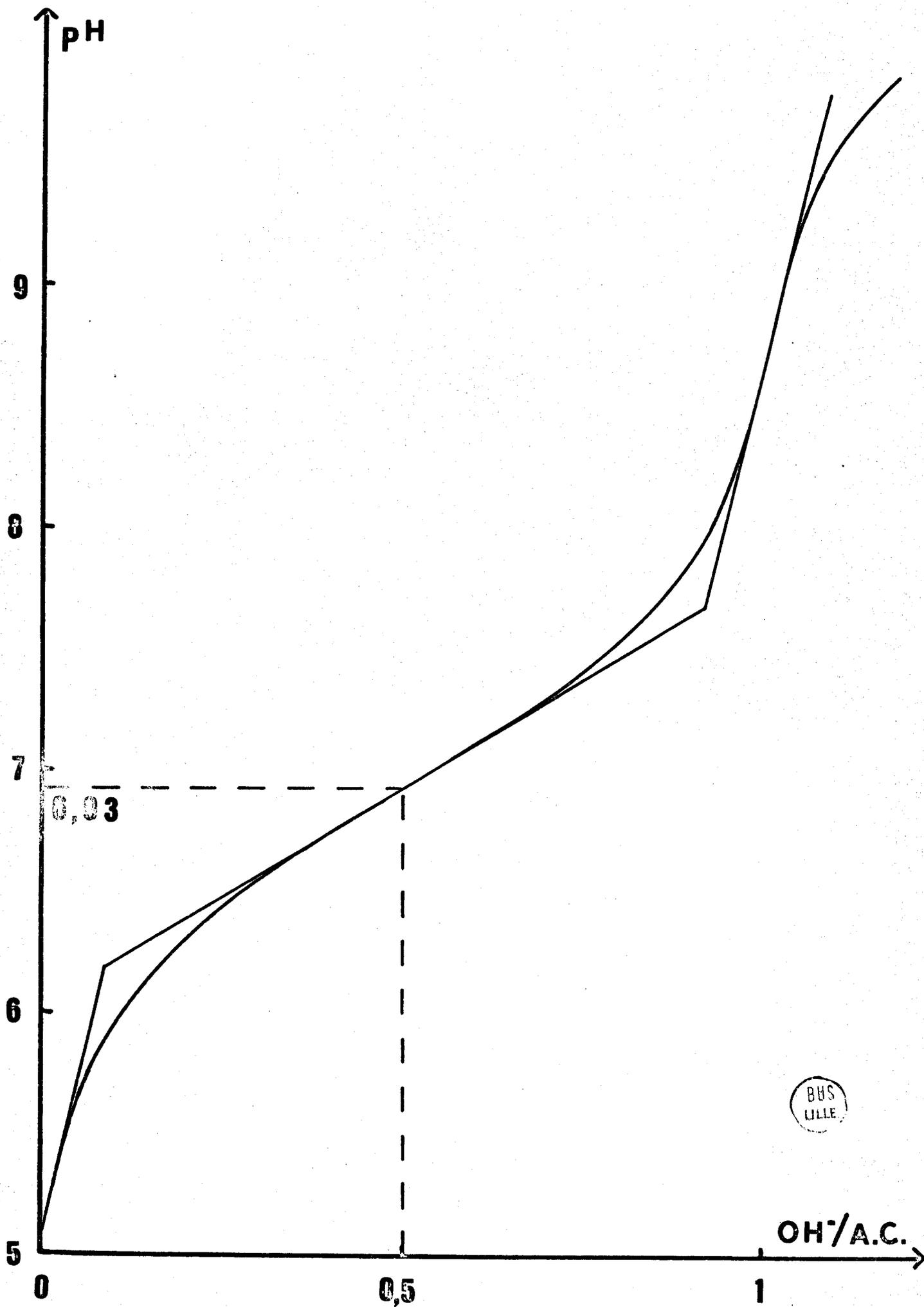
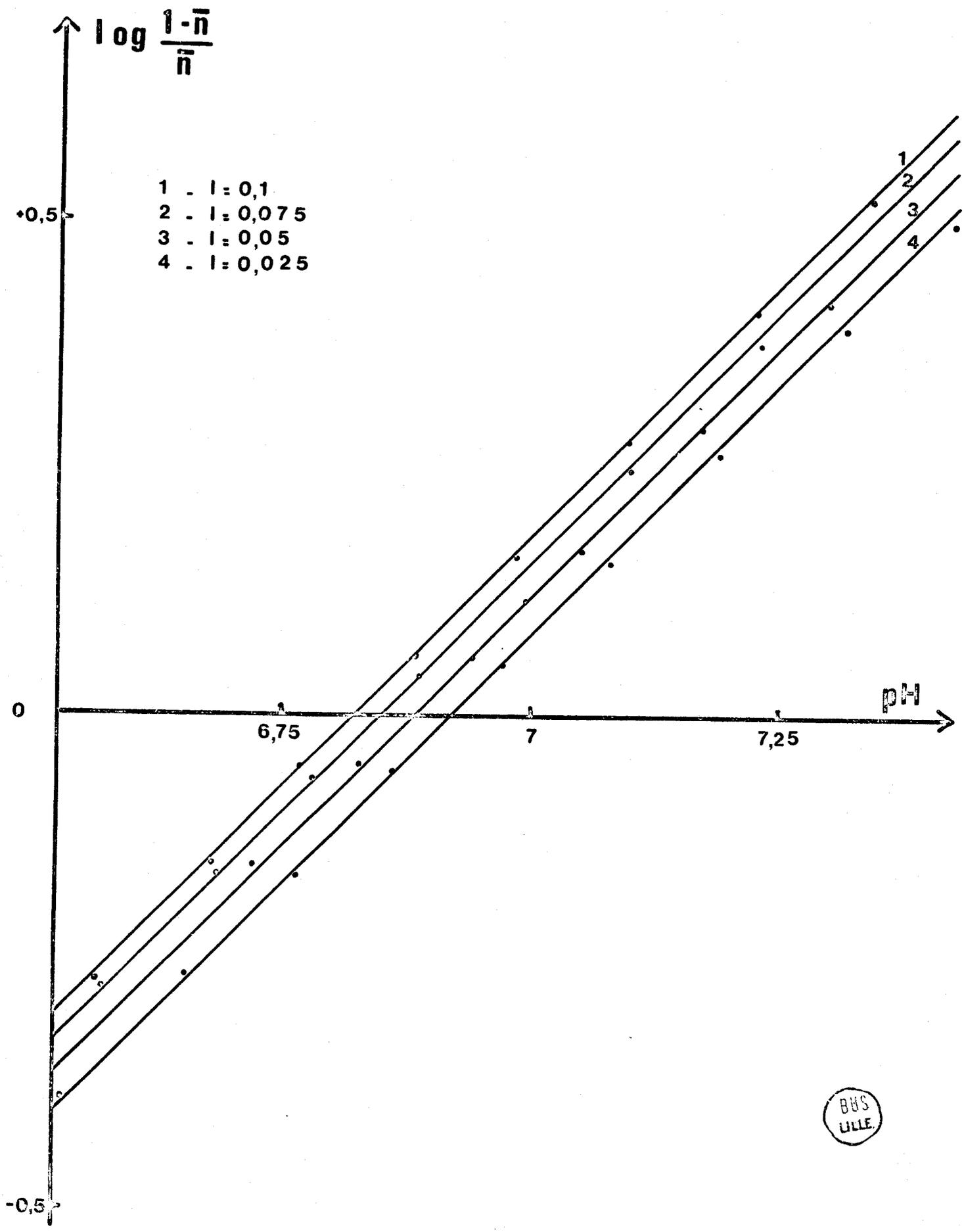


FIGURE 1



BBS
LILLE

FIGURE 2

sont reportés dans le tableau ci-dessous:

\sqrt{I}	0,100	0,075	0,050	0,025
pk_1'	6,825	6,851	6,883	6,922

De la droite $pk_1' = f(\sqrt{I})$, nous obtenons graphiquement pk_1 pour la force ionique nulle (Fig 3).

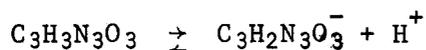
$$pk_1 = 7,02 \pm 0,01$$

B - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES CONSTANTES D'ACIDITE DE
L'ACIDE CYANURIQUE

Les deuxième et troisième acidités de l'acide cyanurique ne pouvant être obtenues par pH métrie, nous utilisons la spectrophotométrie ultraviolette pour les déterminer. Nous appliquons également cette méthode à la détection de la première acidité, la précision sur le résultat étant toutefois moins bonne qu'en pH métrie.

Lors de la neutralisation des trois acidités de l'acide cyanurique par la soude, différentes formes acides et basiques interviennent avec des coefficients d'absorption molaires ϵ différents pour une longueur d'onde λ donnée. Nous pouvons suivre les variations de la densité optique D en fonction de la longueur d'onde au cours de la neutralisation, puis pour certaines longueurs d'onde caractéristiques des ions en solution, ces mêmes variations en fonction du pH.

Considérant la première acidité, la constante apparente k'_1 , correspondant à l'équilibre suivant:



s'écrit:

$$k'_1 = \frac{[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3]}$$

Pour des pH inférieurs à $(\text{pk}'_1 - 2)$, la forme acide $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ est pratiquement la seule espèce en solution, puisque le rapport $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3]/[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-]$ est supérieur à 100; inversement, pour des pH supérieurs à $(\text{pk}'_1 + 2)$, la forme basique $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-$, conjuguée, est très largement prédominante.

Aux longueurs d'onde caractéristiques des formes en présence, et du fait de la proportionnalité entre la densité optique D et la concentration de l'espèce, nous avons:

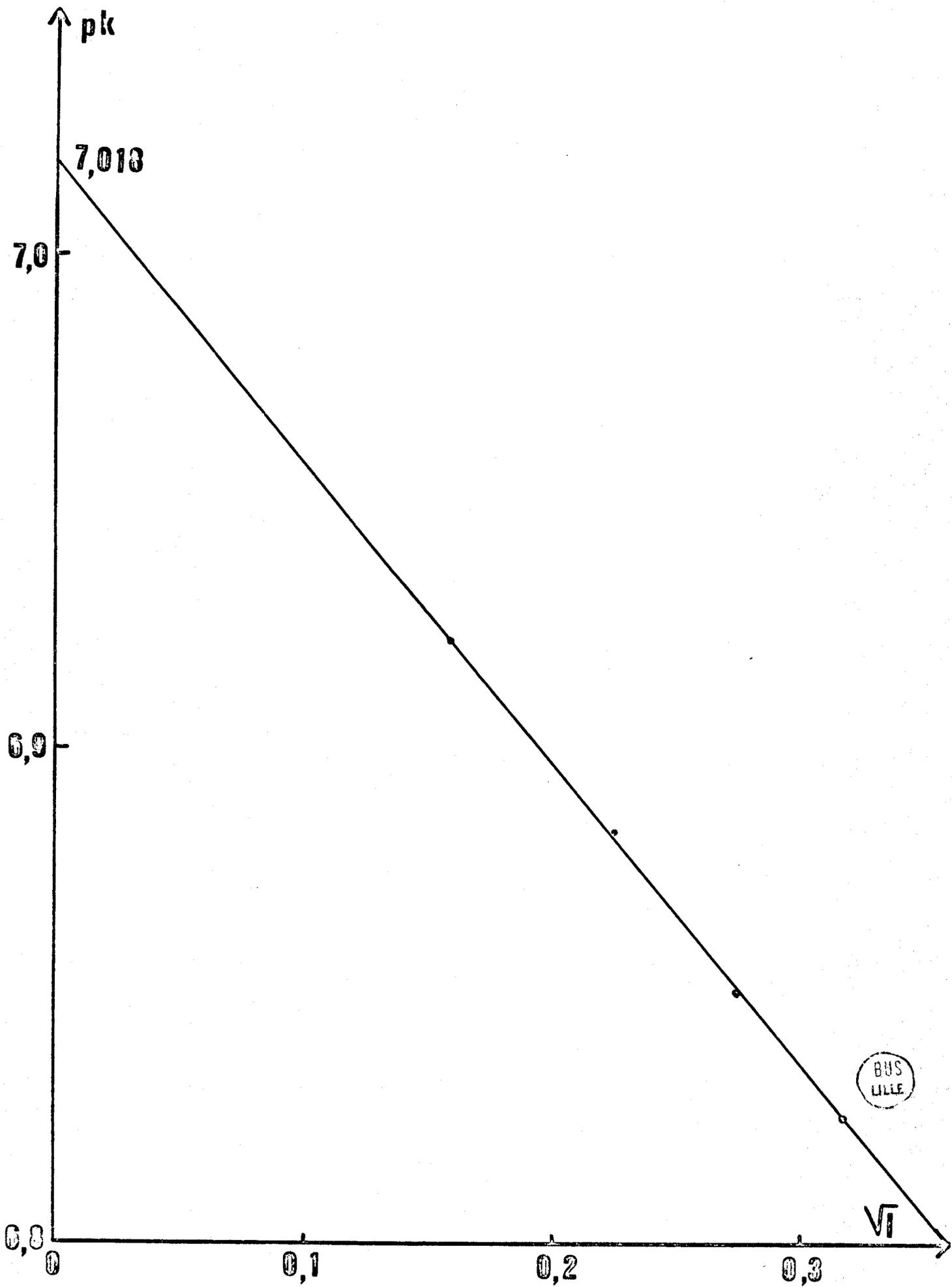


FIGURE 3

pour $\text{pH} \leq \text{pk}'_1 - 2$ $D \# \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3} \cdot \ell \cdot c_0$

et

pour $\text{pH} \geq \text{pk}'_2 + 2$ $D \# \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-} \cdot \ell \cdot c_0$

ℓ étant la longueur du chemin optique, et c_0 la concentration initiale en acide ou en base.

Entre ces limites, la densité optique est la somme des contributions de chaque forme:

$$D = \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3} \cdot \ell \cdot [\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3] + \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-} \cdot \ell \cdot [\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-]$$

Pour $\text{pH} = \text{pk}'_1$

$$[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3] = [\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-] = \frac{c_0}{2}$$

Donc

$$D = \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3} \cdot \ell \cdot \frac{c_0}{2} + \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-} \cdot \ell \cdot \frac{c_0}{2}$$

Dans notre étude, nous nous sommes placés à une longueur d'onde caractéristique de l'ion $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-$, et, en conséquence, les relations précédentes sont simplifiées en:

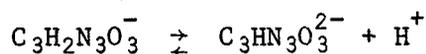
$$D = \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-} \cdot \ell \cdot [\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-]$$

et pour $\text{pH} = \text{pk}'_1$

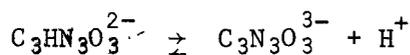
$$D = \epsilon_{\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-} \cdot \ell \cdot \frac{c_0}{2}$$

Connaissant graphiquement la densité optique des formes acide et basique, nous pouvons atteindre la valeur pour laquelle $\text{pH} = \text{pk}'_1$, en appliquant la méthode des trois tangentes.

Un raisonnement analogue s'applique à la détermination des 2 autres constantes k'_2 et k'_3 , correspondant aux équilibres suivants:



$$k'_2 = \frac{[C_3HN_3O_3^{2-}][H^+]}{[C_3H_2N_3O_3^-]}$$



$$k'_3 = \frac{[C_3N_3O_3^{3-}][H^+]}{[C_3HN_3O_3^{2-}]}$$

Nous traçons tout d'abord, pour quelques pH convenablement choisis, les spectres d'absorption de solutions d'acide cyanurique de concentration 10^{-3} mole/litre. Le coefficient d'extinction molaire élevé de certaines espèces nous amène à utiliser des cuves de 5 mm; les solutions se trouvant dans les cuves de référence et de mesure ont une concentration en soude rigoureusement identique; les pH sont mesurés chaque fois que cela est possible, et calculés quand leur valeur est supérieure à 13.

En milieu acide, l'acide cyanurique ne présente pas d'absorption particulière. L'apparition de l'ion cyanurate $C_3H_2N_3O_3^-$ se manifeste par une bande d'absorption vers 214 nm, à pH 7 - 8. La courbe faite à pH 11,5 montre l'apparition d'une nouvelle bande vers 197 nm, tandis que la concentration en ion cyanurate $C_3H_2N_3O_3^-$ diminue.

En milieu basique, les pics précédents ont disparu et il ne reste plus qu'une bande vers 223 nm. Nous pouvons donc attribuer les pics 214 nm à la première ionisation, 197 à la seconde et 223 à la troisième (Fig 4). Nous notons, d'autre part, un déplacement des pics d'absorption en fonction du pH, ce qui rend difficile la localisation des points isobestiques qui rendent compte de l'équilibre entre les diverses formes; ces points isobestiques apparaissent pour une étude des spectres sur une zone de pH faiblement étalée (Fig 5).

L'observation du faisceau de courbes de la figure 4 montre que la première acidité se trouve vers pH 7, résultat en accord avec l'étude pH métrique, que nous pouvons situer la seconde vers 11, la troisième étant au-delà de 13. Pour la détermination de la première acidité, nous décrivons la zone de pH 5,5 - 9, et pour la seconde, la gamme pH 8,5 - pH 13. Nous opérons de façon identique pour la troisième acidité au-dessus de pH 13: cette zone de pH est atteinte en ajoutant des quantités de plus en plus importantes de soude 10 N, les pH étant

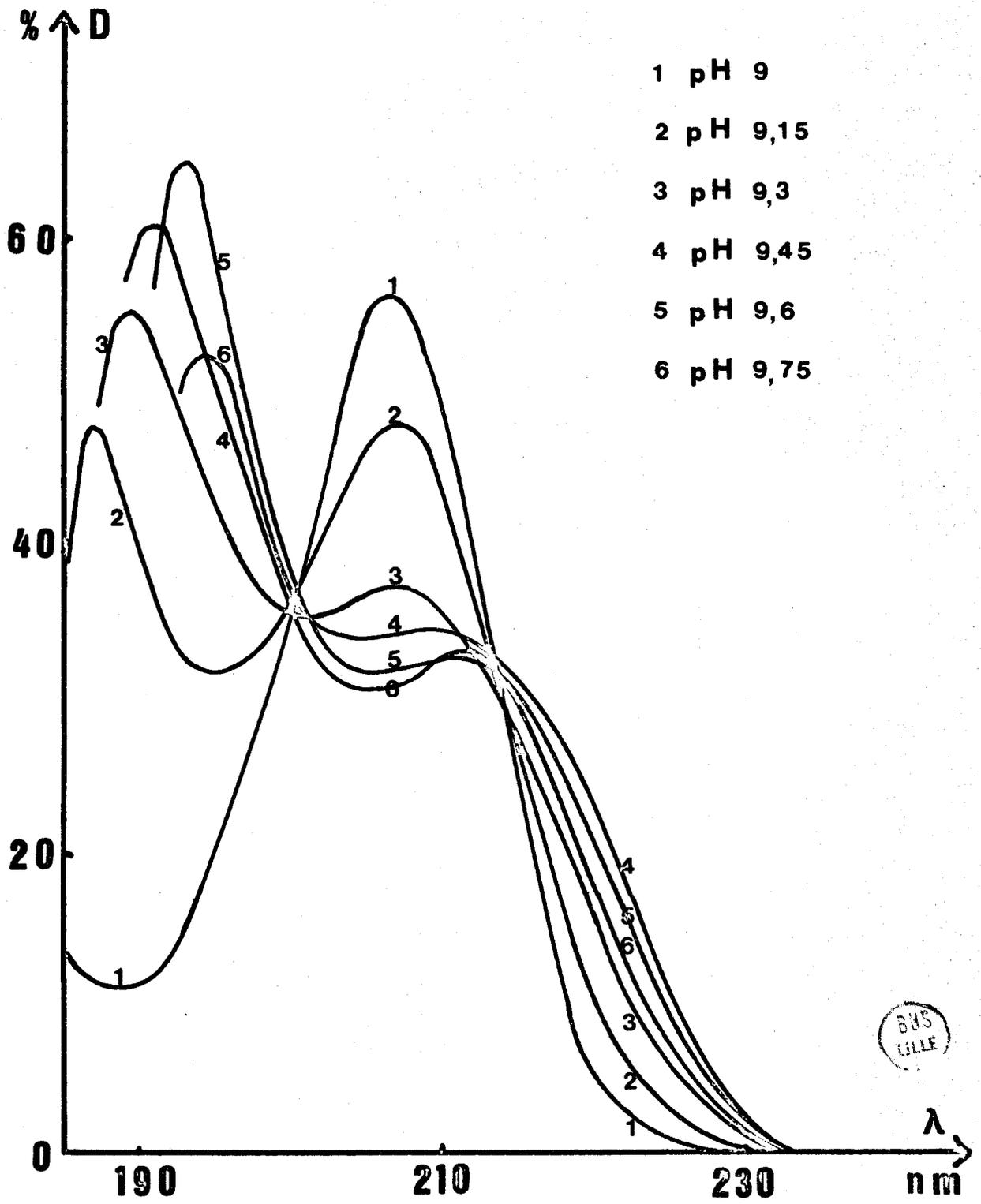


FIGURE 5

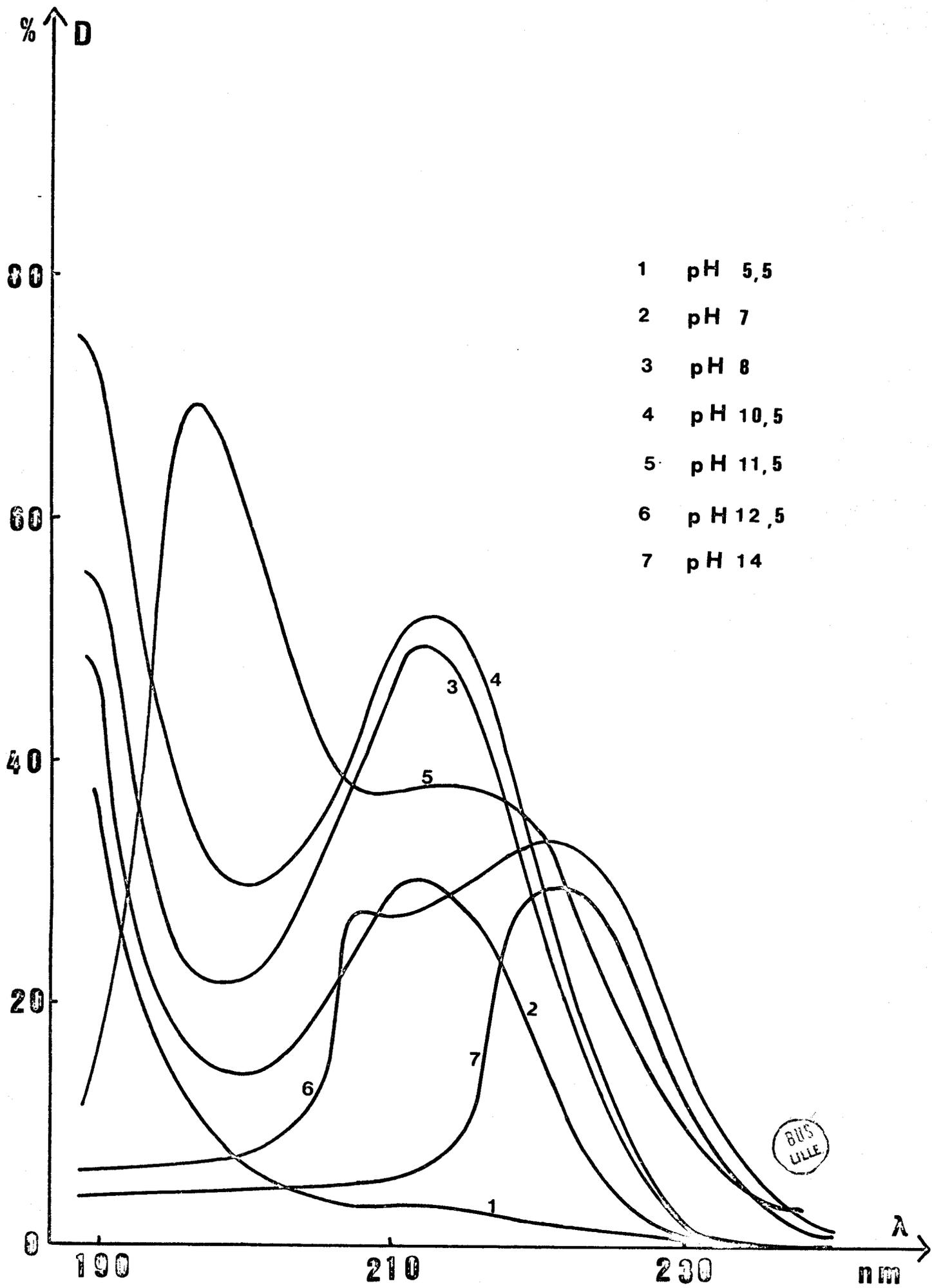


FIGURE 4

calculés à partir de la concentration en soude de la solution.

Les mesures de densité optique sont notées pour chaque pH et pour 5 longueurs d'onde différentes, ce qui nous donne 5 valeurs des constantes pk'_1 , pk'_2 et pk'_3 . La première acidité est déterminée en utilisant des cellules de 0,5 cm pour la mesure de la densité optique D, entre 212 et 216 nm (Fig 6). Les performances du spectrophotomètre ne permettant pas l'étude de la bande 197 nm avec une précision suffisante, nous suivons les variations de D entre 221 et 229 nm pour la seconde acidité, la longueur du chemin optique étant 1 cm (Fig 7); pour la détermination de pk'_3 , la lecture de D est faite avec une bonne certitude en utilisant des cellules de 2 cm entre 229 et 233 nm (Fig 8). Nous obtenons les tableaux suivants:

λ nm	212	213	214	215	216
pk'_1	6,97	6,94	6,93	6,96	7,00
λ nm	221	223	225	227	229
pk'_2	11,30	11,34	11,38	11,35	11,38
λ nm	229	230	231	232	233
pk'_3	14,59	14,58	14,59	14,60	14,56

La moyenne de ces différentes valeurs fournit les résultats suivants:

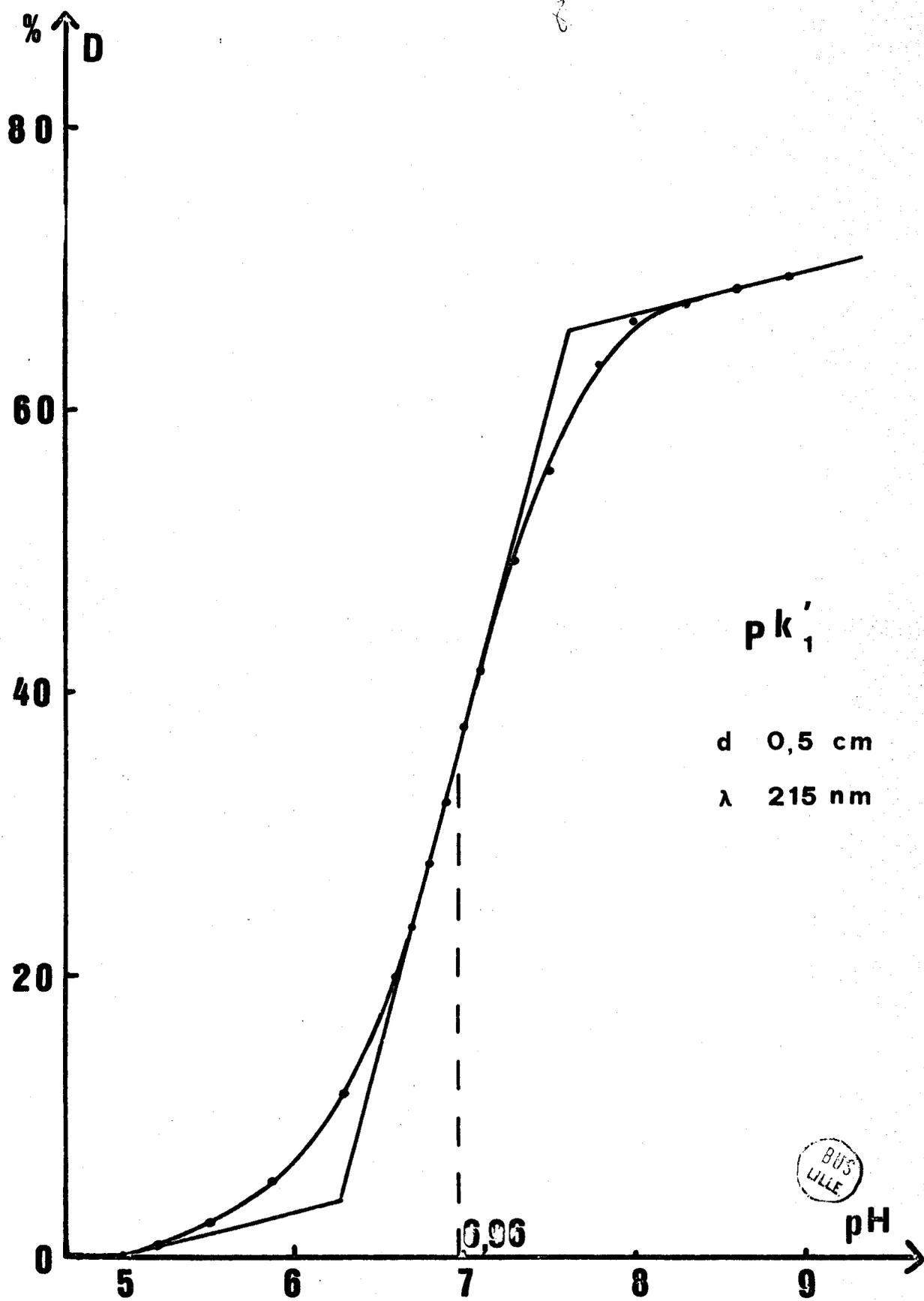
$$pk'_1 = 6,96 \pm 0,02$$

$$pk'_2 = 11,35 \pm 0,05$$

$$pk'_3 = 14,6 \pm 0,1$$

Il s'agit ici des constantes exprimées en concentration, et non des constantes thermodynamiques. Toutefois, pour la première acidité, pour $pH = pk'_1$, nous pouvons évaluer la force ionique de la solution et, en utilisant la courbe 3, connaître la constante apparente et comparer, dès lors, les deux résultats. Nous appliquons la relation $I = 1/2 \sum c_i Z_i^2$, les ions en présence étant $C_3H_2N_3O_3^-$ et Na^+ , de concentrations $5 \cdot 10^{-4}$ mole/litre et de charges respectives -1 et +1;

la force ionique est donc $I = 5.10^{-4}$, et correspond graphiquement à $pk_1' = 7,00 \pm 0,02$. Ce résultat est très proche de celui fourni par la spectrophotométrie et prouve donc que ces deux méthodes sont bien adaptées à l'étude précédente.



F I G U R E 6

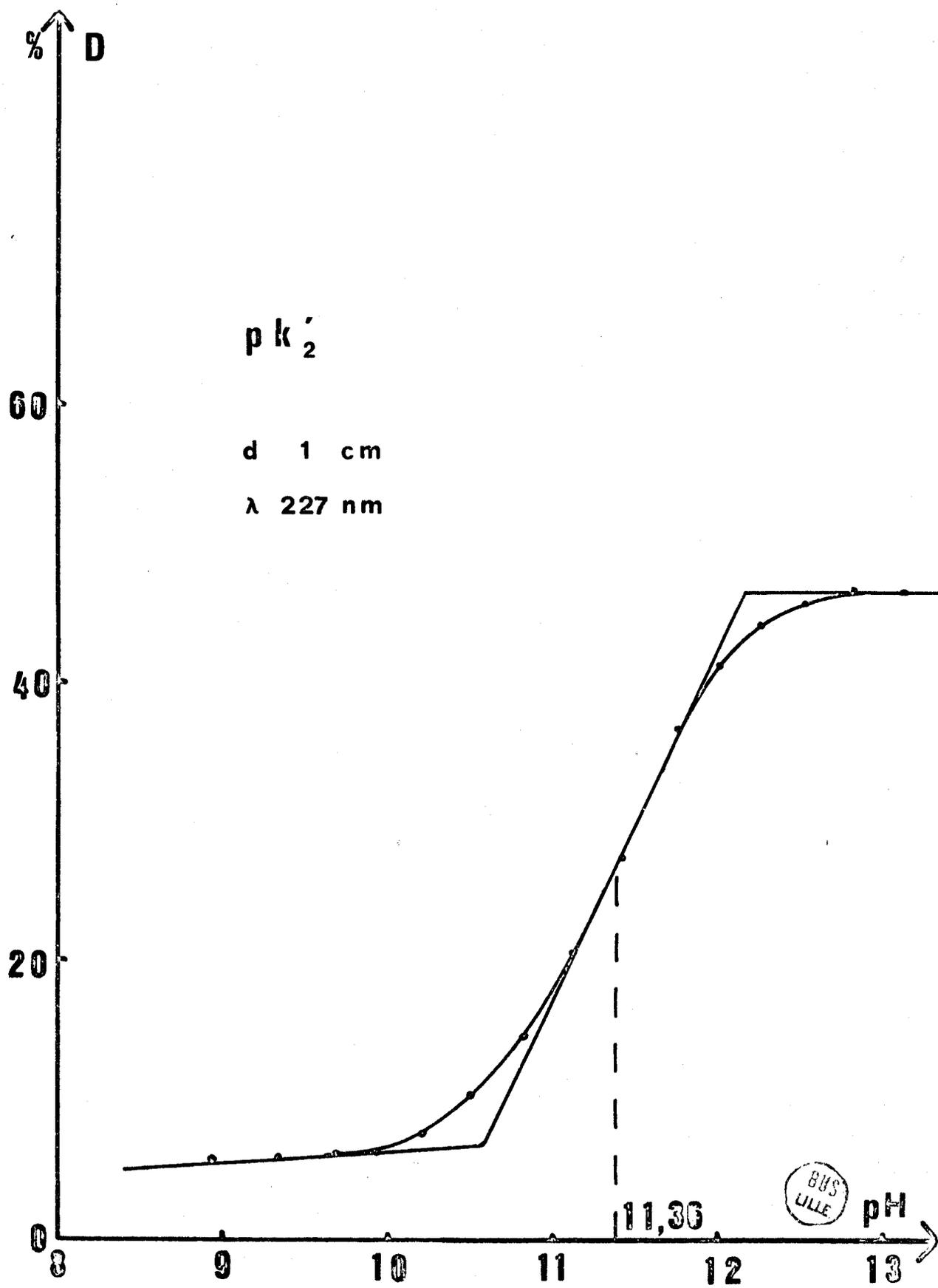


FIGURE 7

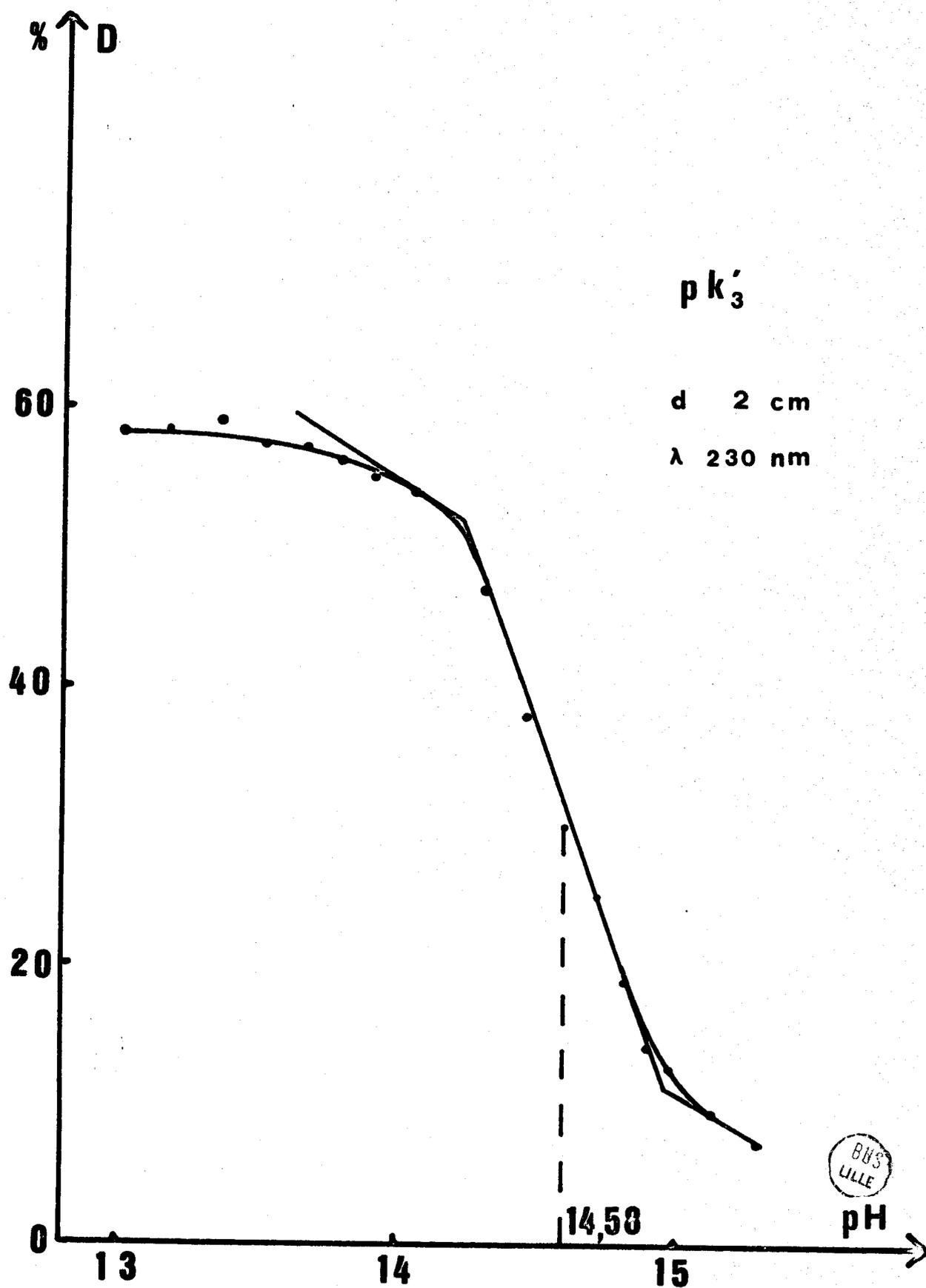


FIGURE 8

C - ETUDE DE QUELQUES SELS DE L'ACIDE CYANURIQUE

La potentiométrie ne permettant pas de déceler d'autres acidités que la première, nous avons utilisé la conductimétrie comme moyen d'étude de la neutralisation de l'acide cyanurique. Les variations de température ayant une influence importante sur la conductimétrie, nous opérons en vase thermostaté et utilisons une soude de concentration assez faible, une réaction entre solutions concentrées s'accompagnant toujours de variations non négligeables de température. Ce choix de concentrations nécessite inévitablement une correction de volume sur les mesures de la résistance.

La conductance C de la solution est une fonction linéaire des concentrations des ions en solution. La conductance est proportionnelle à la conductivité (ou conductance spécifique) χ ; pour une même cellule, le coefficient de proportionnalité k est constant; il ne dépend que des coefficients géométriques de la cellule.

La conductivité χ est la conductivité d'un cube de solution de 1 cm de côté et contenant un équivalent-gramme de l'ion i.

$$\chi = \sum \lambda_i \cdot c_i \quad \chi \text{ en } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

λ_i , conductivité équivalente de l'ion i, exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$, varie avec la force ionique.

c_i , concentration de l'ion i, en équivalents-gramme/cm³.

Nous traçons la courbe donnant la conductance de la solution en fonction du rapport: concentration en soude / concentration initiale en acide cyanurique (Fig 9). Il s'agit d'une réaction quantitative et la courbe de titrage est formée de droites concourantes permettant de localiser les points équivalents. Trois droites de pentes différentes sont obtenues; les deux points équivalents correspondent à la neutralisation des deux premières acidités de l'acide cyanurique; le sel trisodique ne se forme pas en solution dans ces conditions et la troisième ionisation de l'acide cyanurique n'est donc pas mise en évidence par conductimétrie. Les points équivalents ont pour abscisse 1,01 et 1,98.

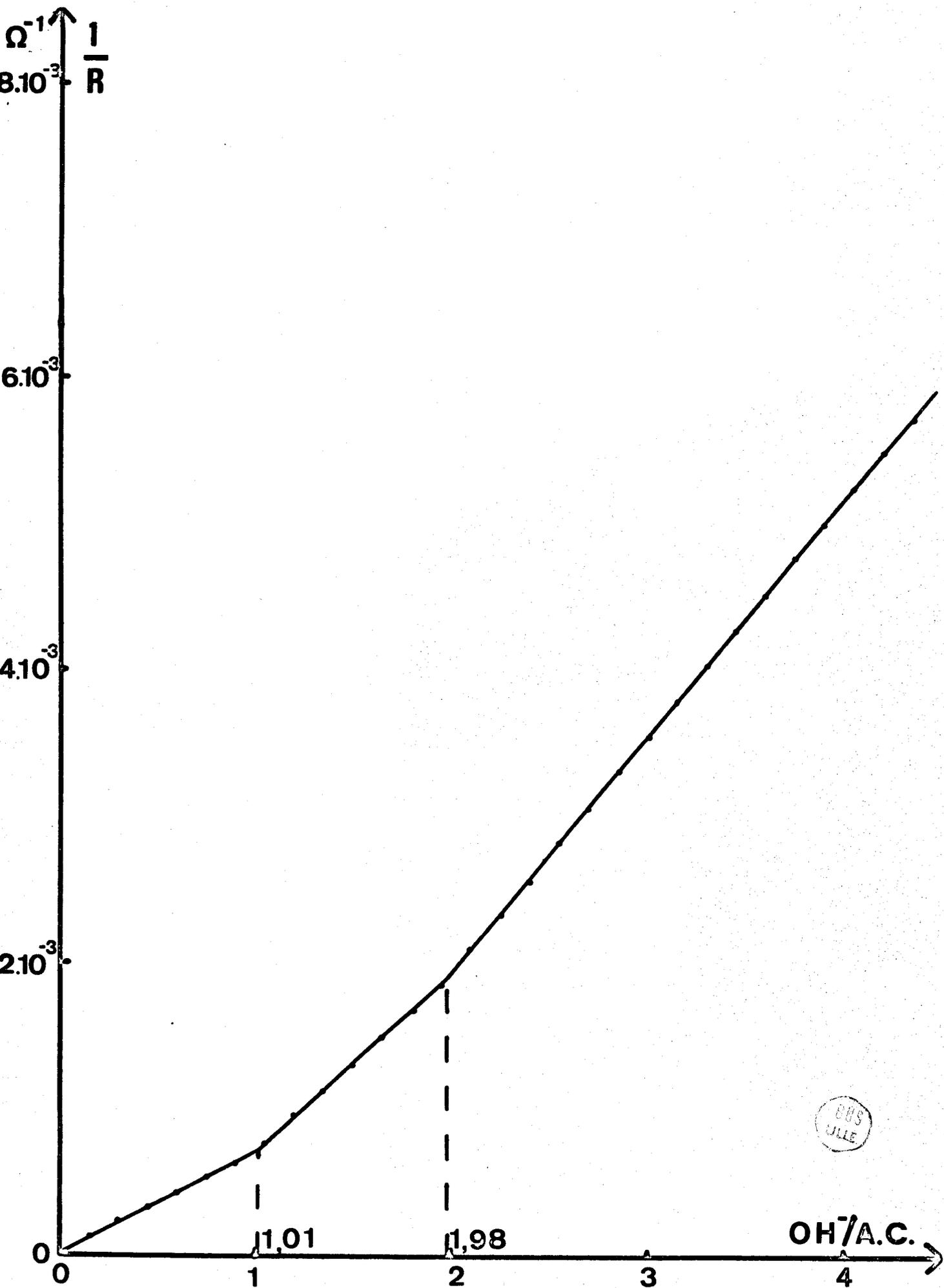
La préparation des sels de sodium et d'ammonium et les résultats de leur analyse élémentaire sont donnés par LEMOULT (21). Nous réalisons une analyse de ces composés par échange d'ions pour la détermination de l'ion cyanurate et par conductimétrie et acidimétrie pour le cation sodium. Les produits obtenus sont ensuite caractérisés par leur spectre de rayons X, leur spectre infra-rouge et le diagramme de leur analyse thermogravimétrique.

L'acide cyanurique anhydre commence à se décomposer vers 295 - 300°C; la réaction est brutale à partir de 315°C et est totale à 450°C (Fig 10).

L'évaporation d'une solution contenant de l'acide cyanurique et de l'ammoniaque en proportions équimoléculaires conduit au sel monoammonique hydraté: ce précipité est recristallisé, puis séché sur chlorure de calcium. La courbe d'analyse thermogravimétrique présente deux variations successives de la masse, la première étant légèrement plus importante que la seconde, de l'ordre de 10 à 11% en poids (Fig 11). Cette double transformation a lieu entre 65 et 135°C et l'analyse chimique montre que le composé présent au-delà de 150°C est de l'acide cyanurique. L'analogie avec le cyanurate monosodique, décrit plus loin, conduit à interpréter ce diagramme comme étant celui du cyanurate monoammonique monohydraté $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Lors de la décomposition, le départ de la molécule d'eau précède très probablement celui de la molécule d'ammoniac. Ce sel est très soluble dans l'eau. Le sel biammonique, très difficile à fabriquer à l'état solide, ne peut exister en solution aqueuse en proportions notables, compte tenu des constantes d'acidité respectives de NH_3 et de $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$.

Le mélange de solutions équimoléculaires en acide cyanurique et en soude, à 100°C, produit, par refroidissement, de fines aiguilles blanches, soyeuses, que l'on recristallise, essore et sèche à l'étuve à 100 - 110°C; ce composé est également présent en quantités notables dans les eaux-mères. L'étude thermogravimétrique de ce cyanurate de sodium révèle une perte de poids de 10,5% vers 120 - 130°C, qui s'explique par la perte d'une molécule d'eau (Fig 12).

Le cyanurate est remis en solution aqueuse et nous pouvons alors en déterminer les constituants. Les ions cyanurates sont dosés par échange d'ions par passage sur une résine Amberlite IRA 400, forme Cl^- (Fig 13); les ions sodium le sont, d'une part par conductimétrie (Fig 14), et d'autre part par acidimétrie: cette dernière méthode s'applique après une étude thermogravimétrique sous atmosphère d'oxygène: Na_2O , restant dans le creuset, est transformé en



EBB
JULLE

FIGURE 9

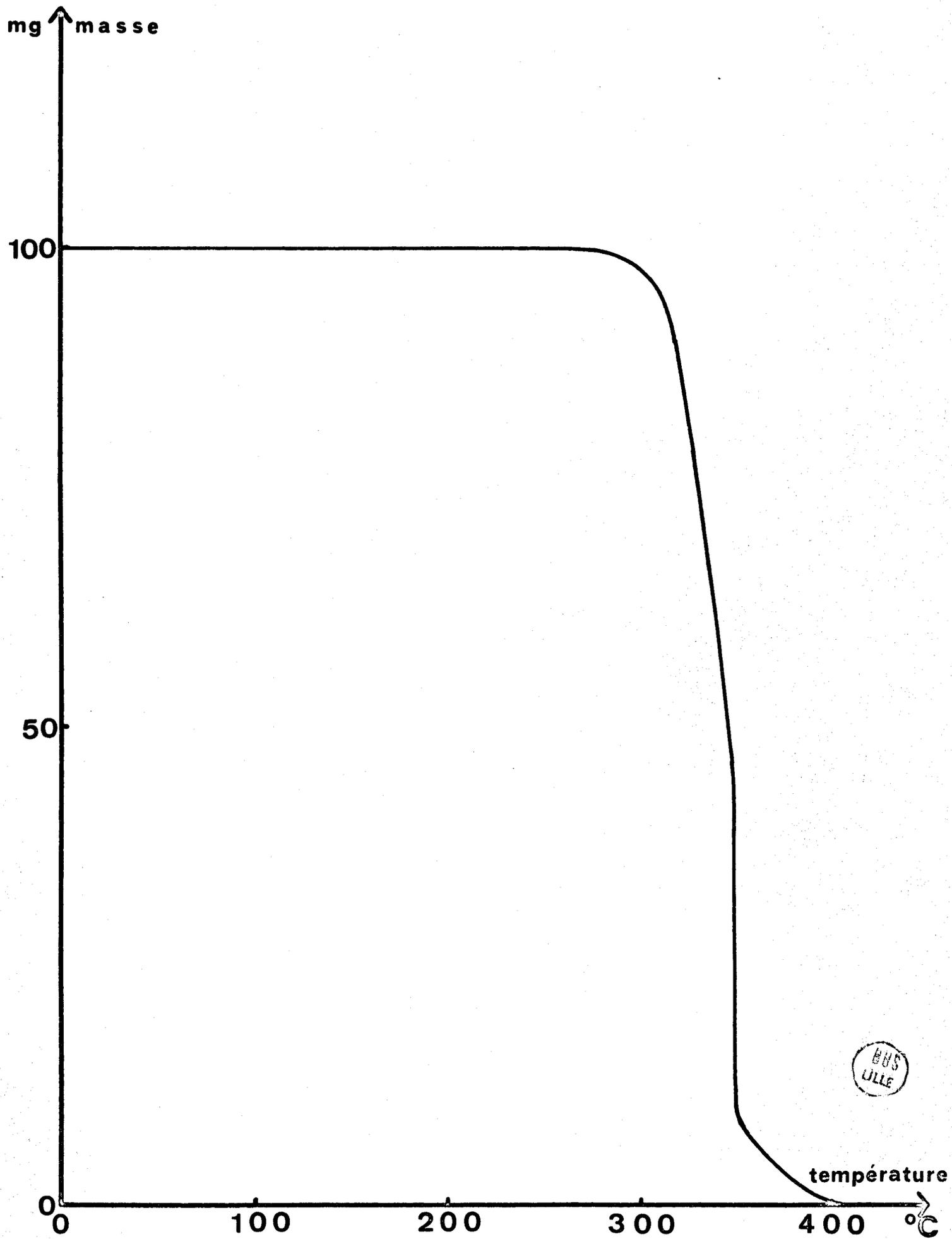


FIGURE 10

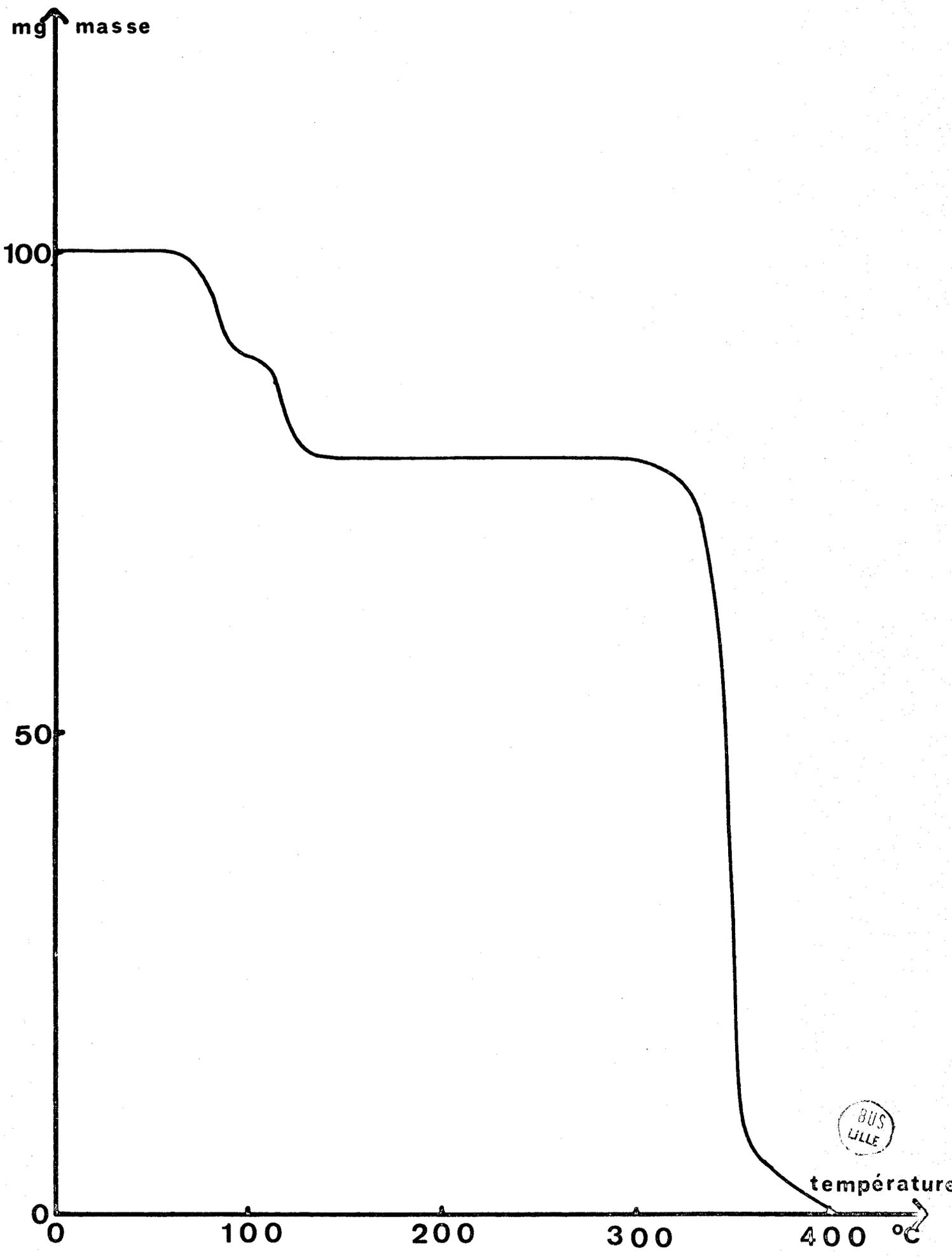
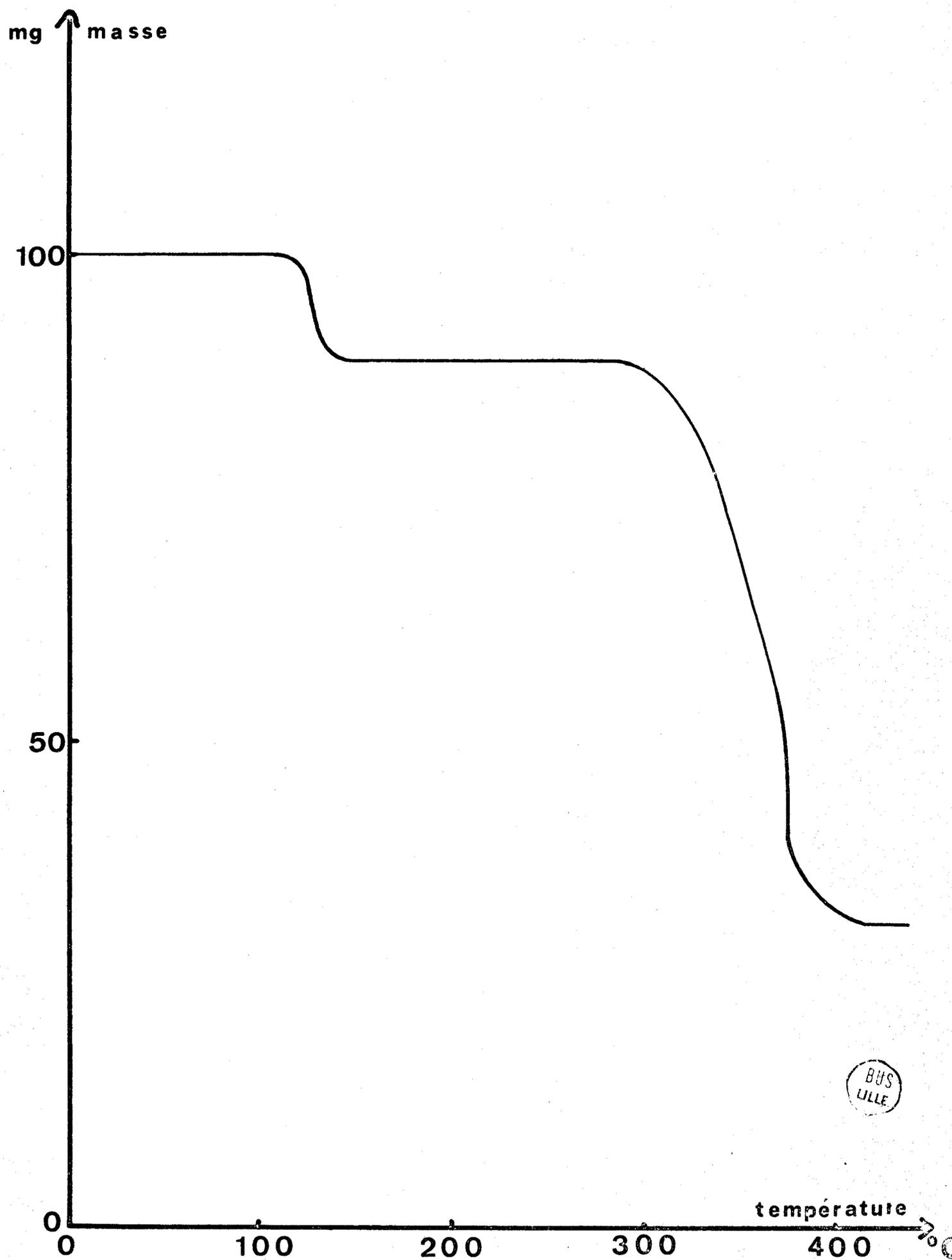


FIGURE 11



BUS
LILLE

FIGURE 12

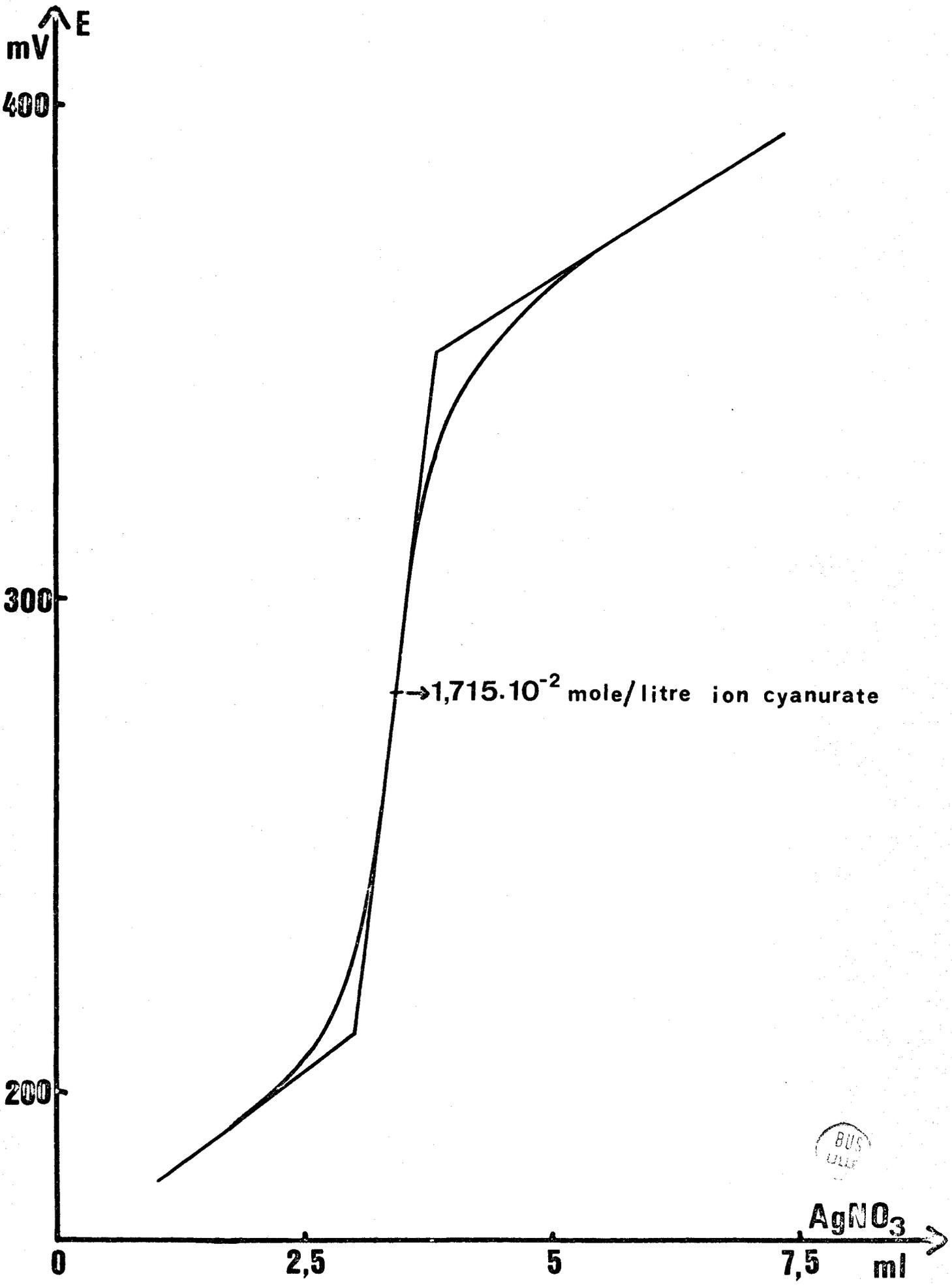


FIGURE 13

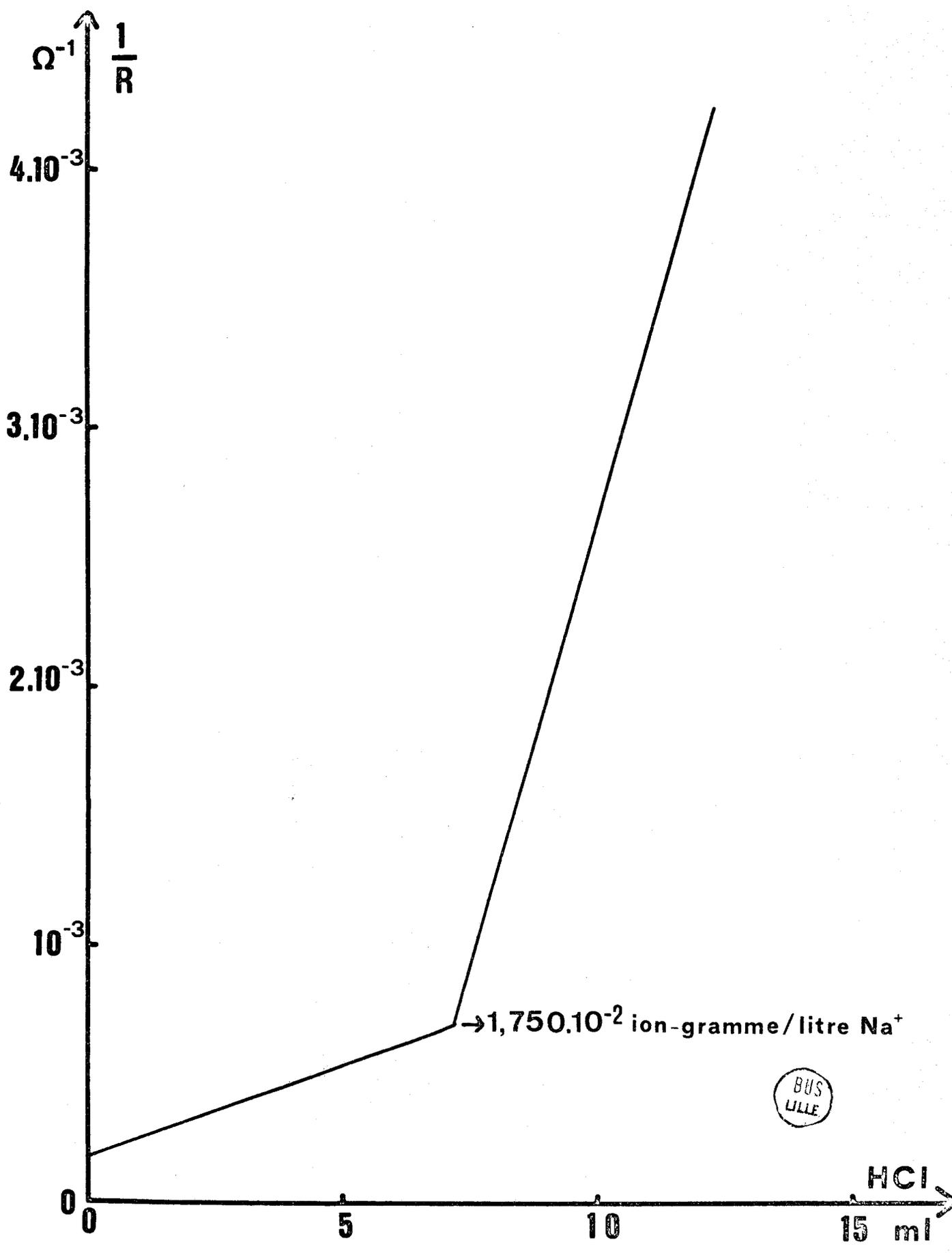


FIGURE 14

soude que l'on dose par un acide; les résultats issus de ces deux méthodes sont concordants. Le rapport ions Na^+ / ions cyanurates est trouvé égal à 1,02. Le dosage conductimétrique d'une quantité mesurée de produit permet d'atteindre la masse moléculaire, et par différence avec la masse théorique du cyanurate monosodique anhydre, nous pouvons confirmer la présence d'une molécule d'eau ($\Delta M = 19$ expérimentalement au lieu de 18). La formule de ce sel est donc $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ce sel monosodique peut être déshydraté par chauffage à l'étuve à 180°C . Le départ d'eau est plus facile en effectuant plusieurs recristallisations dans l'alcool, puis en tirant sous vide pendant 24 heures. Il capte très facilement une molécule d'eau pour redonner le sel monohydraté.

Le cyanurate disodique $\text{Na}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$ est obtenu par précipitation par l'alcool d'une solution contenant 2 molécules de soude pour une mole d'acide. Après séchage, l'analyse donne pour le rapport ions Na^+ / ions cyanurates, 2,01, et pour la masse moléculaire $M = 173$, ce qui correspond à un produit anhydre.

Le cyanurate trisodique $\text{Na}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ peut être fabriqué par évaporation d'une solution de soude contenant un peu d'acide cyanurique, ou par précipitation par l'alcool en excès d'une solution contenant une mole d'acide pour 3 moles de soude. Le composé obtenu est lavé et séché sous vide. Les solutions de ce cyanurate sont stables. Comme précédemment, nous déterminons le rapport ions Na^+ / ions cyanurates que nous trouvons ici égal à 2,97, et la masse moléculaire $M = 195$. La comparaison avec les données théoriques nous amène à conclure que ce cyanurate est le cyanurate trisodique anhydre.

Les spectres infra-rouge et de rayons X de l'acide cyanurique et des sels étudiés sont représentés respectivement sur les figures 15 et 16. L'acide cyanurique existe, à l'état solide, sous forme cétonique uniquement, et se trouve caractérisé par la bande 1700 cm^{-1} . Il présente de plus, les bandes suivantes: 750 , 1050 , 1380 et 1440 cm^{-1} , ainsi qu'un massif vers 3000 cm^{-1} . La plupart de ces absorptions caractéristiques se trouvent dans les sels monoammonique et monosodique, à l'exception de la bande 1050 cm^{-1} qui disparaît et de la bande 820 cm^{-1} qui apparaît. Nous constatons de plus que le massif dû à $\text{C} = \text{O}$ se déplace vers des fréquences plus basses en passant de l'acide au sel trisodique. Les spectres sont différents pour le sel disodique et le sel trisodique: la bande 820 cm^{-1} est unique et nous notons l'apparition de la bande 1130 cm^{-1} . Nous pouvons attribuer celle-ci aux trois doubles liaisons $\text{C} = \text{N}$ existant dans

le sel trisodique, bien qu'elle existe déjà dans les sels mono et disodique. D'autre part, le massif situé vers 3000 cm^{-1} diminue de plus en plus de l'acide au composé trisodique jusqu'à devenir inexistant.

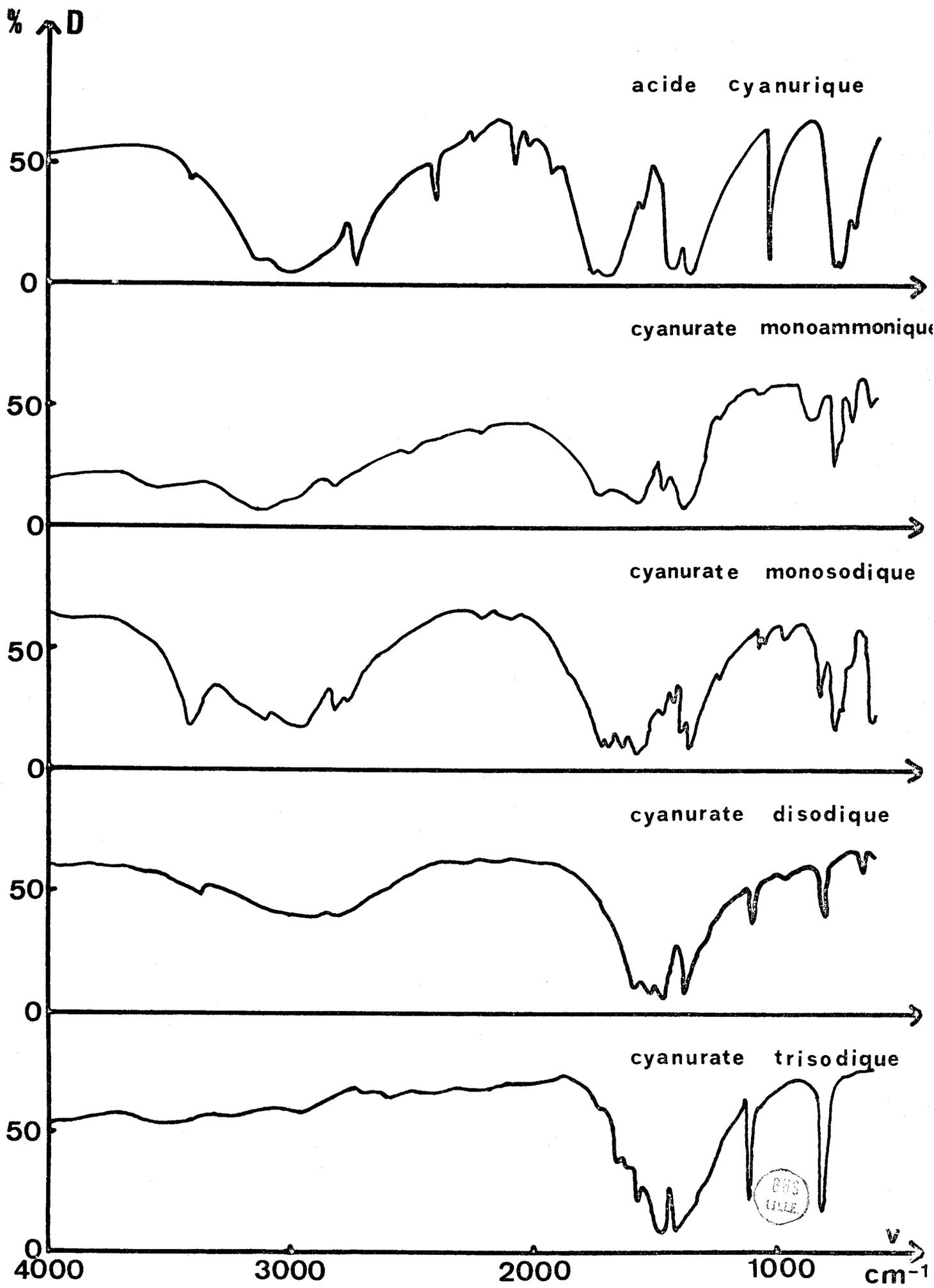


FIGURE 15

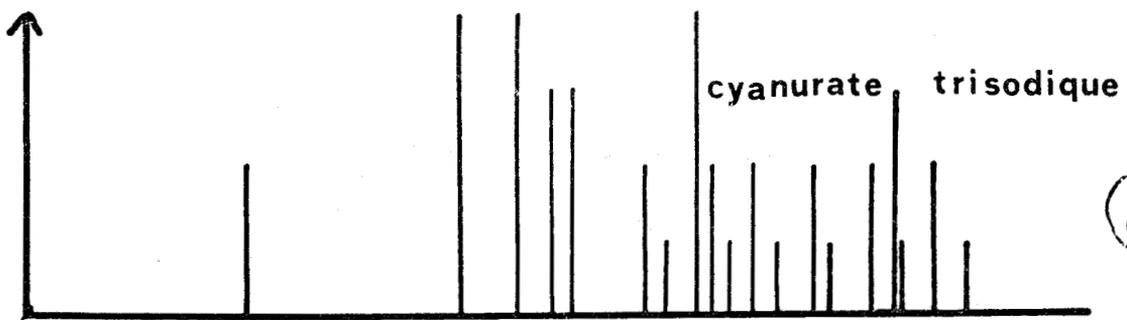
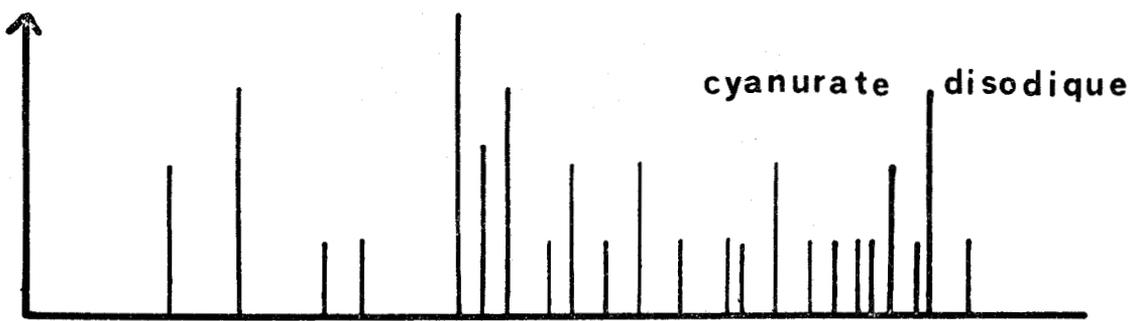
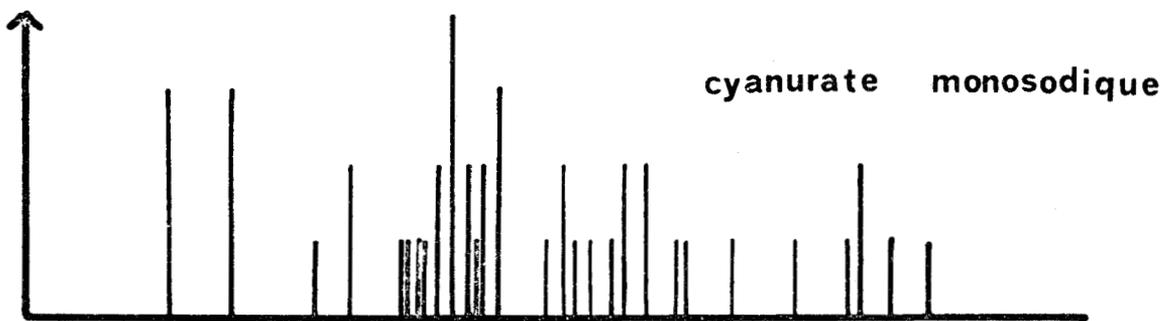
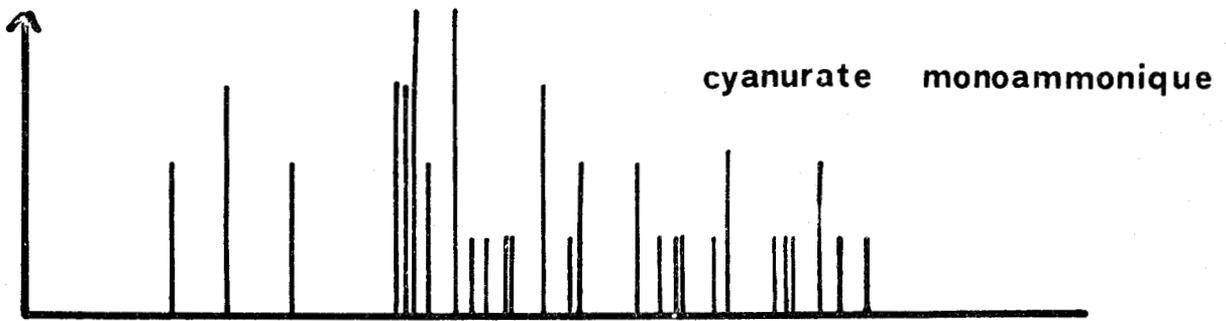
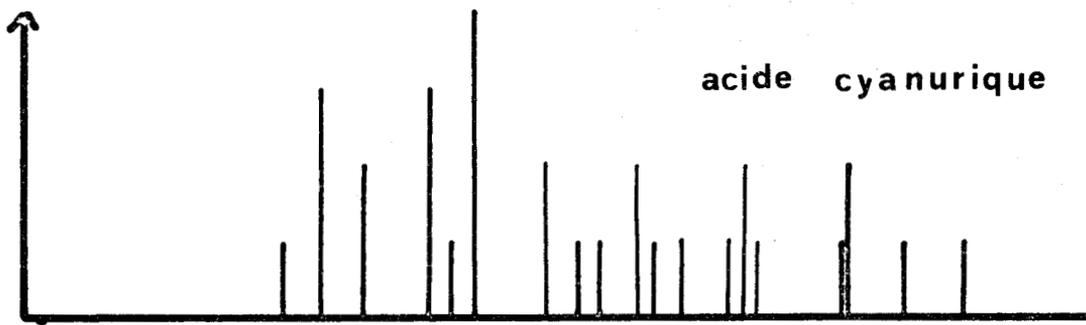


FIGURE 16

D - CONCLUSION

L'acide cyanurique est un triacide présentant une acidité faible et deux acidités très faibles. Les deux premières acidités peuvent être mises en évidence par une méthode faisant intervenir les ions en solution, et en particulier leur conductance équivalente: la conductimétrie. La pH métrie n'est applicable que pour la détermination précise de la première acidité, les deux autres n'étant pas accessibles par cette méthode. Les constantes apparentes d'acidité peuvent être néanmoins connues avec une bonne précision grâce à la spectrophotométrie ultraviolette, notamment pour les deux acidités faibles.

Les sels de l'acide cyanurique sont obtenus facilement et donnent des diagrammes thermogravimétriques, ainsi que des spectres infra-rouges et de rayons X caractéristiques. Nous retiendrons surtout les graphiques représentatifs de l'acide cyanurique et du cyanurate d'ammonium que nous aurons à reprendre dans la suite de nos travaux et noterons, comme remarquable, le fait que le cyanurate d'ammonium perde sa molécule d'ammoniac vers 120 - 130°C.

Nous pouvons enfin, à partir des pk déterminés, calculer les valeurs des constantes d'acidité de l'acide cyanurique.

Première constante (thermodynamique):	$pk_1 = 7,02 \pm 0,02$
	$k_1 = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mole.litre}^{-1}$
Deuxième constante (apparente):	$pk'_2 = 11,35 \pm 0,05$
	$k'_2 = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ mole/litre}^{-1}$
Troisième constante (apparente):	$pk'_3 = 14,6 \pm 0,1$
	$k'_3 = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ mole.litre}^{-1}$

CHAPITRE III

INTERACTION DES SOLUTIONS DE CYANURATE D'AMMONIUM

AVEC LES SOLUTIONS DE NITRATE DE CUIVRE

Nous étudions l'interaction des solutions de cyanurate d'ammonium et de nitrate de cuivre lors de l'addition, d'une part, de nitrate de cuivre au cyanurate jusqu'au rapport cuivre / cyanurate = 1, d'autre part de cyanurate au nitrate, jusqu'à ce même rapport. Ceci nous permet de suivre l'évolution des composés obtenus lorsque le rapport cyanurate d'ammonium / nitrate de cuivre varie entre 0 et l'infini.

Nous opérons de façon discontinue, en fioles de 100 ml, maintenues sous agitation pendant 48 heures au moins, la concentration de l'un des réactifs étant 10^{-2} mole/litre. Cette étude est réalisée d'abord à température ambiante (25°C), puis pour certains rapports cyanurate / cuivre (de 0,2 en 0,2, de 0 à 1, puis de 0,5 en 0,5 de 1 à 5), à la température de 60°C, afin de connaître l'influence de la température sur les réactions.

La réaction est suivie par pH métrie, conductimétrie et analyse des filtrats et précipités formés.

A - ADDITION DU NITRATE DE CUIVRE AU CYANURATE D'AMMONIUM

Lors de la variation du rapport cuivre / cyanurate entre 0 et 1 (Fig 17), nous constatons d'abord une diminution du pH de la solution de 8 à 6,5, puis nous notons un palier. Dans cette zone se produit un précipité de teinte rose; ensuite le pH décroît à nouveau très fortement jusqu'à 6 où un palier apparaît: la coloration du précipité est maintenant violette; enfin, le pH de la solution s'abaisse lentement jusqu'à une valeur stable, voisine de 5, tandis que le précipité devient floconneux et de couleur bleu - vert clair. Nous remarquons que les couleurs des précipités obtenus passent graduellement, dans les zones de forte variation du pH, du rose au violet, d'une part, et du violet au bleu - vert clair, d'autre part: ce précipité de teinte violette semble donc assez stable, bien qu'apparaissant comme un intermédiaire; les clichés de rayons X confirment d'ailleurs cette hypothèse.

La conductance de la solution varie de façon notable: elle diminue tout d'abord, s'élève ensuite lentement puis croît ensuite très fortement. Toutefois, les résultats ne peuvent être exploités, probablement en raison d'un défaut d'équilibre (présence simultanée de 2 phases).

La figure 18 représente le bilan analytique des différents constituants dans les précipités et dans les solutions. La concentration du cuivre introduit en solution est matérialisée par la droite (3), celle du cuivre restant en solution par la courbe (1), et dans le précipité par la courbe (4); de même, la concentration en espèce cyanurique restant en solution correspond à la courbe (2), alors que la courbe (5) donne la concentration dans le précipité. La courbe (6) indique la concentration en ammoniac dans le précipité. Nous ne pouvons en effet savoir si l'espèce cyanurique qui réagit avec la mélamine, tant dans le précipité qu'en solution, s'y trouve sous forme d'acide cyanurique ou de cyanurate d'ammonium, la mélamine étant le réactif caractérisant le noyau cyanurique.

La courbe (1) montre l'absence d'ions Cu^{2+} en solution jusqu'au rapport 0,35 tandis que celle de l'espèce cyanurique décroît suivant une droite de pente 2, ce qui correspond à l'apparition d'un composé présentant un rapport

noyau cyanurique / cuivre = 2 (produit 2/1). La concentration en espèce cyanurique passe alors par un minimum, puis augmente proportionnellement à la concentration de cuivre introduit; le cuivre ajouté n'est plus totalement consommé et apparaît en solution suivant une droite de pente inférieure à 1. Quand la concentration en acide cyanurique en solution atteint la moitié de la concentration initiale, nous remarquons qu'elle reste constante: son point représentatif décrit donc une parallèle à l'axe des abscisses; à ce moment, le cuivre ajouté se retrouve totalement en solution: le précipité obtenu renferme donc une molécule de l'espèce cyanurique pour une molécule de cuivre (composé 1/1). La représentation des concentrations en espèce cyanurique et cuivre dans les précipités confirme les résultats précédents: nous notons d'abord deux droites dont une, celle du noyau cyanurique, présente une pente double de l'autre; la courbe représentative de l'espèce cyanurique passe par un maximum, puis décroît tandis que la pente du cuivre augmente plus faiblement. Quand le rapport cuivre / cyanurate tend vers 1, les deux courbes se rejoignent pour donner une droite unique parallèle à l'axe des abscisses. L'analyse de l'ammoniac dans les précipités conduit à une droite confondue avec celle du noyau cyanurique; quand la concentration en espèce cyanurique diminue, celle de l'ammoniac décroît fortement jusqu'à l'absence totale de ce corps dans le précipité. Le fait que l'intersection des prolongements des courbes (1) et (2) corresponde au rapport cuivre / cyanurate = 0,5 montre que la formation de la phase solide de teinte rose pourrait être quantitative si les conditions de pH n'entraînaient pas une modification de l'équilibre.

Le composé de couleur rose contient deux noyaux cyanuriques et deux molécules d'ammoniac pour un atome de cuivre: nous conviendrons de le noter 2/1/2. Le composé floconneux bleu vert ne renferme pas d'ammoniac: il s'agit du 1/1/0; une étude ultérieure révèle que c'est, en fait, le 2/2/0. Le produit de teinte violette présente, après analyse, une molécule d'ammoniac de moins que le précédent: c'est le 2/1/1. Nous pouvons donc penser que le passage du composé 2/1/2 au composé 2/2/0 se fait suivant une chaîne de réactions assez lentes dont l'une, plus rapide, correspond à la transformation $2/1/2 \rightarrow 2/1/1$, ce dernier réagissant très lentement, ce qui explique sa présence pour une gamme de rapports cuivre / cyanurate assez étendue.

Nous proposons, pour expliquer la formation de ces différents composés, le schéma de réactions suivant, faisant intervenir un intermédiaire, le

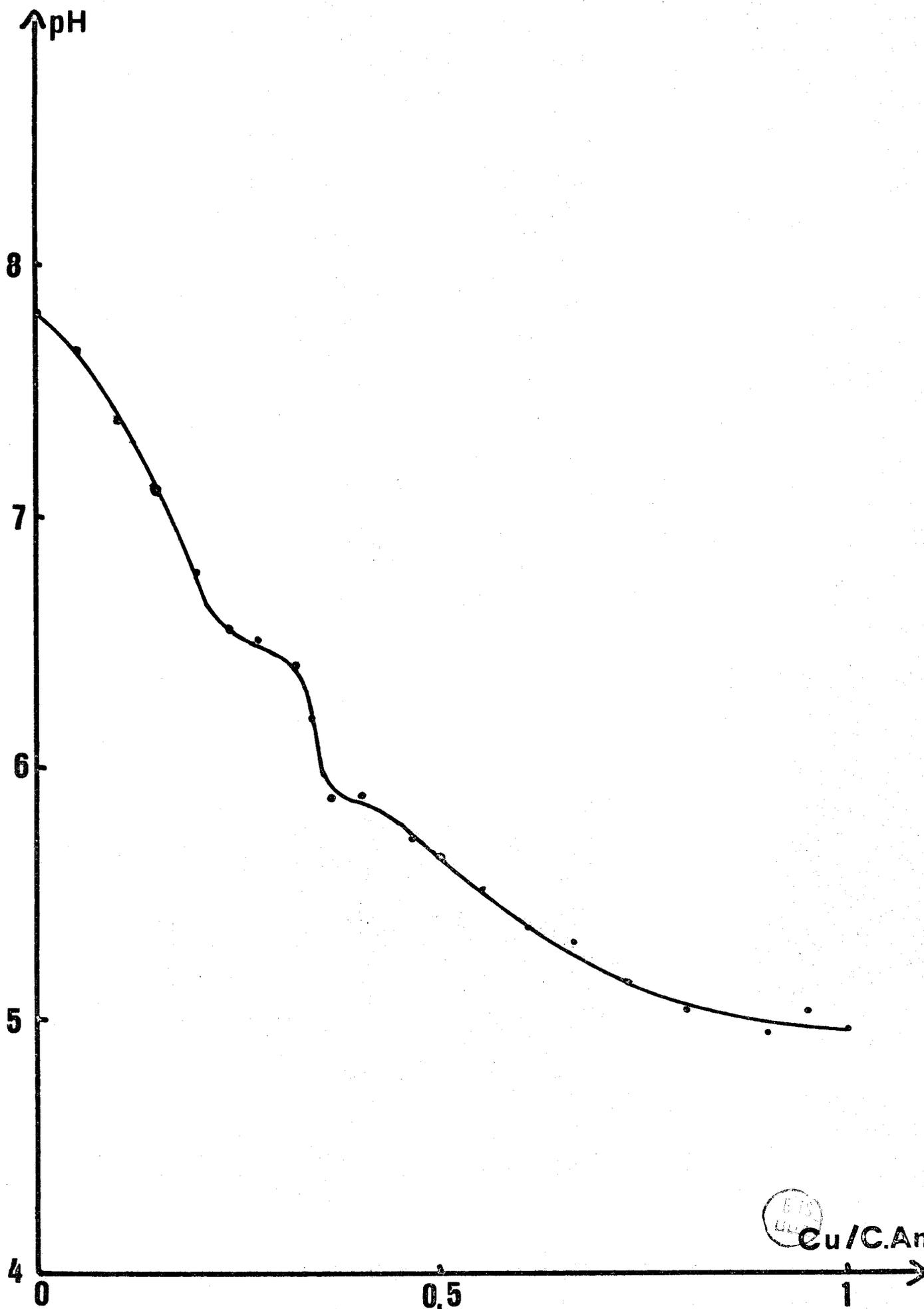


FIGURE 17

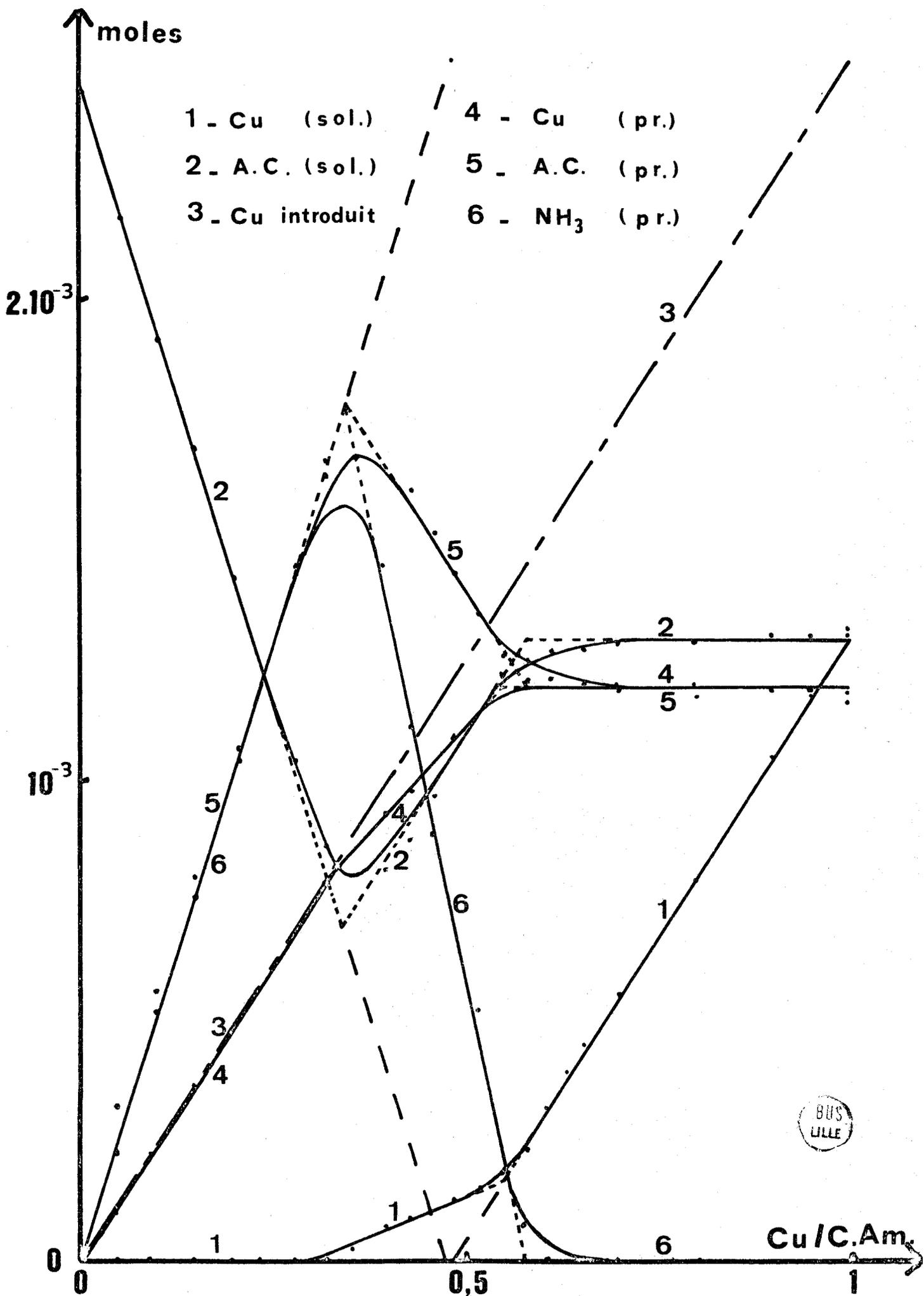


FIGURE 18

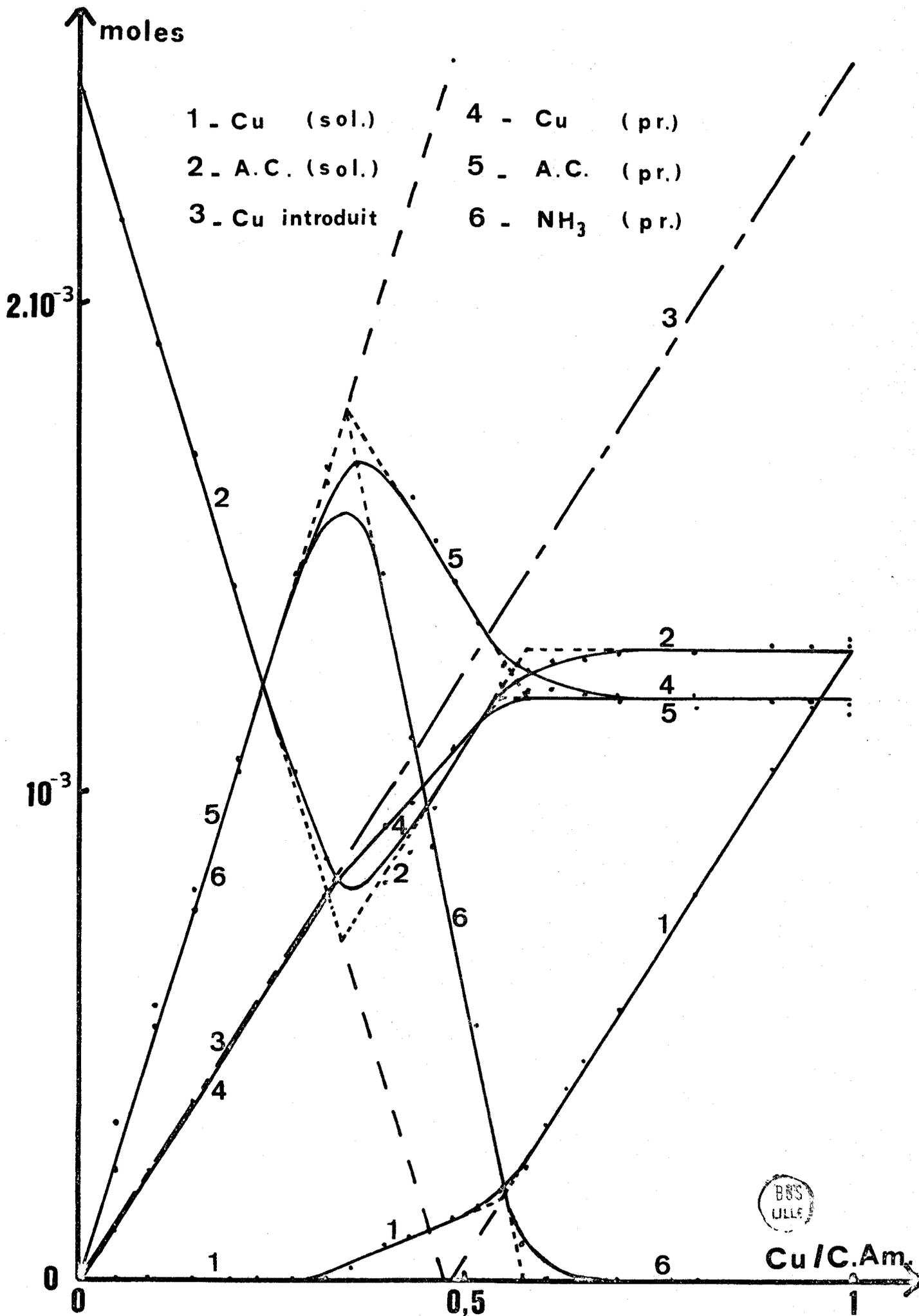
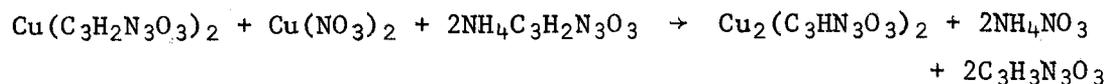
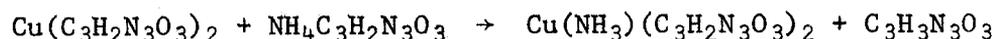
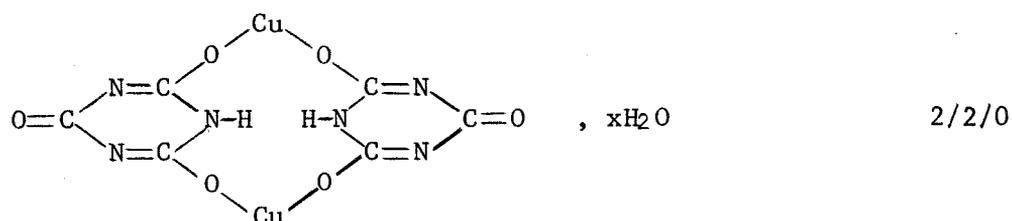
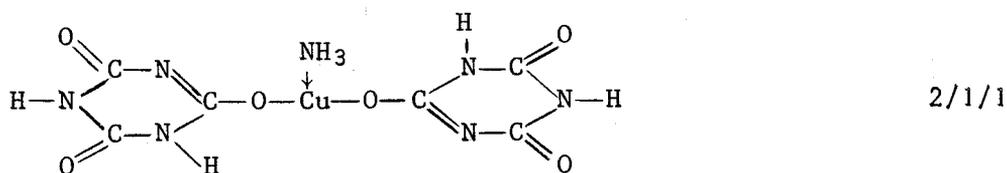
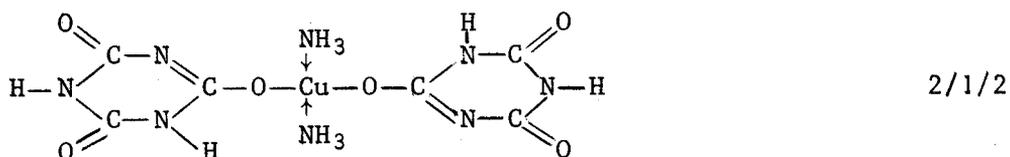


FIGURE 18

cyanurate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$, anhydre, semble-t-il (14), qui évolue rapidement:



Cet ensemble de réactions correspond donc à la réaction sur une molécule de nitrate de cuivre, de respectivement 4,3 et 2 molécules de cyanurate d'ammonium. Les formules développées des composés obtenus sont représentées par:



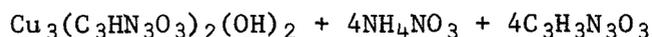
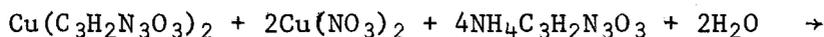
B - ADDITION DU CYANURATE D'AMMONIUM AU NITRATE DE CUIVRE

Quand le rapport cyanurate / cuivre croît de 0 à 1, nous n'observons pas de variation notable du pH; de même, les formes en présence semblent présenter des conductances voisines. Toutefois, des précipités différents apparaissent. Le premier, de couleur vert pâle, se forme pour des rapports inférieurs à 0,2; entre 0,3 et 0,8, un précipité de teinte vert clair, très fin, est présent, et au-delà, la coloration évolue vers le bleu - vert clair: nous retrouvons le précipité floconneux observé dans l'étude précédente pour des rapports voisins de 1.

Sur la figure 19 qui représente la variation des concentrations au cours de la réaction, il apparaît que la concentration en cuivre dans la solution (courbe (1)) diminue régulièrement jusqu'à être réduite de moitié; l'espèce cyanurique introduite en solution s'y retrouve d'abord totalement: le précipité n'en renferme donc pas. La pente de la courbe représentative du noyau cyanurique en solution devient ensuite les 2/3 de celle de la droite (3) qui représente la concentration totale en espèce cyanurique: il apparaît donc dans le précipité 1/3 d'acide cyanurique pour 1/2 de cuivre; le précipité de teinte vert clair est donc un composé 2/3. La concentration est ensuite constante en acide cyanurique: le composé 1/1 est à nouveau mis en évidence.

La concentration en cuivre dans le précipité croît régulièrement; celle du noyau cyanurique, nulle tout d'abord, s'élève ensuite lentement (composé 2/3), puis suit une pente telle que toute l'espèce cyanurique ajoutée précipite: nous obtenons alors le composé 1/1. La détermination de l'ammoniac dans les différents précipités ne donne aucun résultat; les précipités ne contiennent pas d'ammoniac, soit sous la forme NH_3 , soit sous la forme NH_4^+ . Le précipité de couleur vert clair peut être noté 2/3/0.

Comme précédemment, nous admettons le passage par une forme intermédiaire, le cyanurate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$, et nous écrivons:



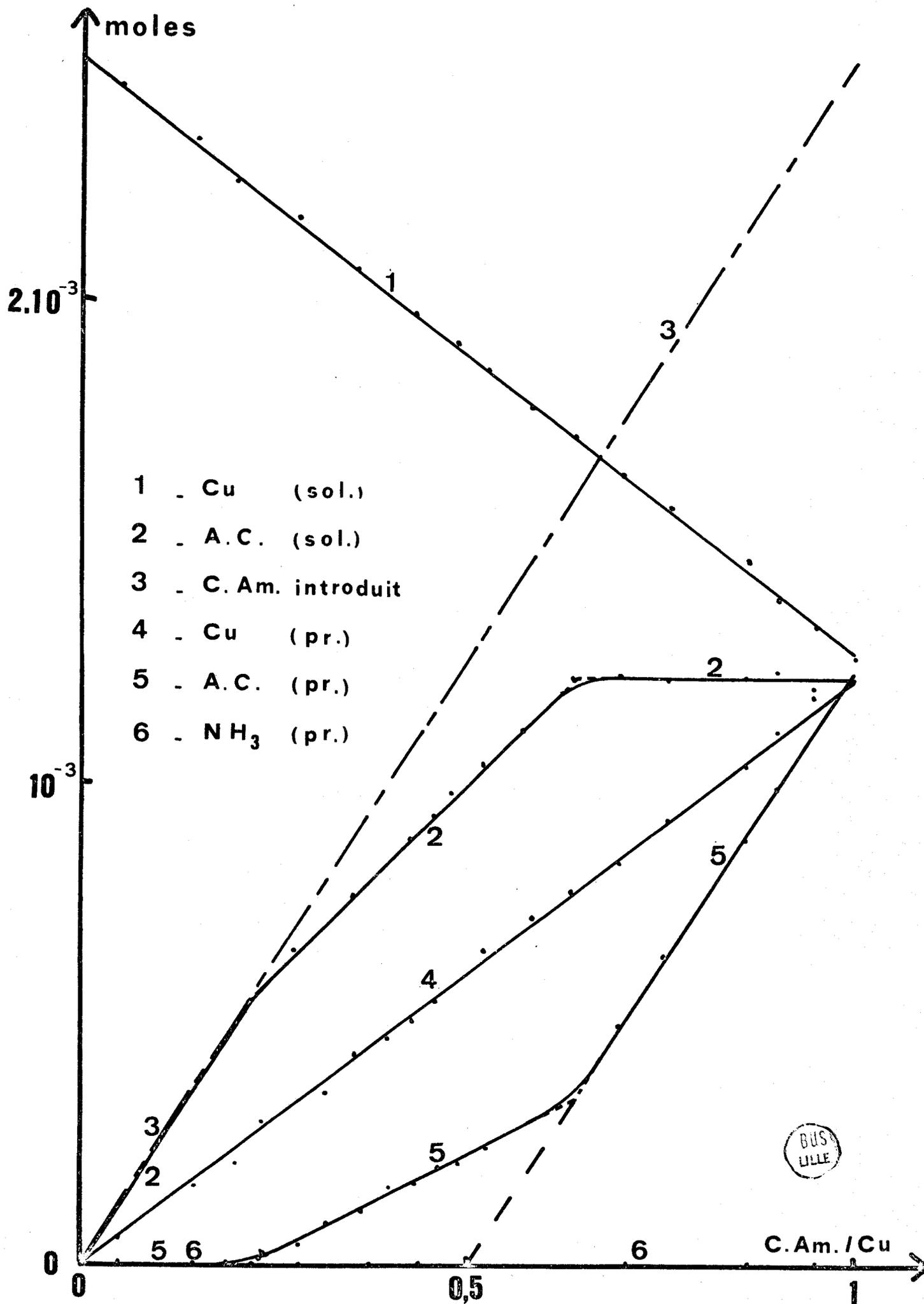
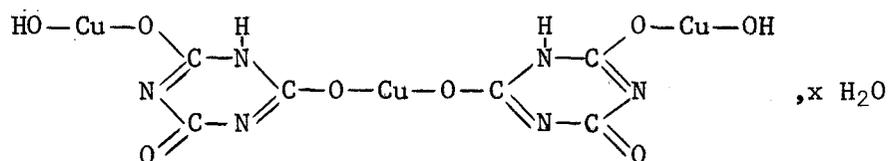


FIGURE 10

Nous proposons pour ce dernier cyanurate une formule développée du type:



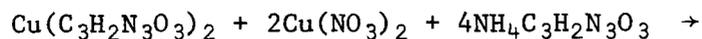
formule compatible avec les conditions de pH dans lesquelles la réaction a lieu.

L'analyse des ions nitrates, dans le précipité apparaissant quand le cyanurate d'ammonium est en faibles proportions, s'avère positive: il s'agit du nitrate basique de cuivre de formule $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OH})_2\}_3](\text{NO}_3)_2$, ce que confirme l'étude du spectre de rayons X.

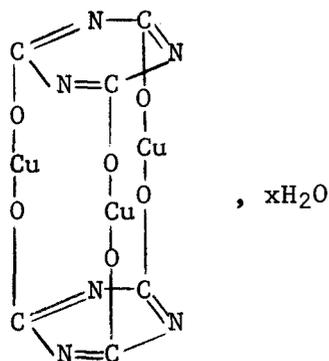
C - ETUDE DES REACTIONS A 60°C

Nous reprenons les expériences pour une température plus élevée, afin de connaître l'influence de celle-ci. Les courbes d'analyse obtenues présentent une grande similitude avec les précédentes. Ainsi les composés de teintes rose (2/1/2) et violette (2/1/1) sont à nouveau présents. Les composés de couleurs bleu vert clair (2/2/0) et vert clair (2/3/0) n'apparaissent plus; ils sont remplacés par un précipité floconneux de teinte bleu foncé. L'analyse des solutions et précipités montre qu'il s'agit encore d'un composé 2/3/0.

Une réaction du même type que les précédentes explique l'obtention de ce précipité:



Son aspect physique et ses conditions de formation laissent présager pour la formule développée de ce produit la représentation suivante:



CHAPITRE IV

ADDITION DE SOLUTIONS D'AMMONIAQUE A DES MELANGES

ACIDE CYANURIQUE-NITRATE DE CUIVRE DANS DIFFERENTS RAPPORTS

L'addition d'ammoniac à des solutions contenant cuivre et acide cyanurique dans différents rapports conduit à de nombreux précipités. Nous suivons l'évolution de la précipitation par pH métrie et effectuons l'analyse des différents composés obtenus, ainsi que des solutions restantes. Afin de connaître la zone de précipitation, nous opérons tout d'abord en milieu acide fort (acide nitrique) et suivons la neutralisation par pH métrie. Nous reprenons ensuite cette étude en l'absence d'acide libre et relevons les variations des différentes caractéristiques de notre étude. Nous agissons de la même façon pour l'étude de solutions concentrées. L'analyse comporte l'étude de la concentration restante de la solution en cuivre et acide cyanurique, et du précipité en cuivre, espèce cyanurique et ammoniac. Sur chacune des courbes d'analyse, la variation de la concentration initiale en ammoniac est représentée par la courbe (3). Certains des composés sont des hydrates: leur étude complète sera réalisée dans un chapitre suivant.

A - ETUDE pH METRIQUE DU SYSTEME

Nous préparons des solutions contenant 0,4 mole de nitrate de sodium, lequel assure la constance de la force ionique, et $4 \cdot 10^{-3}$ mole de cuivre, sous forme de nitrate, solutions que nous plaçons en milieu acide; le milieu acide est obtenu par addition de 5 ml d'acide nitrique concentré. A ces divers mélanges, nous ajoutons des quantités différentes d'acide cyanurique 10^{-2} mole/litre, de façon à obtenir les rapports acide cyanurique / cuivre suivants: 0; 0,5; 1; 2; 3 et 4. Ces mélanges sont complétés à 2 litres au moyen d'eau distillée dégazée.

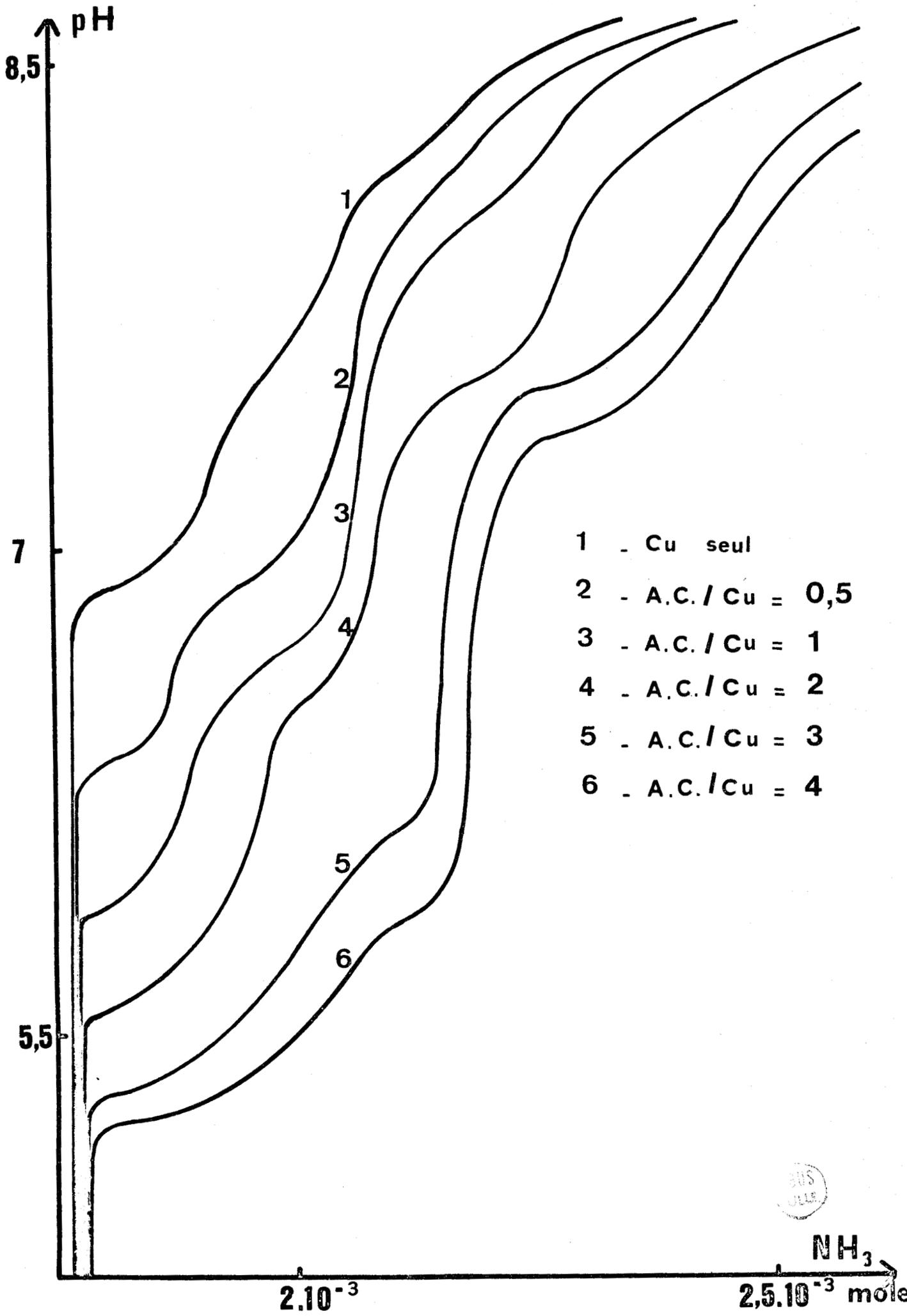
Pour chacune des solutions correspondant aux rapports étudiés, nous effectuons des prélèvements de 50 ml que nous introduisons en fioles de 100 ml. Nous y ajoutons des quantités variables de solutions titrées d'ammoniaque 0,2 mole/litre, de façon à balayer la zone 0 - 10^{-2} moles en NH_3 , soit 0 - 50 ml. Nous complétons à 100 ml et soumettons à l'agitation durant 48 heures. Nous mesurons ensuite le pH pour chacune des fioles et traçons la courbe donnant le pH en fonction du rapport NH_3/Cu , soit, en pratique, en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée.

Les 6 courbes obtenues sont placées sur un même graphique rendant compte de l'évolution du pH pour les différents rapports choisis (Fig 20). Au fur et à mesure de l'addition d'ammoniaque, l'acide libre HNO_3 est neutralisé: le pH croît d'abord très lentement, puis brusquement pour une addition de $1,75 \cdot 10^{-2}$ mole d'ammoniaque, ce qui correspond à la neutralisation de la totalité de l'acide nitrique. Sur chacune des courbes apparaît alors une légère diminution du pH, lequel se stabilise ensuite: cette anomalie est due à la précipitation et nous pouvons ne pas en tenir compte. Ces paliers du pH correspondent à l'apparition d'un précipité; le pH croît à nouveau et nous observons la transformation du précipité en un autre dont la présence effective se manifeste par une nouvelle stabilisation du pH. Nous connaissons ainsi la zone de précipitation des différents systèmes étudiés. Il apparaît d'autre part, que la présence d'acide cyanurique en quantités de plus en plus importantes, entraîne une diminution du pH de précipitation, à quantité d'ammoniaque égale.

Nous pouvons maintenant passer à l'étude particulière de chaque courbe. Nous préparons des fioles contenant les différents éléments du système dans des proportions correspondant à la précipitation, les solutions étant évidemment exemptes d'acide nitrique et de nitrate de sodium. La concentration en cuivre choisie est $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre, ce qui correspond à la présence de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mole dans les fioles de 100 ml. L'acide cyanurique est ajouté en quantités telles que les rapports étudiés précédemment soient à nouveau obtenus. Toutefois, pour le rapport acide cyanurique / cuivre = 8, la faible solubilité de l'acide cyanurique nous oblige à utiliser une concentration en cuivre de $1,25 \cdot 10^{-3}$ mole/litre. L'ammoniac est ajouté sous forme d'une solution ammoniacale de titre 0,5 mole/litre. Comme précédemment, à partir de 2 litres de solution initiale, nous faisons des prélèvements de 50 ml que nous plaçons en fioles de 100 ml; la quantité d'ammoniac ajoutée varie de 0 à $2 \cdot 10^{-2}$ mole, soit pratiquement de 0 à 40 ml, les additions maximales tendant à l'obtention de la saturation.

La courbe de pH métrique correspondant à un rapport acide cyanurique / cuivre égal à 0,5 (Fig 21) présente une montée du pH, puis un premier palier vers pH 6,20: un précipité de teinte vert foncé apparaît pour les rapports ammoniac / cuivre compris entre 0,5 et 0,8; quand ce rapport atteint 1, le pH de la solution augmente et le précipité présent est de couleur bleue; nous observons ensuite une nouvelle stabilisation du pH vers 6,40 qui s'accompagne de la précipitation d'un composé dont la coloration est bleu vert clair, le rapport NH_3/Cu variant alors de 1 à 2. Ce précipité disparaît au profit d'un composé de teinte vert foncé, quand ce rapport croît jusqu'à 2,5, tandis que le pH s'élève rapidement. Un palier de pente faible apparaît aussitôt, le rapport NH_3/Cu passant de 2,5 à 15: la solution laisse précipiter un composé de couleur bleu vert. Après une nouvelle croissance, le pH se stabilise encore vers 10,30: le rapport étudié est passé de 20 à 50 et un précipité de teinte violette est apparu. Le pH croît encore et devient constant à 10,75 pour un rapport NH_3/Cu supérieur à 60: le précipité alors recueilli est de couleur mauve.

Pour un rapport acide cyanurique / cuivre égal à 1 (Fig 22), la courbe de pH métrique présente beaucoup moins de variations: après une montée importante, le pH se stabilise entre 5,8 et 6, tandis que le rapport NH_3/Cu varie entre 0,5 et 2: la couleur du précipité que nous recueillons est bleu vert clair. Comme dans le cas précédent, le pH croît alors rapidement et un précipité de coloration vert foncé apparaît pour un rapport NH_3/Cu voisin de 2,5. Le pH



BUS
JUL 1968

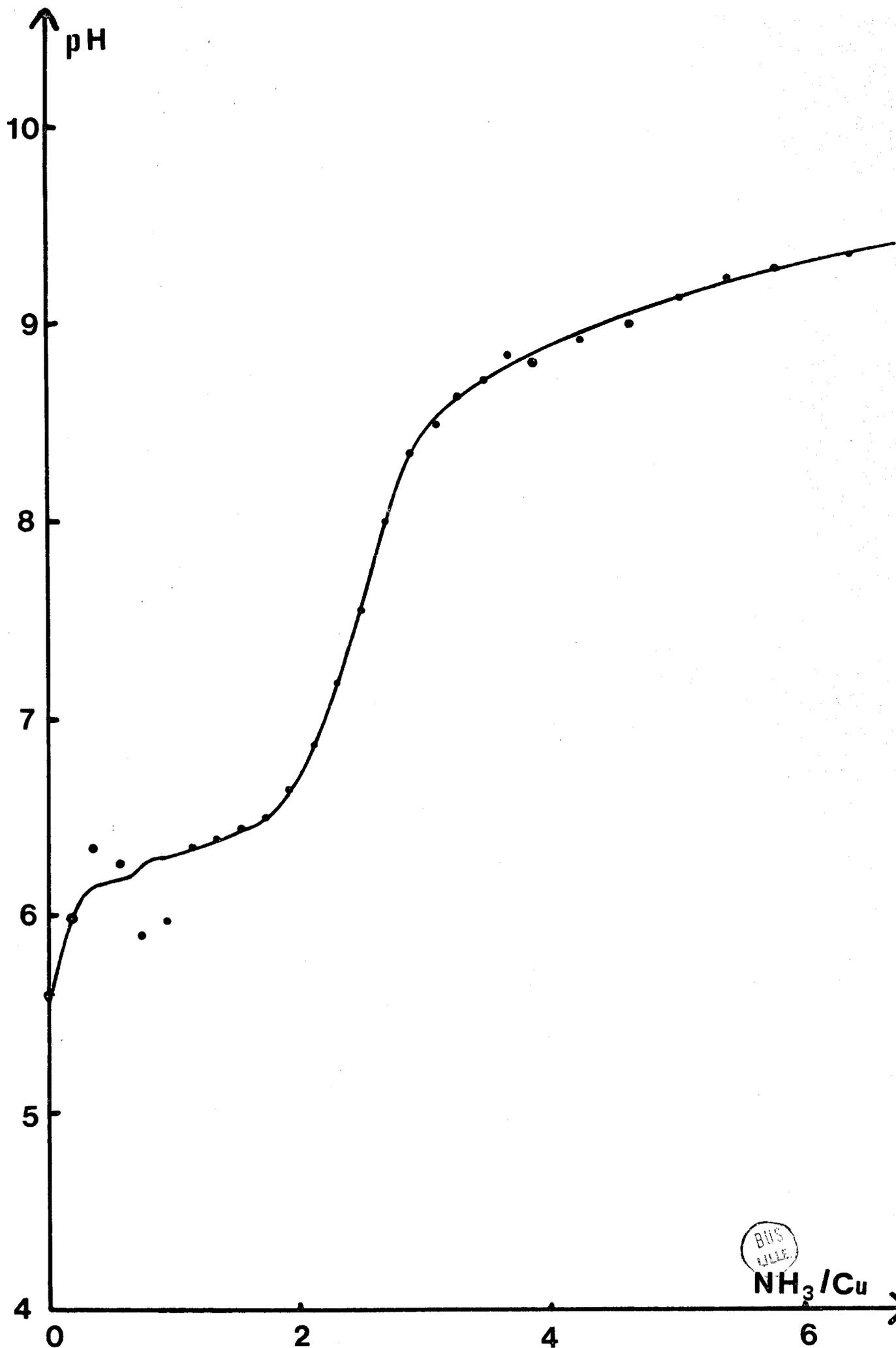
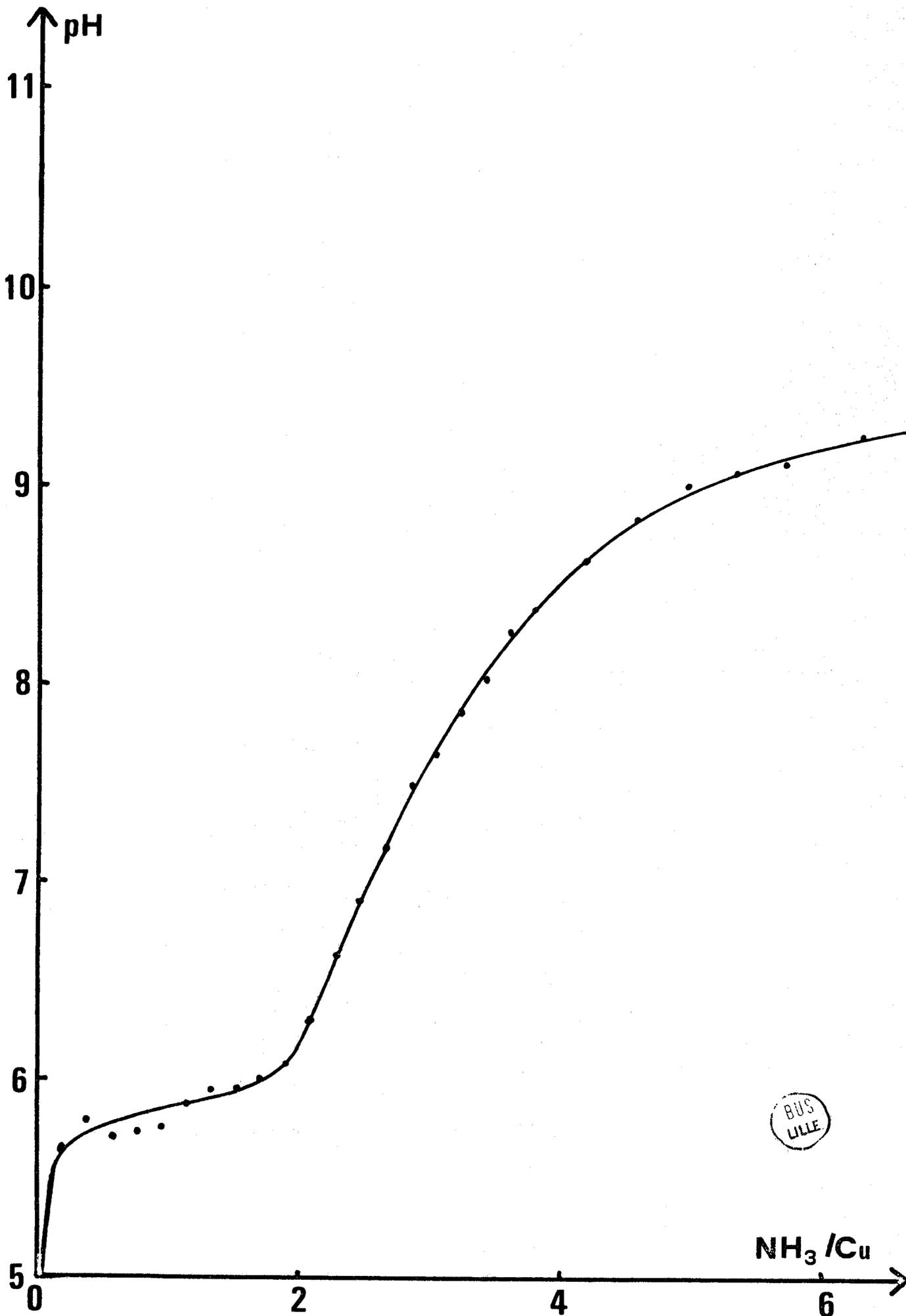


FIGURE 21



BUS
LILLE

FIGURE 22

augmente encore avec une pente de plus en plus faible et tend vers un palier à 9,65: cette zone correspond à une variation de NH_3/Cu de 2,5 à 15 et nous obtenons un précipité de teinte bleu vert comme dans l'étude précédente. Pour les valeurs de NH_3/Cu supérieures à 25, le composé obtenu est mauve foncé, et le pH est à nouveau stable entre 10,2 et 10,4 après une faible croissance.

L'étude pHmétrique du rapport acide cyanurique / cuivre égal à 2 (Fig 23) laisse apparaître, après une élévation, une stabilisation du pH vers 5,70: NH_3/Cu est voisin de 0,5 et le précipité recueilli est de couleur bleu vert clair. Quand ce rapport passe de 1 à 2, le pH se stabilise à 5,90 après avoir subi une nouvelle croissance et un composé de teinte vert clair précipite. Un composé dont la coloration est bleu vert clair est obtenu pour NH_3/Cu compris entre 2 et 2,5, tandis que le pH continue à croître lentement à partir de 7. Une nouvelle élévation suivie d'un palier vers pH 9,4 correspond à l'apparition d'un composé de teinte rose violacé, tandis que le rapport NH_3/Cu passe de 3,5 à 15. Le pH augmente ensuite et se stabilise vers 10,4, la couleur du précipité étant maintenant mauve foncé, ceci pour des valeurs de NH_3/Cu supérieures à 50.

La courbe caractéristique du rapport acide cyanurique / cuivre égal à 3 (Fig 24) présente 4 paliers auxquels correspondent 4 précipités différents au fur et à mesure que le rapport NH_3/Cu croît: entre 0,5 et 1 précipite un composé de teinte bleu vert pâle pour pH 5,6; entre 1,5 et 2,5, le pH est voisin de 5,8 puis commence à croître alors qu'un précipité de couleur vert clair est obtenu. Quand ce rapport devient voisin de 3, le précipité est de coloration violette et le pH de la solution atteint 6,8. Quand NH_3/Cu est supérieur à 4,5, le pH croît de plus en plus lentement puis se stabilise vers 10,2, tandis qu'un précipité unique, de couleur rose, est recueilli.

Quand nous portons le rapport acide cyanurique / cuivre à 4 (Fig 25), nous notons une stabilisation du pH à 5,5 après une forte croissance: le précipité présent, peu abondant, est de couleur rose grisâtre, pour une valeur de NH_3/Cu proche de 0,5. Entre 1 et 2, nous observons un précipité de teinte bleu vert pâle tandis que le pH s'élève lentement de 5,5 à 6 et que NH_3/Cu passe de 1 à 2. Pour des valeurs de ce rapport encadrant 3,5, nous isolons une poudre de couleur mauve clair, le pH relevé étant 6,6. Nous obtenons ensuite un précipité de teinte rose pour NH_3/Cu supérieur à 4,5 avec élévation lente du pH jusqu'à une valeur constante proche de 10,2.

L'étude du rapport acide cyanurique / cuivre égal à 8 (Fig 26) peut être considérée comme représentative des études réalisées en excès d'acide par rapport au cuivre. Pour des valeurs de NH_3/Cu comprise entre 1 et 3, le précipité obtenu est de teinte bleu vert clair, tandis que le pH, après un palier à 5,75, croît lentement jusque 6,3. La variation de ce rapport entre 4 et 5 s'accompagne de la précipitation d'un composé de teinte violette: le pH, constant à 6,5, croît ensuite faiblement. Entre 5 et 7, nous observons un précipité de couleur mauve clair, le pH variant lentement de 6,8 à 7,1. Au-delà de NH_3/Cu égal à 9, nous recueillons un précipité de teinte rose: le pH s'élève fortement puis se stabilise vers 10,2.

L'observation de ces résultats permet de définir clairement les zones de précipitation des différents composés obtenus. Nous pouvons, de plus, avancer que les composés de couleur verte ne contiennent que peu ou pas d'ammoniac, puisqu'ils se forment en présence de faibles quantités de ce corps; les précipités de teintes violettes, mauves ou roses, par contre, en présentent certainement. Ces renseignements sont évidemment insuffisants et il est nécessaire de passer à l'analyse des différents composants afin de pouvoir les déterminer.

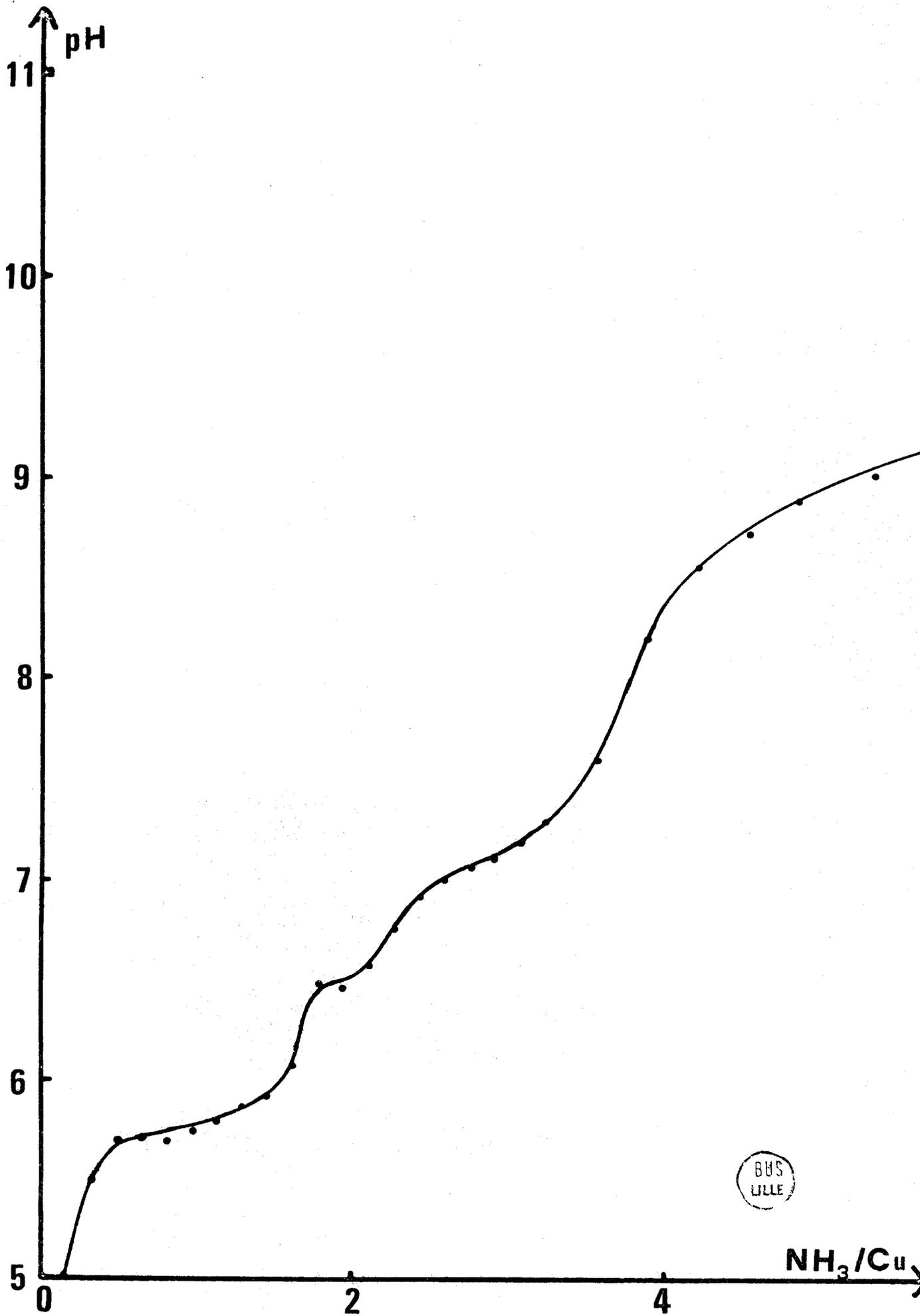


FIGURE 23

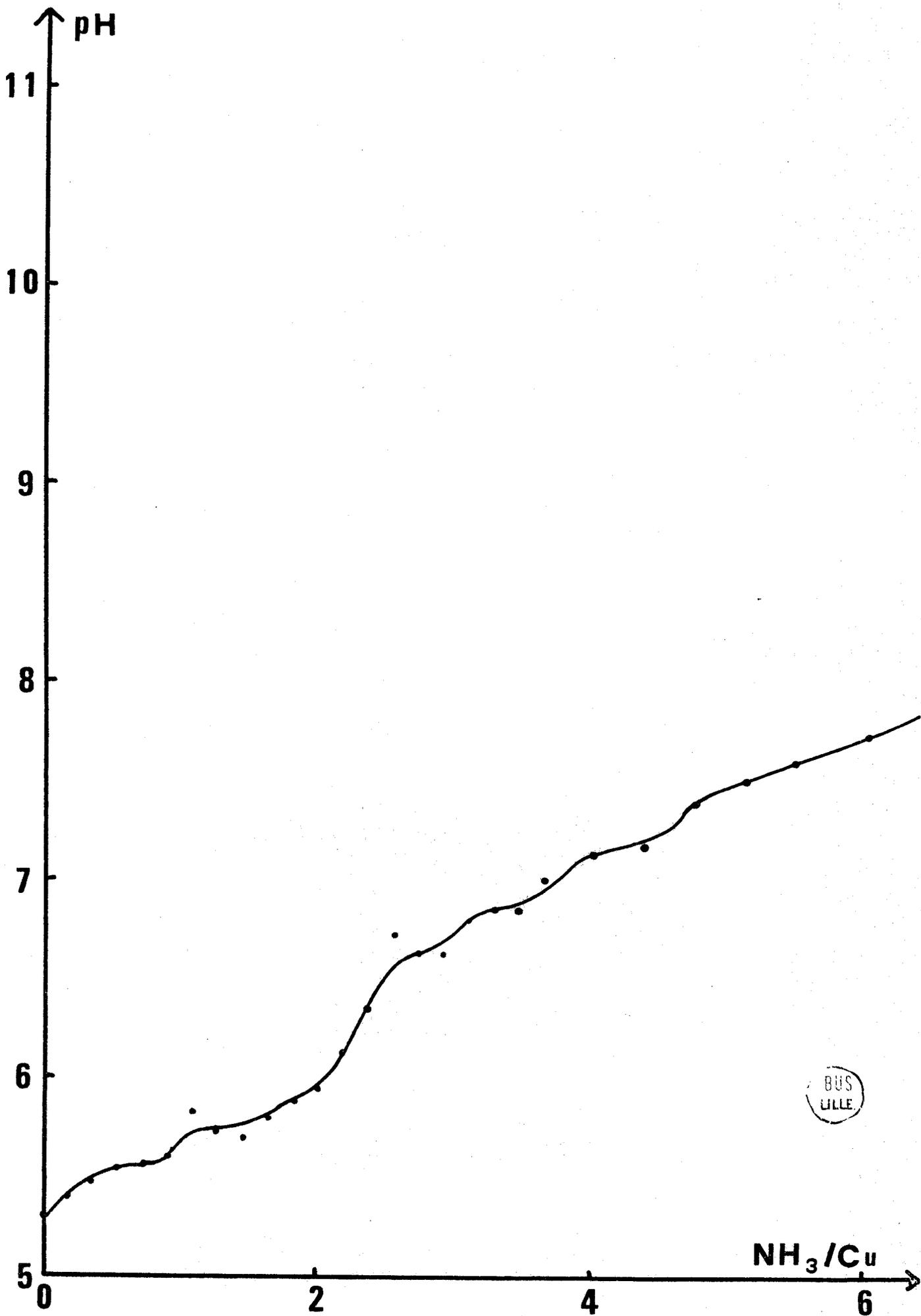


FIGURE 24

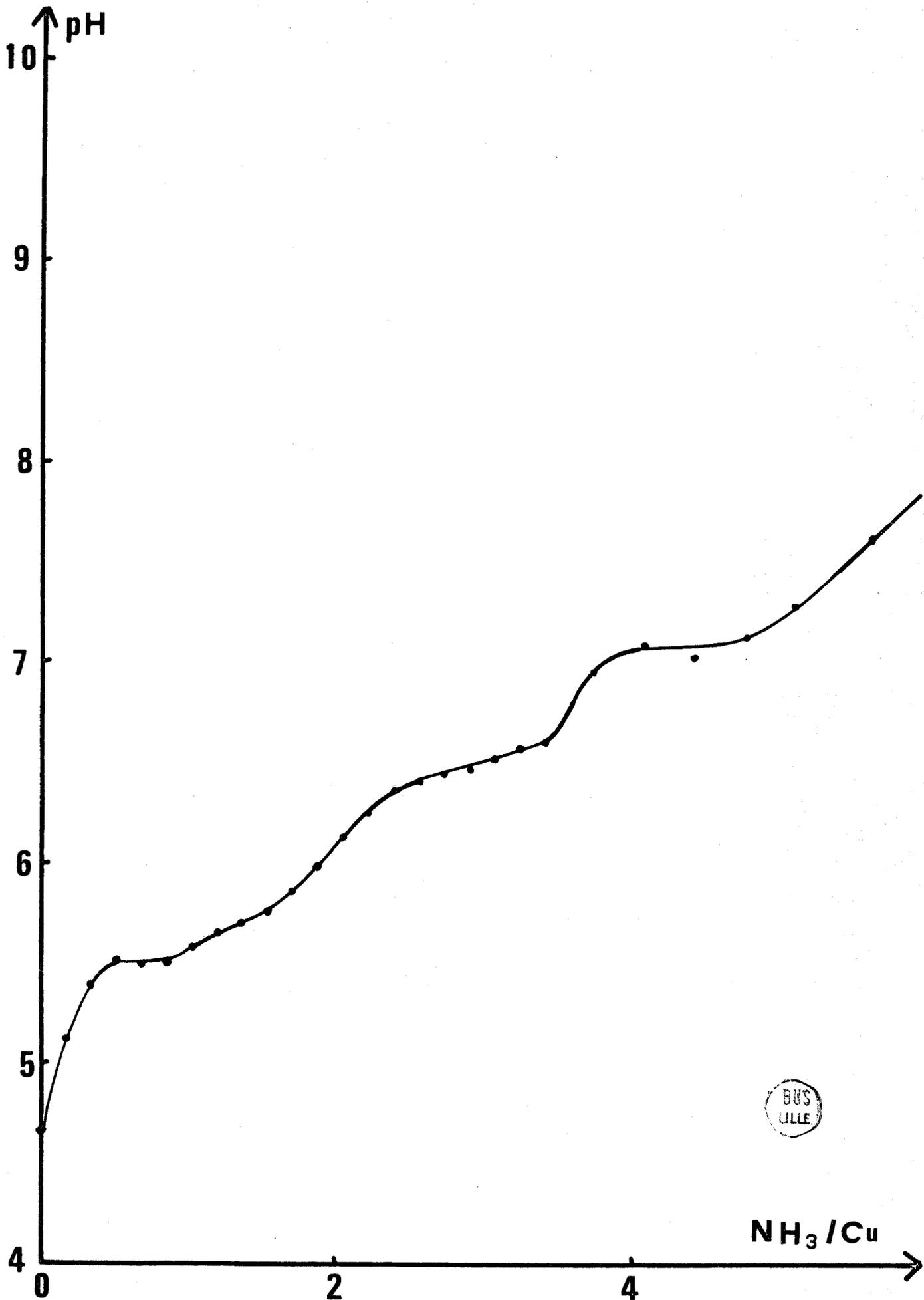
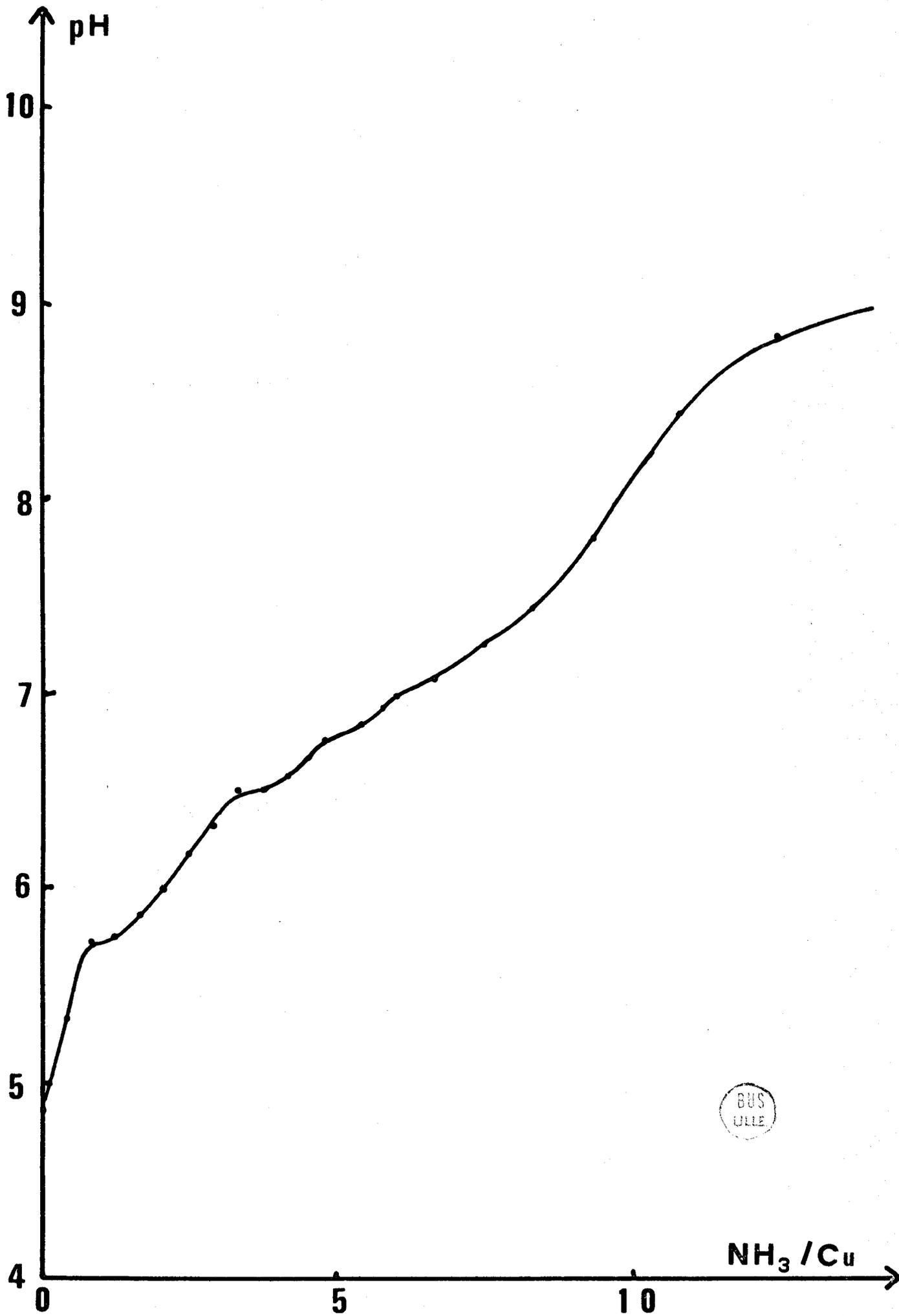


FIGURE 25



BUS
LILLE

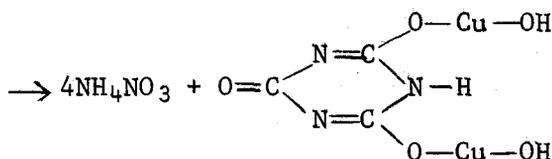
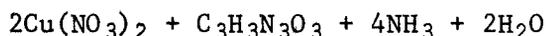
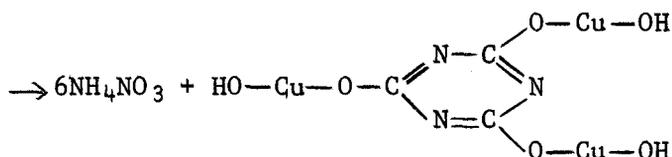
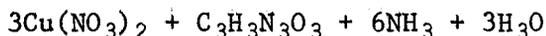
FIGURE 26

B - ETUDE ANALYTIQUE DES COMPOSES OBTENUS

Nous effectuons l'analyse des différentes espèces présentes dans les solutions et les précipités quand nous pouvons considérer les réactions comme complètes, soit en pratique après 48 heures d'agitation au minimum. Les concentrations initiales en cuivre demeurent constantes ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre) et seuls varient les rapports acide cyanurique / cuivre, puis les rapports ammoniac / cuivre. Toutefois, le rapport acide cyanurique / cuivre = 8 correspond à une concentration en cuivre plus faible ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mole/litre), par suite de la faible solubilité de l'acide cyanurique. Le dosage des ions nitrates a toujours prouvé que ceux-ci se retrouvent intégralement dans la solution, soit sous forme de nitrate d'ammonium, soit sous forme d'un mélange nitrate de cuivre - nitrate d'ammonium.

L'analyse des espèces présentes en solution et dans les phases solides pour un rapport acide cyanurique / cuivre égal à 0,5 (Fig 27) révèle l'existence de plusieurs précipités différents que l'étude pH métrique précédente nous a aidé à classer. Nous constatons sur toutes les courbes un retard à la précipitation, dû à la solubilité du précipité. La concentration des ions Cu^{2+} dans la solution diminue rapidement et régulièrement; elle devient nulle à partir du rapport $\text{NH}_3/\text{Cu} = 2$. En même temps, nous notons que la pente matérialisant l'apparition de l'espèce cyanurique dans le précipité est égale au tiers de la pente du cuivre. A cette variation de la concentration ammoniacale de la solution correspondent trois précipités de teintes successives: vert foncé, puis bleu jusque $\text{NH}_3/\text{Cu} = 1$ et bleu vert clair entre 1 et 2. Entre 2 et 2,5, nous obtenons à nouveau un précipité de couleur vert foncé qui contient tout le cuivre initial tandis que la quantité d'acide cyanurique en solution reste constante et égale au tiers de la quantité introduite. L'analyse de l'ammoniac dans ces différents précipités s'avérant négative, il s'ensuit que tous ces composés peuvent être notés 1/3/0 et qu'ils diffèrent probablement par leur hydratation. L'augmentation du rapport NH_3/Cu jusque 4 fait disparaître progressivement et totalement l'acide cyanurique de la solution. Le précipité de couleur bleu vert clair apparu contient tout le cuivre et tout l'acide cyanurique; l'ammoniac n'étant toujours pas présent, nous le notons 1/2/0. Nous pouvons

interpréter les réactions de formation de ces composés par les schémas suivants:



Quand l'ammoniac est en excès (NH_3/Cu compris entre 20 et 50), il y a réapparition des ions Cu^{2+} en solution sous forme de cupriammines, alors que l'acide cyanurique reste dans le précipité. Le précipité de couleur violet bleu qui est recueilli contient de l'ammoniac dans la proportion d'une molécule par atome de cuivre; le quart du cuivre se retrouvant dans la solution, il s'agit donc d'un composé 2/3/3. Quand l'ammoniac est en grand excès, nous obtenons un précipité de teinte mauve clair où tout l'acide cyanurique et la moitié du cuivre initial sont présents: ce composé contient une molécule d'ammoniac pour un cuivre (composé 1/1/1), et sa couleur devient de plus en plus foncée à mesure que la concentration en ammoniac augmente, donc probablement à mesure qu'il fixe de l'ammoniac, tandis que le précipité passe de plus en plus en solution.

L'étude du rapport acide cyanurique / cuivre = 1 (Fig 28) présente beaucoup d'analogies avec la précédente: nous obtenons le précipité de teinte bleu vert clair mentionné plus haut (1/3/0) quand NH_3/Cu varie entre 0 et 2; la solution ne contient plus alors de cuivre tandis que les 2/3 de l'acide cyanurique y sont encore présents. Quand NH_3/Cu passe de 2 à 2,5, la quantité d'espèce cyanurique dans le précipité reste constante et le précipité de couleur vert foncé qui apparaît est également de la forme 1/3/0. Le dosage de l'acide cyanurique dans le précipité montre que la proportion de celui-ci diminue à mesure que le rapport NH_3/Cu tend vers 4, rapport pour lequel la moitié de l'acide se retrouve dans le précipité; celui-ci, également de coloration

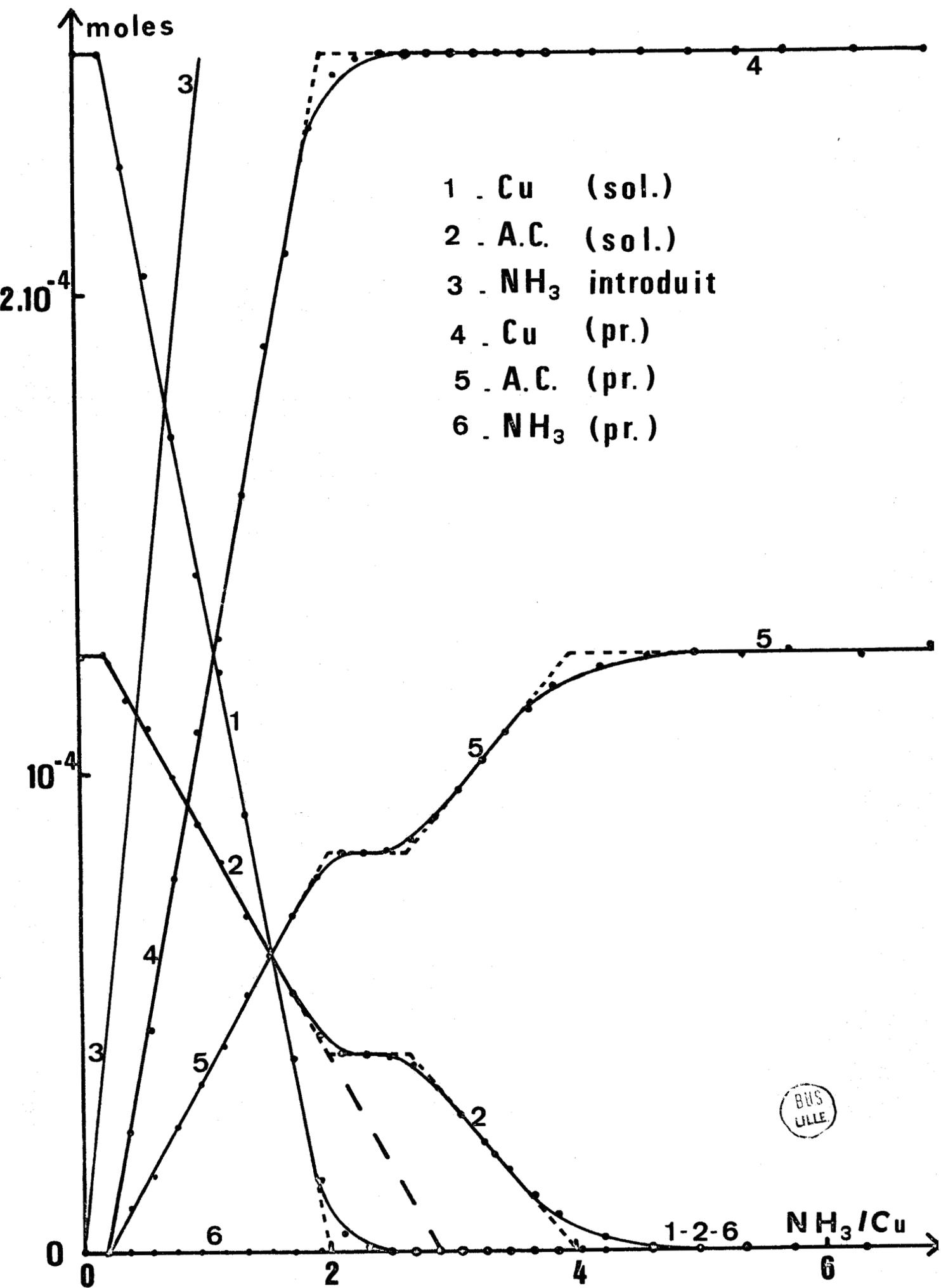


FIGURE 27

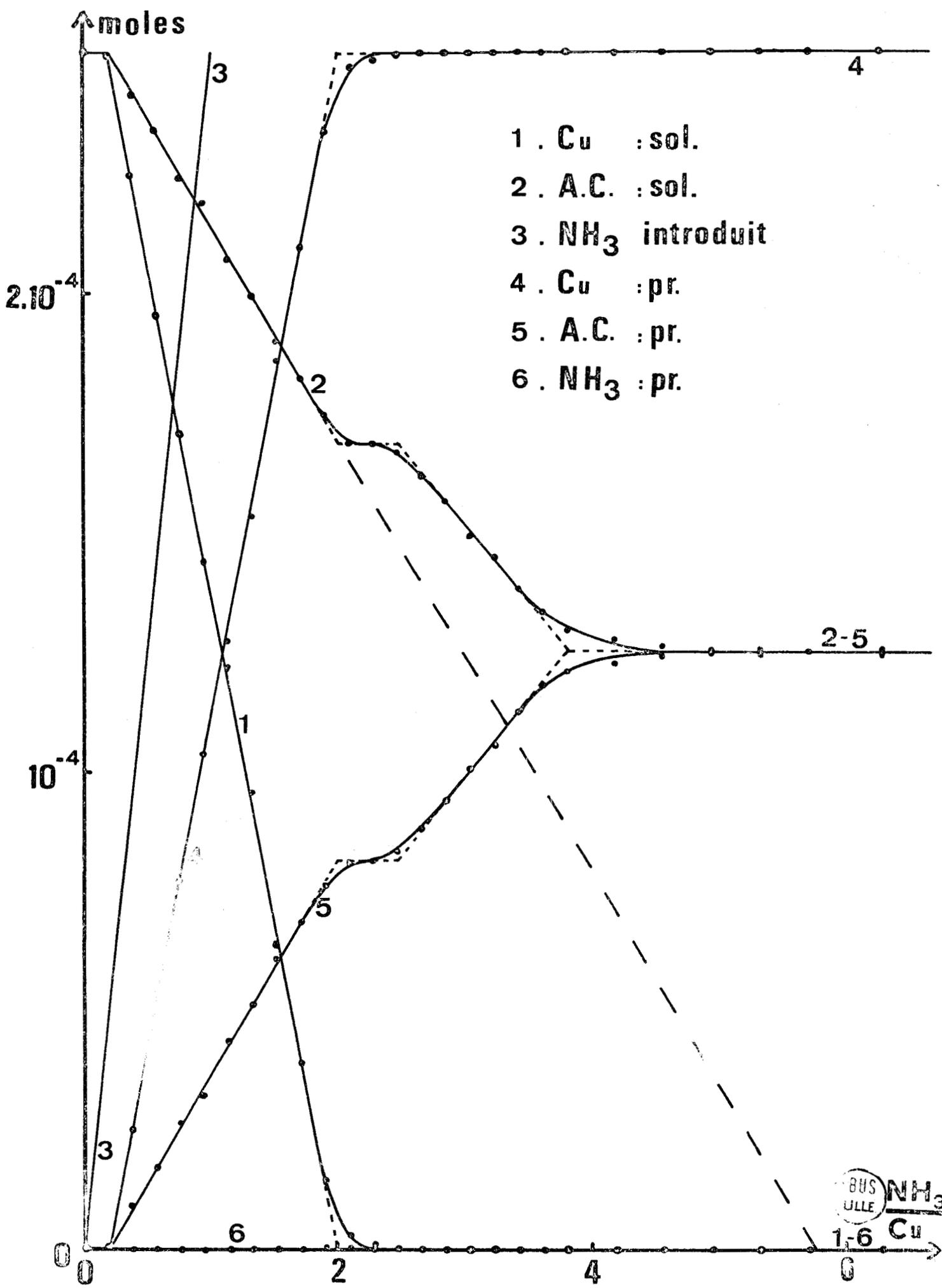
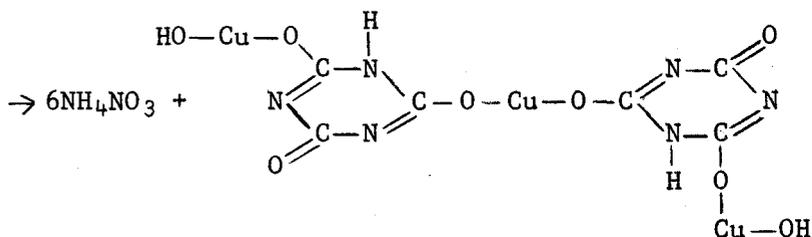
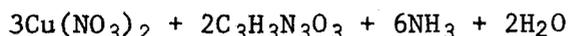
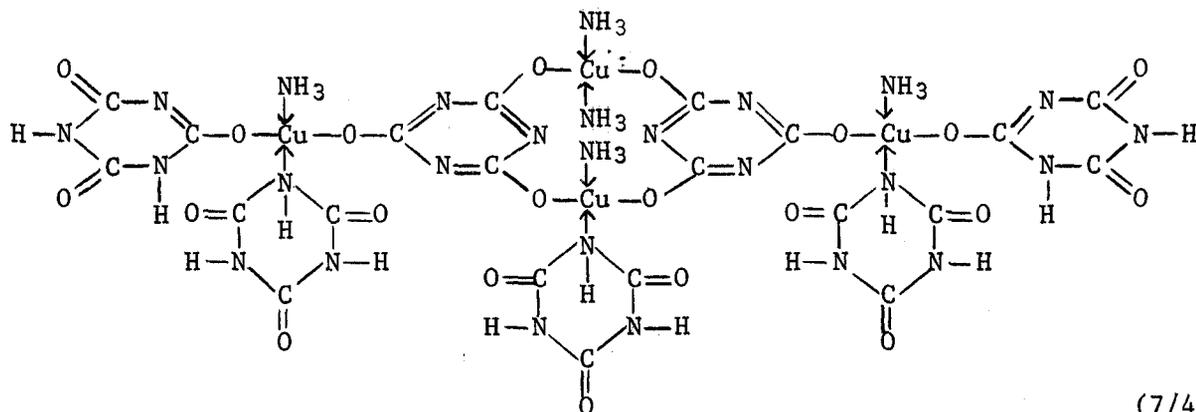
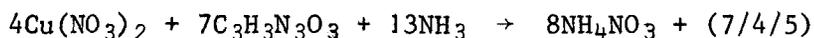


FIGURE 23

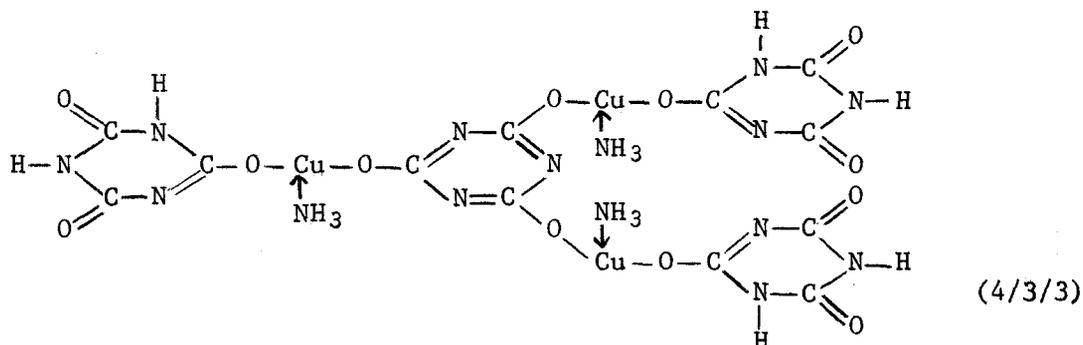
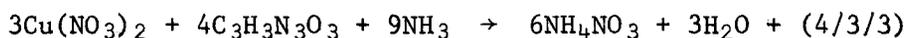
bleu vert clair, est donc noté 1/2/0. Quand l'ammoniac devient excédentaire, la majeure partie de l'acide cyanurique passe dans le précipité, tandis qu'un peu de cuivre est décelable en solution: le composé obtenu est de teinte mauve foncé et contient autant d'acide cyanurique que de cuivre, tandis que l'ammoniac est en concentration double d'abord, puis triple du cuivre: ces composés sont de la forme 1/1/2 et 1/1/3. Dans ce cas comme dans le précédent, l'augmentation de la concentration en ammoniac de la solution s'accompagne d'une dissolution du précipité.

L'étude pH métrique du rapport acide cyanurique / cuivre = 2 fait apparaître 5 précipités différents. Le premier, coloré en bleu vert clair, apparaît quand NH_3/Cu reste voisin de 0,5: le cuivre et l'acide cyanurique disparaissent de la solution avec une pente identique (Fig 29); ce produit, exempt d'ammoniac comme les deux suivants, est de la forme 1/1/0. Le second précipité correspond à la variation de NH_3/Cu entre 1 et 2: le cuivre continue à disparaître de la solution en suivant la même pente, pente telle que tout le cuivre est précipité au rapport 2; la concentration en acide cyanurique de la solution diminue également, mais avec une pente égale aux 2/3 de la précédente, de telle sorte que ce composé de teinte vert clair sera noté 2/3/0. Nous notons alors une brusque remontée de la concentration en acide de la solution; cette concentration reste constante quand NH_3/Cu varie entre 2 et 2,5; le précipité de coloration bleu vert clair renferme tout le cuivre et le sixième de l'acide initial: il est du type 1/3/0. L'acide cyanurique apparaît alors en quantités notables dans le précipité qui prend une teinte rose violacée; il en est de même de l'ammoniac; au rapport $\text{NH}_3/\text{Cu} = 3,25$, les concentrations des différentes espèces restent constantes: l'analyse conduit à un composé 7/4/5. Pour NH_3/Cu supérieur à 60, le précipité prend une teinte mauve foncé: l'acide cyanurique est réapparu en solution de même qu'un peu de cuivre; le produit obtenu est de la forme 1/1, la concentration en ammoniac de la solution favorisant le passage du composé 1/1/2 au 1/1/3. Les réactions suivantes peuvent être explicitées:





Le comportement de l'acide cyanurique et du cuivre dans le rapport 3, en présence d'ammoniac, présente une certaine similitude avec le précédent (Fig 30). Jusqu'au rapport $\text{NH}_3/\text{Cu} = 1$, acide et cuivre diminuent dans la solution avec la même pente: le composé de teinte bleu vert clair 1/1/0, déjà isolé est retrouvé ici. Quand la concentration en ammoniac croît en solution, la pente de la droite représentative du cuivre est telle que le cuivre est totalement précipité pour le rapport $\text{NH}_3/\text{Cu} = 2$; l'analyse de l'espèce cyanurique dans le précipité révèle qu'après un palier, la pente d'apparition s'élève de telle manière que l'acide cyanurique représente en moles les 2/3 du cuivre; un nouveau palier apparaît au-delà du rapport 2, jusqu'à 2,5: ce précipité est de couleur vert clair. L'acide diminue à nouveau fortement en solution tandis que l'ammoniac est décelé dans le précipité: l'analyse nous conduit à considérer le composé de teinte violette obtenu comme étant de la forme 4/3/3. L'apparition de ce composé correspondant à un rapport NH_3/Cu égal à 3, nous écrirons:



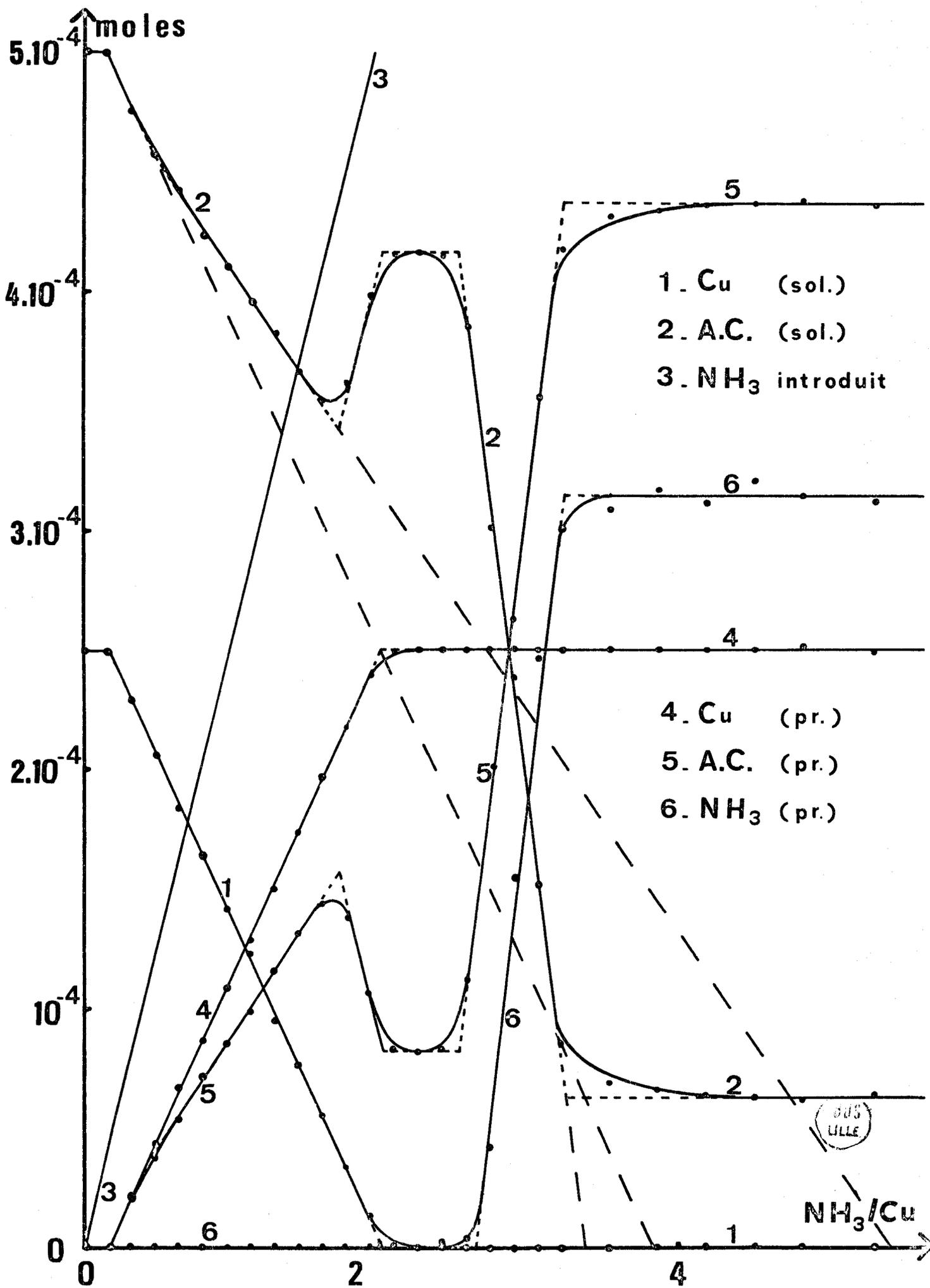


FIGURE 29

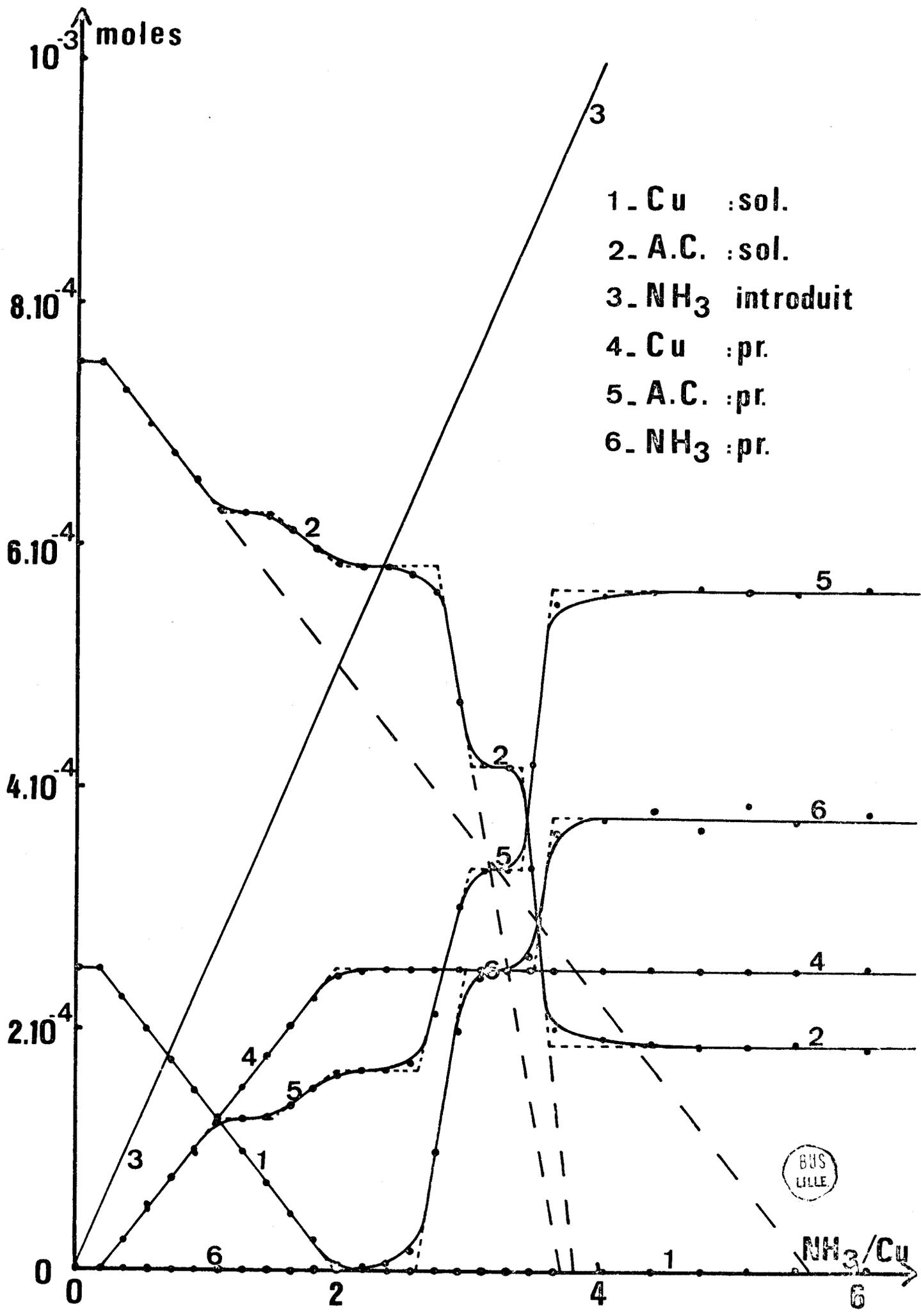
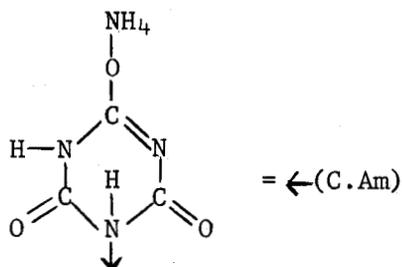
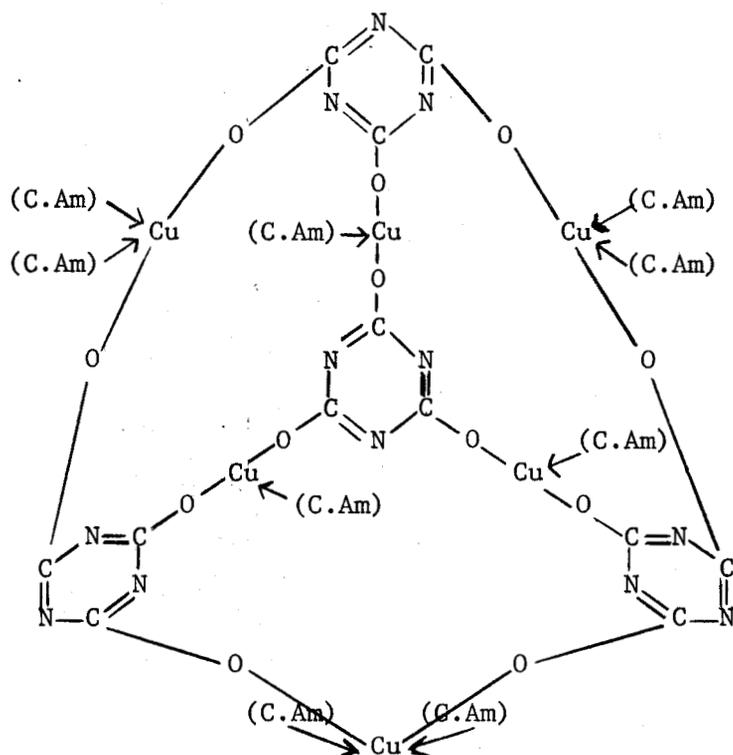
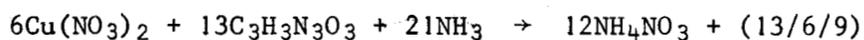
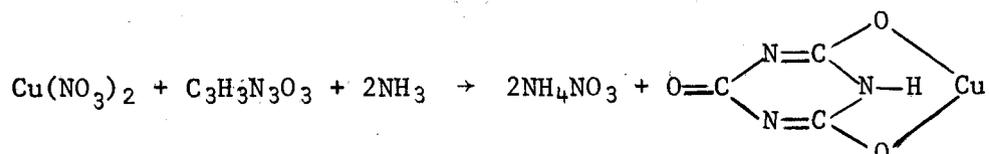


FIGURE 30

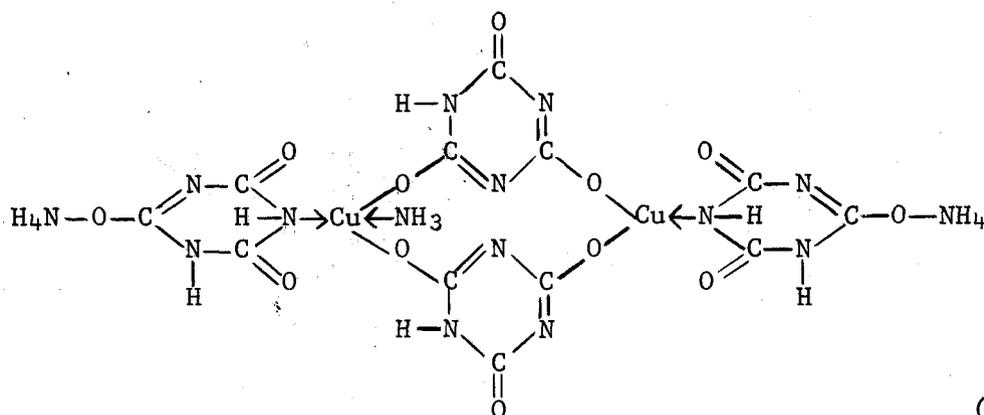
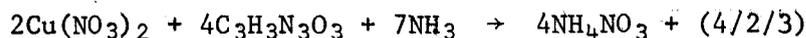
Quand le rapport NH_3/Cu devient supérieur à 3,5, un composé unique est obtenu: ce composé est de teinte rose; le précipité se présente sous la forme 13/6/9. Le schéma de réaction suivant peut en expliquer la formation:



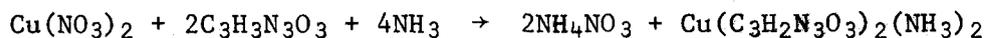
L'acide cyanurique et le nitrate de cuivre, pris dans les proportions 4/1 (Fig 31), laissent apparaître 3 précipités principaux. Quand NH_3/Cu est supérieur à 1, le cuivre et l'acide cyanurique disparaissent de la solution avec une pente identique: le précipité de couleur bleu vert pâle obtenu est encore le 1/1/0 trouvé précédemment, le dosage de l'ammoniac s'avérant négatif.



Quand NH_3/Cu passe de 2,5 à 3,5, l'acide cyanurique et l'ammoniac disparaissent rapidement de la solution: le précipité contient alors tout le cuivre initial et la moitié de l'acide cyanurique; l'ammoniac et le cuivre étant dans un rapport 3/2, le précipité de teinte mauve clair obtenu s'écrit donc 4/2/3:



Au-delà du rapport $\text{NH}_3/\text{Cu} = 4$, le précipité fixe seulement de l'ammoniac et se transforme en un composé de teinte rose (2/1/2), déjà rencontré:



En excès d'ammoniac, cette molécule fixe encore une molécule d'ammoniac: on atteint ainsi un composé 2/1/3 coloré en rose violacé.

Quand l'acide cyanurique est en excès devant le cuivre (Fig 32 - rapport 8), un précipité 1/1/0 de teinte bleu vert clair, identique aux précédents apparaît, quand NH_3/Cu varie de 1 à 3: tout le cuivre est alors disparu de la solution et le précipité de couleur bleu vert laisse la place à un autre de teinte violette qui présente un rapport acide cyanurique / cuivre égal à 13/6; l'ammoniac est en proportion double du cuivre: ce précipité est noté 13/6/12:

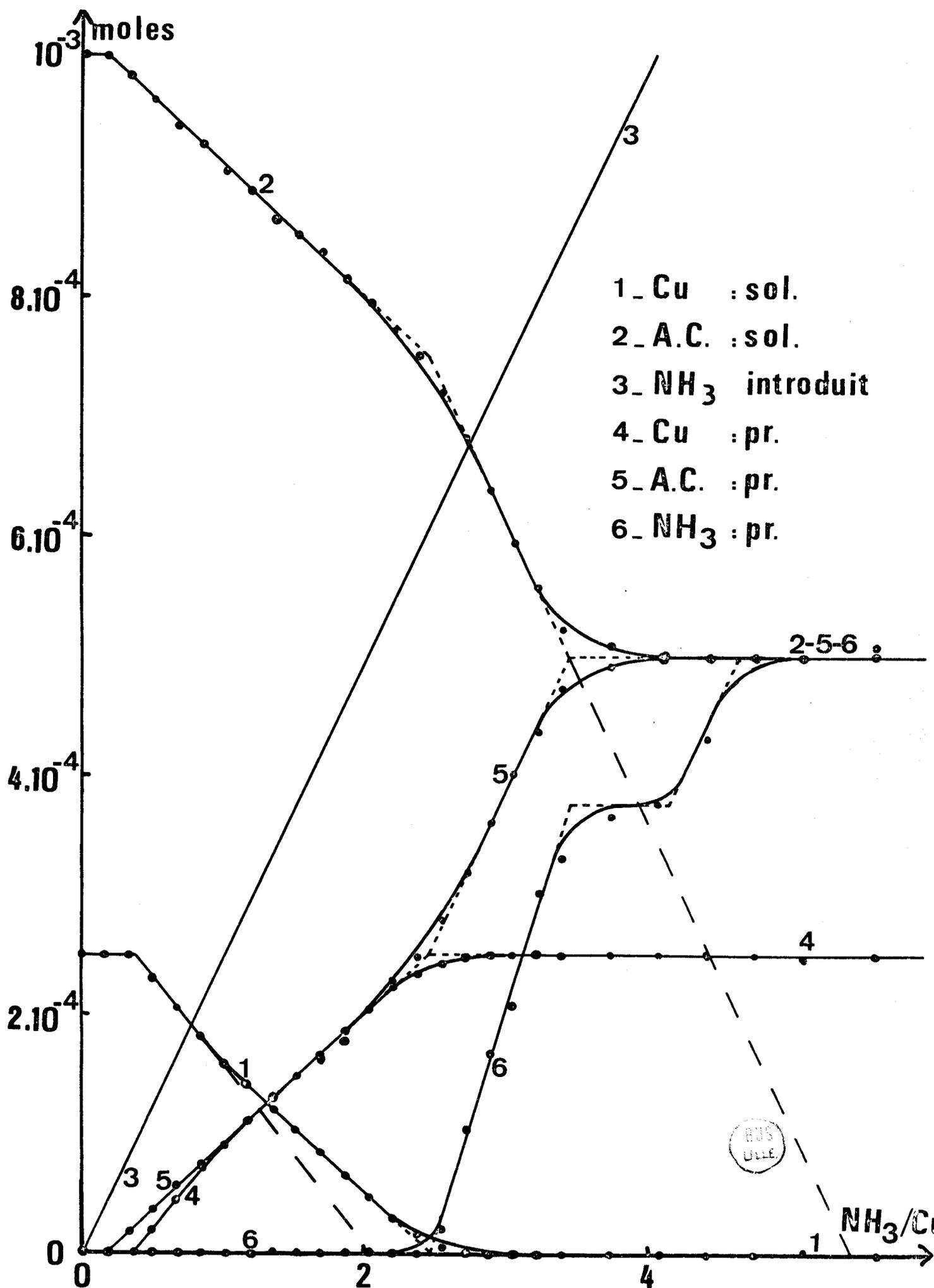


FIGURE 31

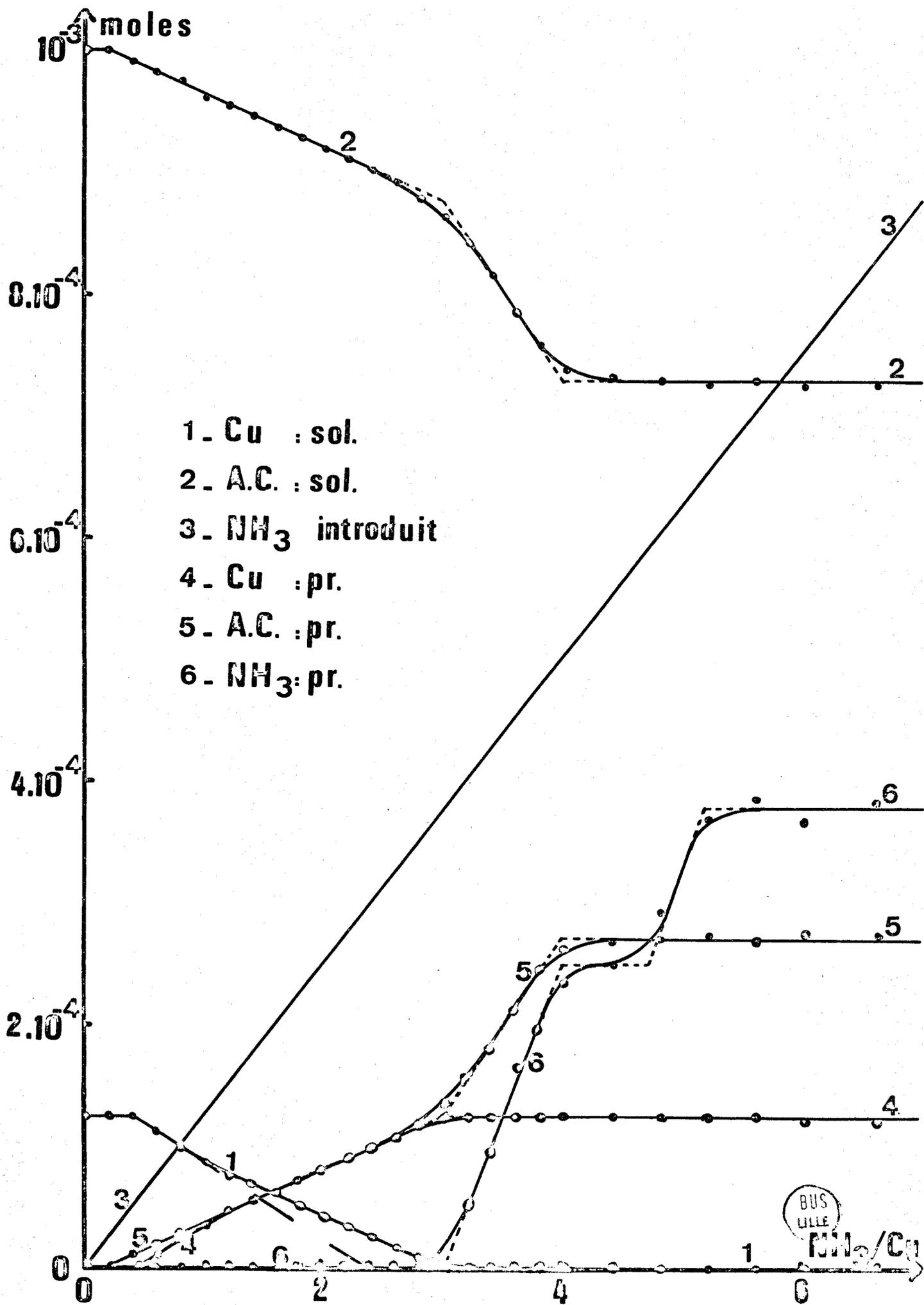
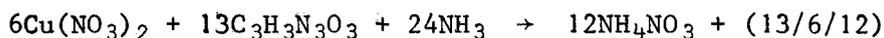


FIGURE 32



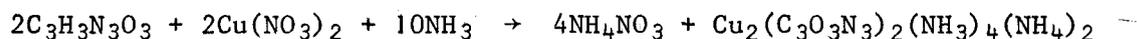
La formule développée de ce dernier composé peut se déduire de celle du précipité 13/6/9 citée dans un paragraphe antérieur, par fixation d'une molécule d'ammoniac sur chaque atome de cuivre lié à une seule molécule de cyanurate d'ammonium.

Les rapports NH_3/Cu supérieurs coïncident avec l'apparition d'un nouveau précipité de formule voisine du précédent, mais plus riche en ammoniac: ce composé, de teinte mauve clair, semble répondre à la formule 13/6/18, 6 des 9 molécules d'acide cyanurique fixées par effet donneur semblant retenir chacune une molécule supplémentaire d'ammoniac. L'addition d'ammoniac en excès conduit à un précipité dont la couleur est rose clair et qui fixe probablement 3 nouvelles molécules d'ammoniac sur les 3 molécules d'acide restantes.

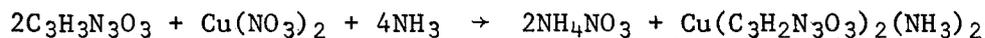
Il ressort de toute cette étude que de nombreux composés peuvent être obtenus à partir du système cuivre - acide cyanurique - ammoniac. Pour des pH acides ou faiblement basiques, nous remarquons que les composés ne fixent pas d'ammoniac: ce sont en général des hydrates et la plupart présentent des groupements hydroxyles sur le cuivre. En milieu basique, l'ammoniac est présent dans les précipités dont la couleur passe du bleu vert ou vert au violet ou rose: dans leur majorité, ce ne sont plus des hydrates et le cuivre fixe des molécules d'ammoniac par effet donneur - accepteur, ainsi que des molécules de cyanurate d'ammonium. D'autre part, nous ne pouvons pas atteindre pour les concentrations choisies, les composés du type 3/1 et 4/1 que l'on pourrait attendre. Dans ce but, nous avons réalisé une étude de quelques cas particuliers, en choisissant une concentration fixe en acide cyanurique, proche de la saturation ($2 \cdot 10^{-2}$ mole/litre); nous avons ainsi, pour les principaux rapports (1, 2, 3 et 4), analysé les précipités obtenus pour des valeurs de NH_3/Cu convenablement choisies.

Le rapport acide cyanurique / cuivre = 1 entraîne pour des rapports NH_3/Cu inférieurs à 1, la précipitation d'un composé de teinte bleu vert clair qui se présente comme le précipité 1/1/0 obtenu lors de l'action du cyanurate d'ammonium sur le nitrate de cuivre; l'analyse confirme cette proposition et l'étude infra-rouge ultérieure nous montrera qu'il s'agit en fait du 2/2/0. L'augmentation du rapport NH_3/Cu provoque la disparition de ce composé alors que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ précipite. Un seul composé pur est obtenu ensuite: il correspond à la valeur 5 pour ce rapport, et contient tout le cuivre et l'acide cyanurique;

ce produit, déjà rencontré, est de couleur violet foncé et le dosage de l'ammoniac donne 3 molécules d'ammoniac par cuivre: il s'agit donc du 1/1/3 (en fait 2/2/6).

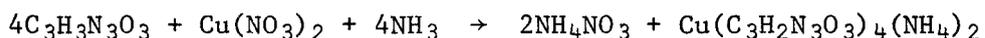
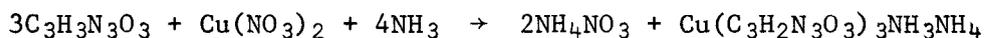


Quand l'acide cyanurique de départ est en proportion double du cuivre le précipité de teinte bleu vert clair se retrouve jusqu'au rapport $NH_3/Cu = 2$; de même que précédemment, ce précipité disparaît et l'hydroxyde précipite, puis un composé de couleur rose apparaît. Pour $NH_3/Cu = 4$, ce précipité contient tout le cuivre et l'acide cyanurique, ainsi que la moitié de l'ammoniac introduit: nous le notons 2/1/2 et la réaction s'écrit:



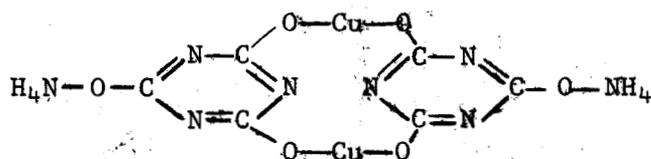
L'addition d'ammoniac en excès conduit à un précipité de couleur bleu foncé qui, instable, se transforme à l'air en un composé de teinte rose violacée: l'analyse de ce dernier permet de déduire qu'il est de la forme 2/1/3, soit $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2(NH_3)_3$. Nous pouvons donc penser que le composé bleu instable est le 2/1/4: $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2(NH_3)_4$.

L'étude des rapports acide cyanurique / cuivre = 3 et 4 se présente de façon semblable: tant que NH_3/Cu reste inférieur à 2, le précipité de teinte bleu vert clair 2/2/0 apparaît. Un mélange est ensuite recueilli à mesure que la réaction a lieu et quand l'ammoniac introduit est 4 fois supérieur au cuivre, un précipité pur est obtenu: il présente les colorations bleu violet, de composition 3/1/2 dans le premier cas, et violette, de composition 4/1/2 dans le second cas:

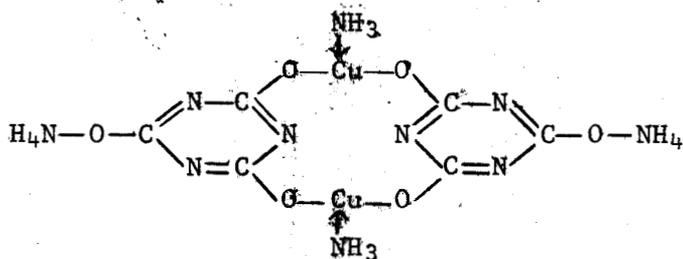


L'excès d'ammoniac conduit au remplacement d'une ou deux molécules de cyanurate d'ammonium liées par effet donneur par une ou deux molécules d'ammoniac. Il y a ainsi passage du composé 3/1/2 au 2/1/2, et du 4/1/2 au 3/1/2 de teinte violet bleu, puis au 2/1/2 de teinte rose. Un grand excès d'ammoniac

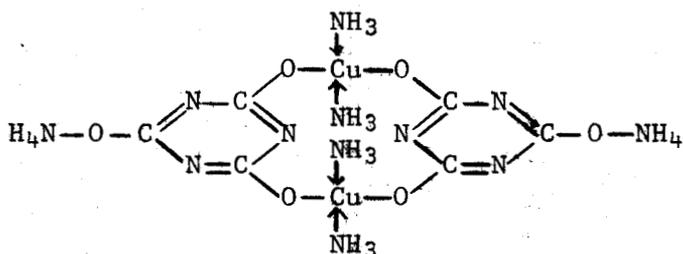
L'excès d'ammoniac conduit aux composés 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3, dont les formules sont respectivement:



1/1/1

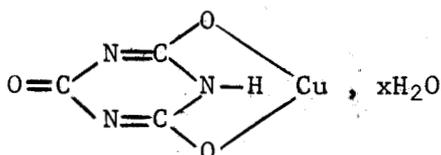


1/1/2

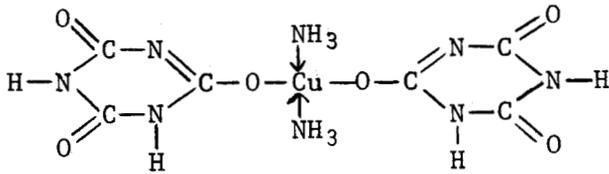


1/1/3

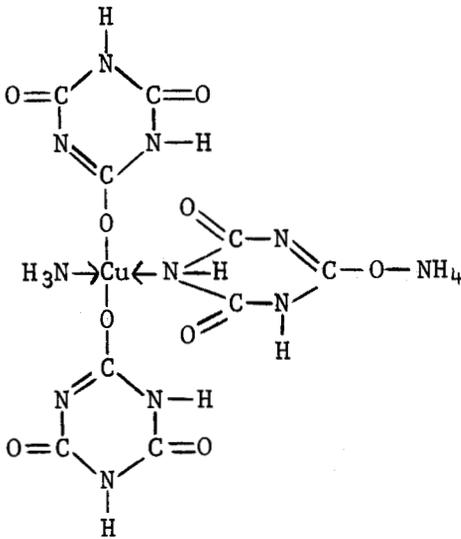
Le rapport acide cyanurique / cuivre = 1 donne lieu aux mêmes composés dans l'ensemble. Le rapport acide cyanurique / cuivre = 2 fournit d'abord un composé très fin 1/1/0, différent du composé classé de façon identique et provenant de l'action du cyanurate d'ammonium sur le nitrate de cuivre, ainsi que des réactions entre cuivre et acide cyanurique en solutions concentrées: ce composé serait de la forme:



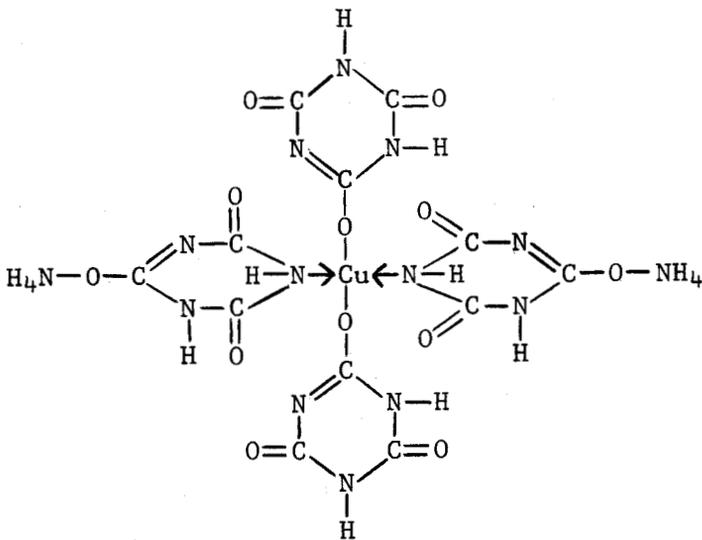
Le précipité de teinte vert clair 2/3/0 obtenu quand la concentration en ammoniac de la solution croît est le même que celui qui provient de l'action du cyanurate d'ammonium en excès sur le cuivre: nous lui attribuons la formule:



et nous pouvons, suivant le même schéma, attribuer les représentations suivantes aux composés 3/1/2 et 4/1/2:



3/1/2



4/1/2

CHAPITRE V

INTERACTION DES SOLUTIONS DE CYANURATE D'AMMONIUM

AVEC HYDROXYDE DE CUIVRE ET NITRATE DE CUPRIAMMINE

L'étude des composés précédents laisse quelques incertitudes sur les formules de certains d'entre eux. Afin de vérifier les résultats obtenus, nous suivons l'évolution des précipités formés lors de l'action du cyanurate d'ammonium sur l'hydroxyde de cuivre en présence d'ammoniac d'une part, et sur le nitrate de cupriammine d'autre part. L'hydroxyde de cuivre utilisé est un produit très pur, peu soluble dans l'eau: ce précipité bleu gélatineux est obtenu par action d'une base alcaline, la soude, sur une solution de sel cuivrique en présence d'ammoniaque (22); le composé obtenu répond à la formule $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et est cristallisé. Le nitrate de cupriammine a été préparé par barbottage d'un courant d'ammoniac dans une solution concentrée chaude de nitrate de cuivre (23). Ces composés sont introduits dans les fioles sous forme solide de façon que la concentration en cuivre soit $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre.

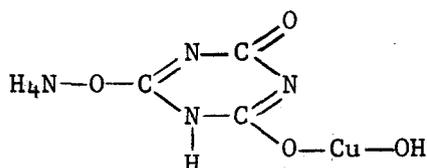
A - INTERACTION DU CYANURATE D'AMMONIUM ET DE L'HYDROXYDE DE
CUIVRE EN PRESENCE D'AMMONIAQUE

L'hydroxyde de cuivre réagit difficilement en solution sur le cyanurate d'ammonium. La présence d'ammoniaque favorise les réactions. Nous décrivons les rapports cyanurate/Cu(OH)₂ = 0,5; 1; 2 et 4, et faisons varier pour chacun la valeur de NH₃/Cu de 0 à 5.

Le rapport 0,5 ne laisse pas apparaître de composé contenant de l'acide cyanurique même pour des rapports NH₃/Cu élevés. Un précipité de teinte vert foncé est recueilli; son spectre de rayons X présente les raies de l'hydroxyde de cuivre qui s'y trouve donc en fortes proportions.

Le rapport C.Am/Cu = 1 donne des résultats analogues au précédent, bien que les précipités obtenus contiennent l'espèce cyanurique en faibles proportions tant que l'addition d'ammoniaque n'est pas importante. En excès d'ammoniaque, le précipité prend une teinte violette: l'analyse donne un précipité du type 1/2, qui semble cependant être un mélange.

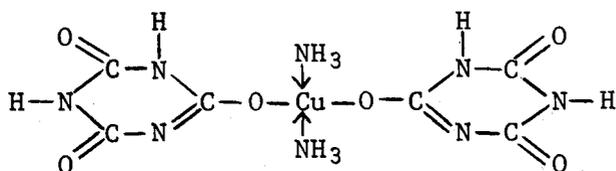
Quand le rapport étudié est égal à 2, un précipité de couleur rose grisâtre est recueilli. Son analyse permet de le considérer comme un composé 1/1/1. L'étude du spectre infra-rouge révélant l'existence des bandes dues aux groupements hydroxyles, nous écrivons ce composé sous la forme:



L'augmentation de la concentration en ammoniac conduit à un précipité de teinte mauve foncé 1/1/2, du même type que celui qui est rencontré dans des conditions identiques en partant du nitrate de cuivre.

Lorsque cyanurate et Cu(OH)₂ sont introduits dans le rapport 4, le précipité 1/1/1 précédent est obtenu quand l'ammoniac n'est présent qu'en faibles quantités dans la solution. Dans les autres cas, le précipité de teinte

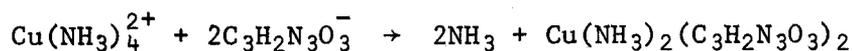
rose obtenu se présente comme le composé 2/1/2 provenant de l'action du cyanurate d'ammonium sur le nitrate de cuivre dans des conditions semblables. Ces précipités ont donc pour formule:

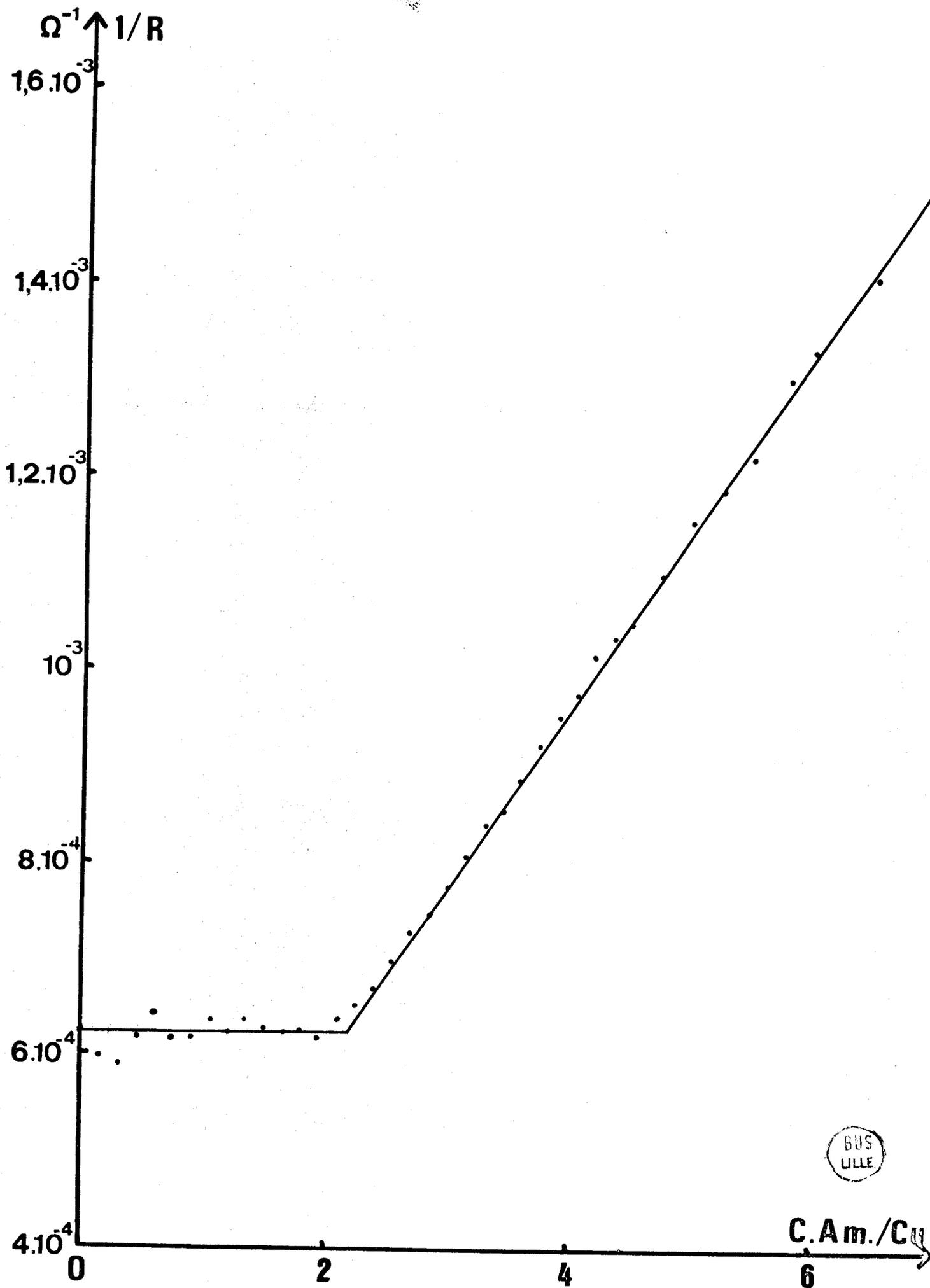


B - INTERACTION DU CYANURATE D'AMMONIUM ET DU NITRATE DE CUPRIAMMINE

Le cyanurate d'ammonium réagit facilement sur le nitrate de cupriamine. Lorsque le rapport cyanurate / cuivre varie de 0 à 8, nous constatons que la conductance de la solution varie fortement de part et d'autre de 2 (Fig 33). Le précipité de teinte bleu vert qui apparaît seul jusqu'au rapport 1 est remplacé par un précipité de couleur rose qui est la seule espèce existante pour les rapports supérieurs à 2.

L'analyse de ce dernier précipité révèle la présence de 2 moles d'acide cyanurique et d'ammoniac par cuivre (Fig 34); le spectre de rayons X et le spectre infra-rouge sont identiques à ceux des composés 2/1/2 trouvés précédemment: la formule est donc bien celle qui a été indiquée et la réaction s'écrit, en admettant la décomposition de la cupriamine:





BUS
LILLE

FIGURE 33

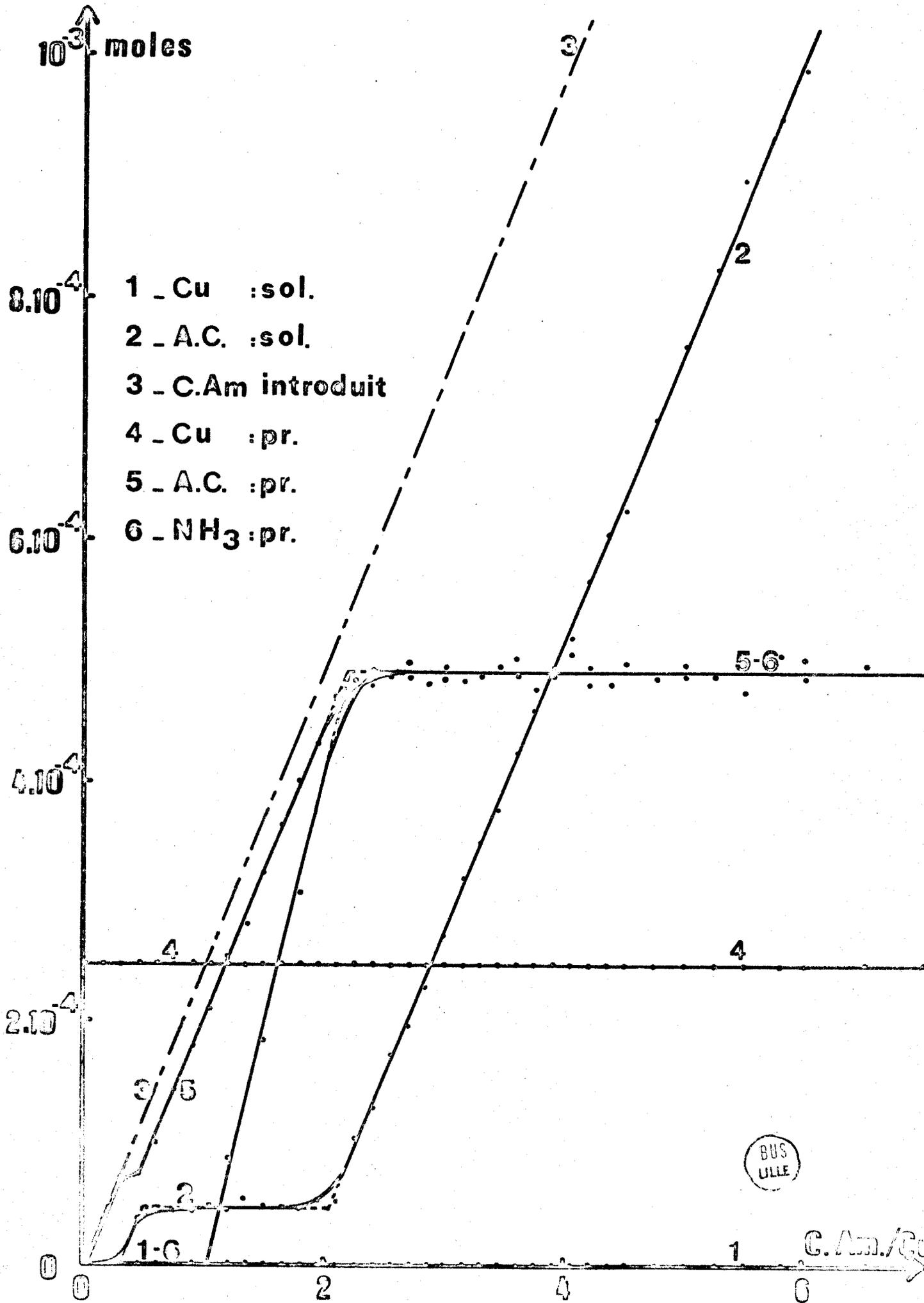


FIGURE 34

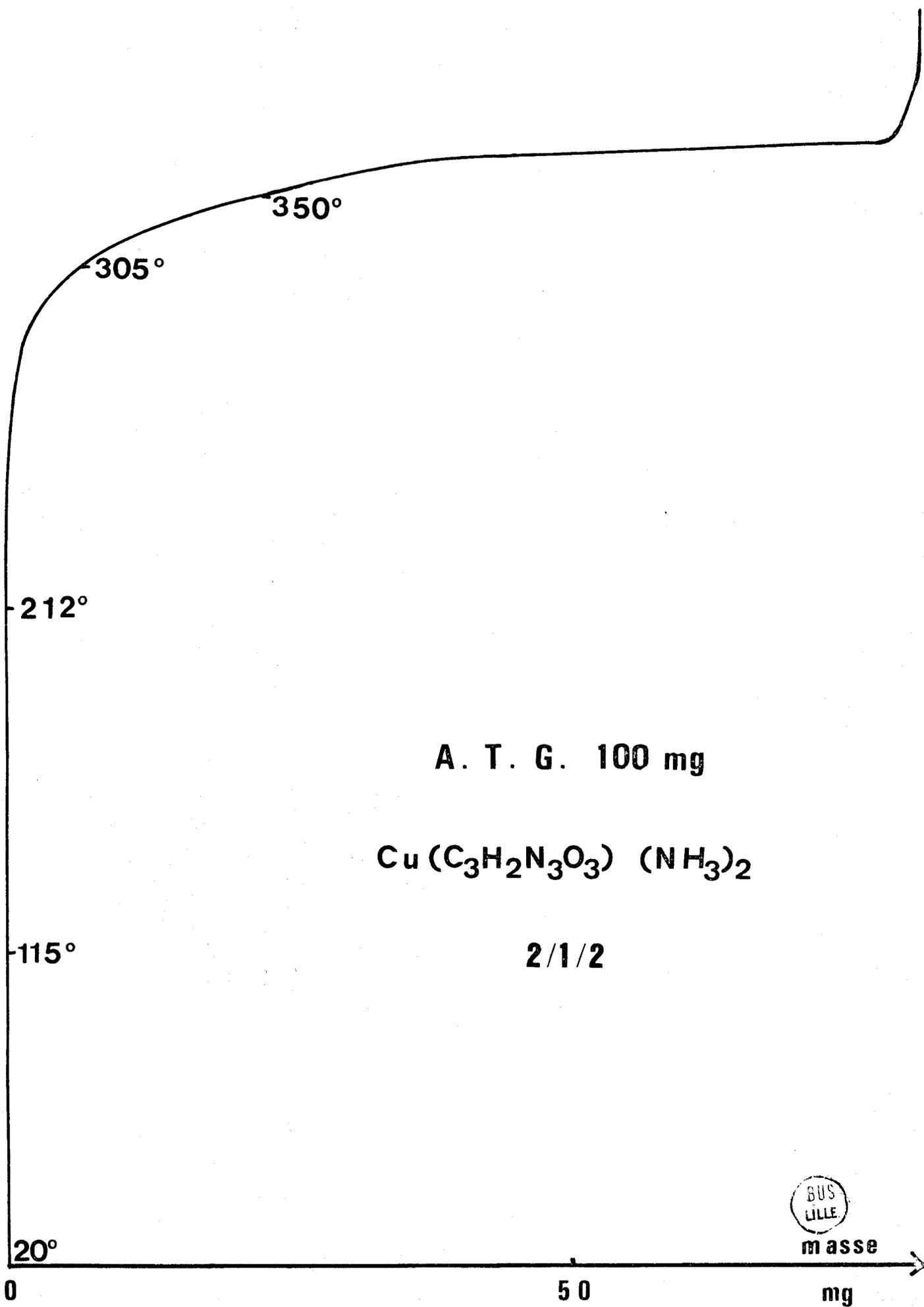


FIGURE 35

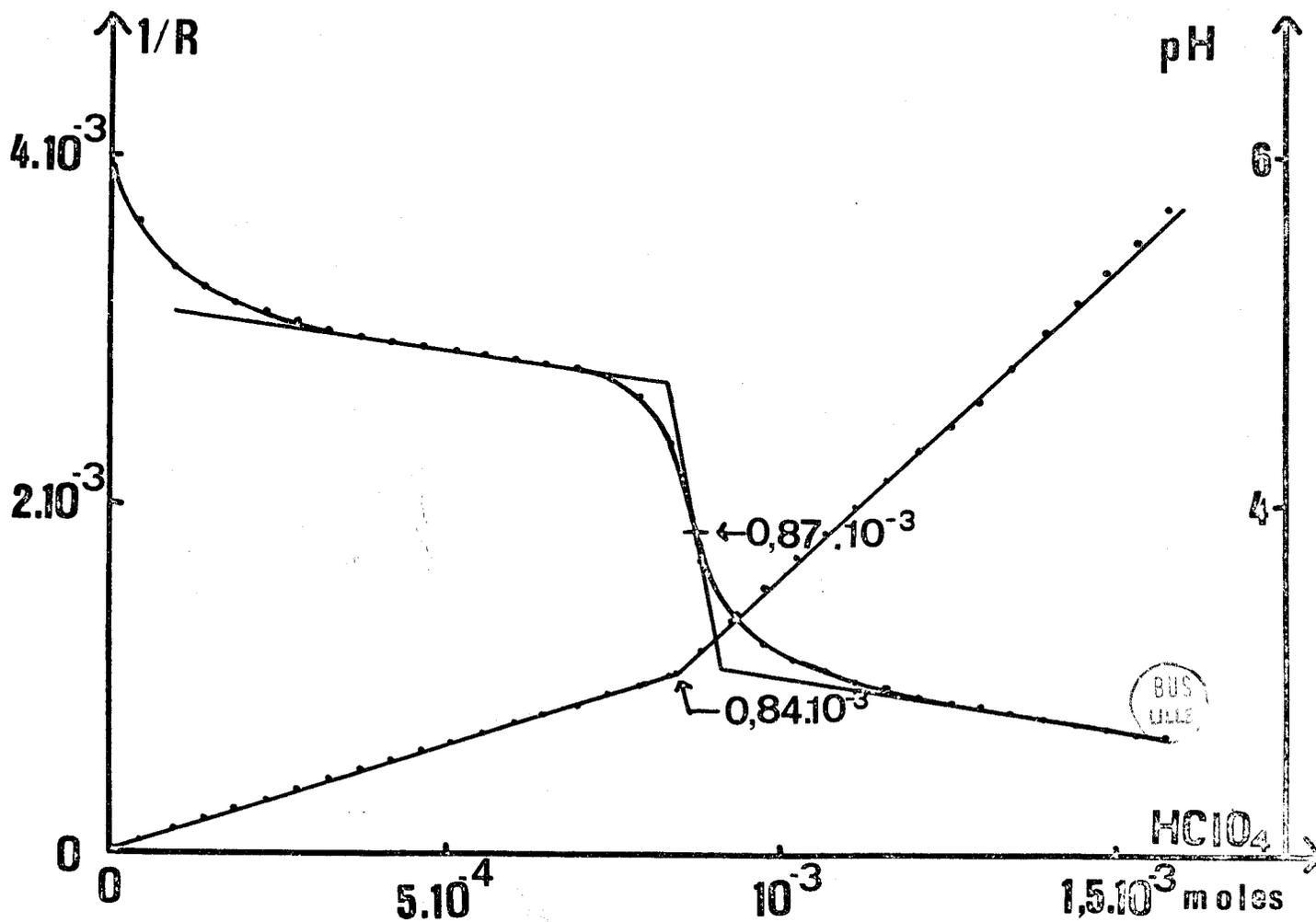
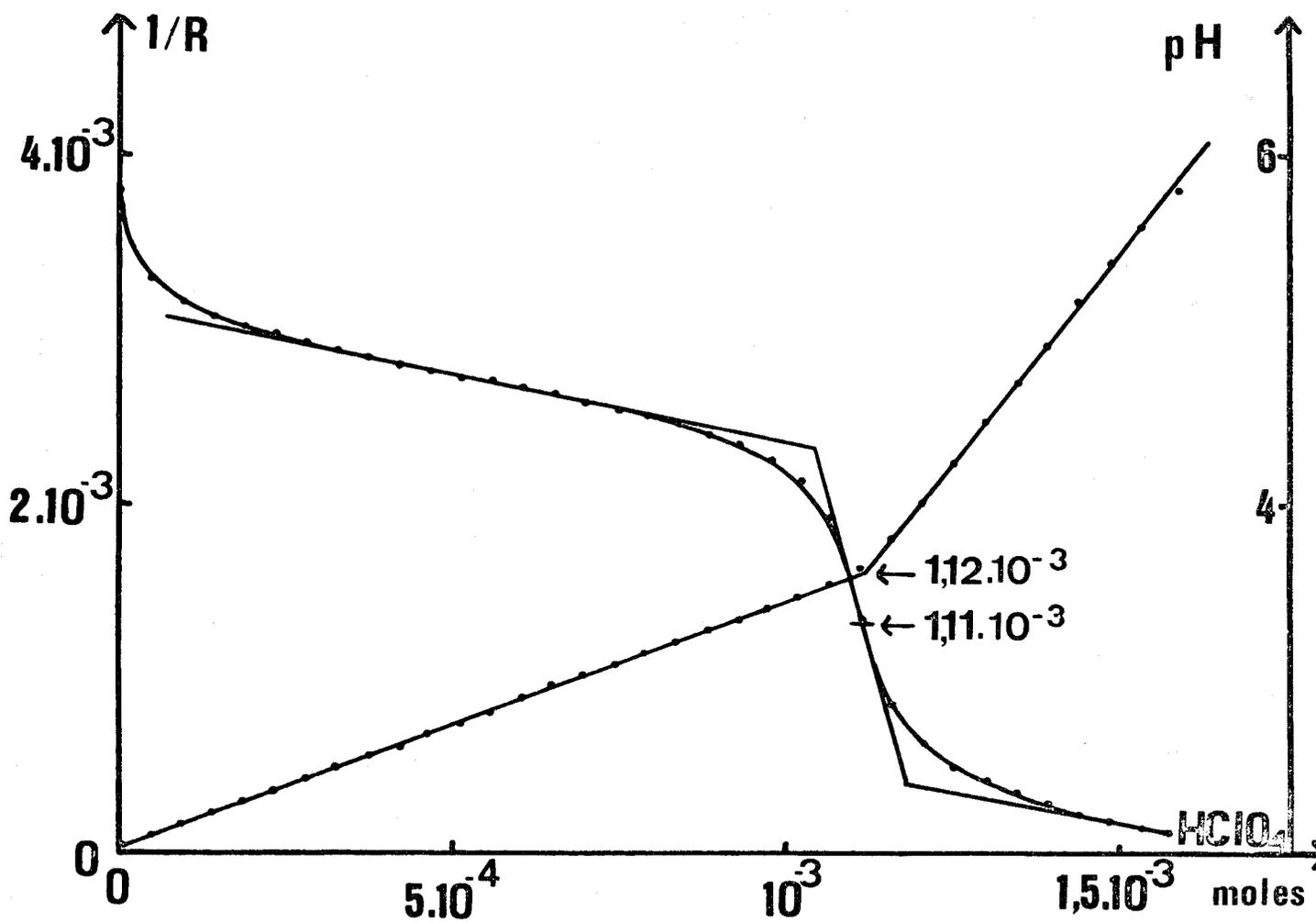


FIGURE 36

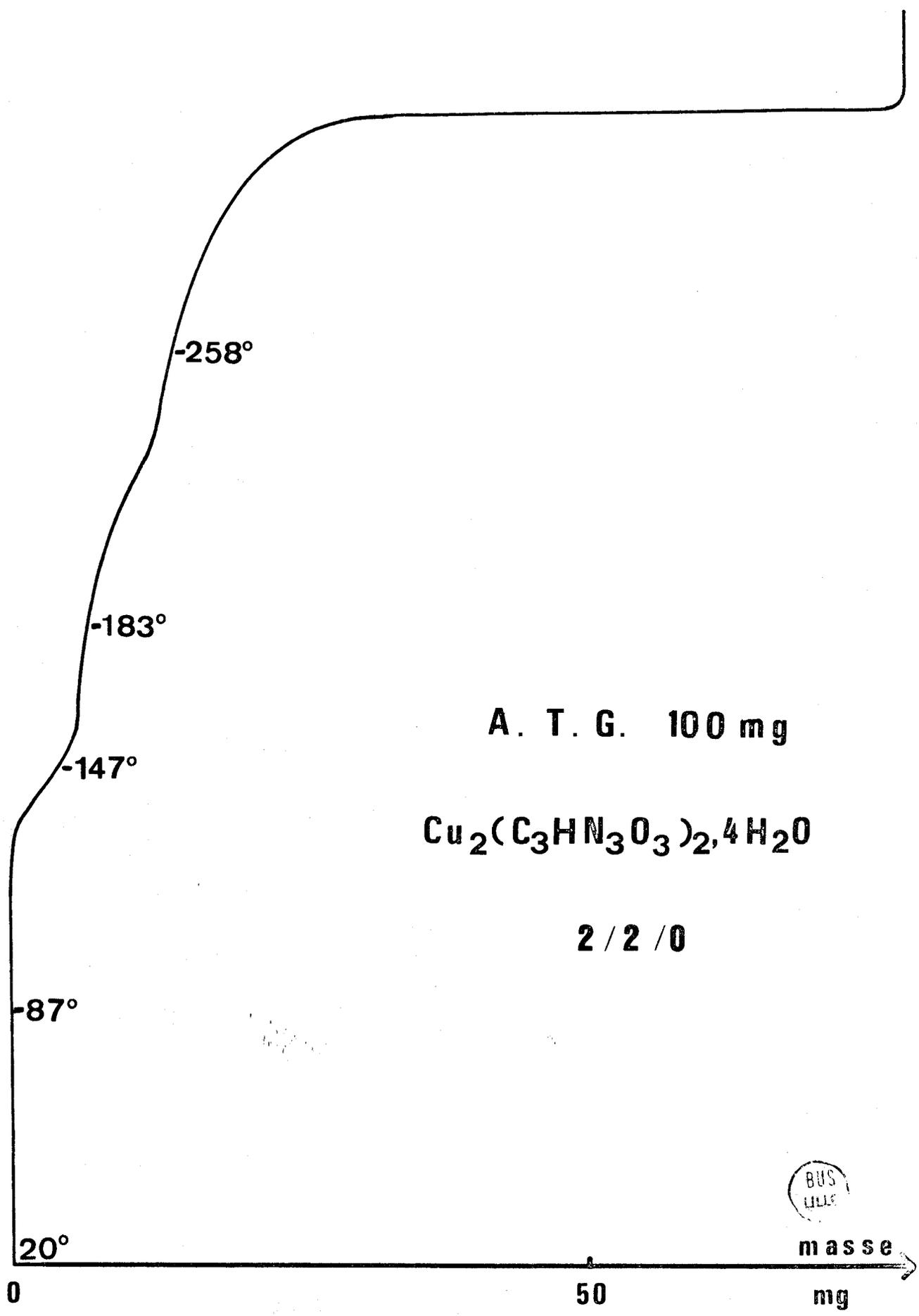
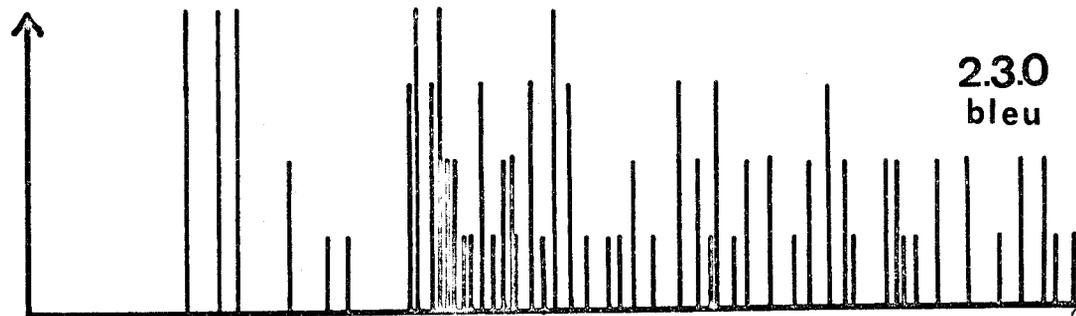
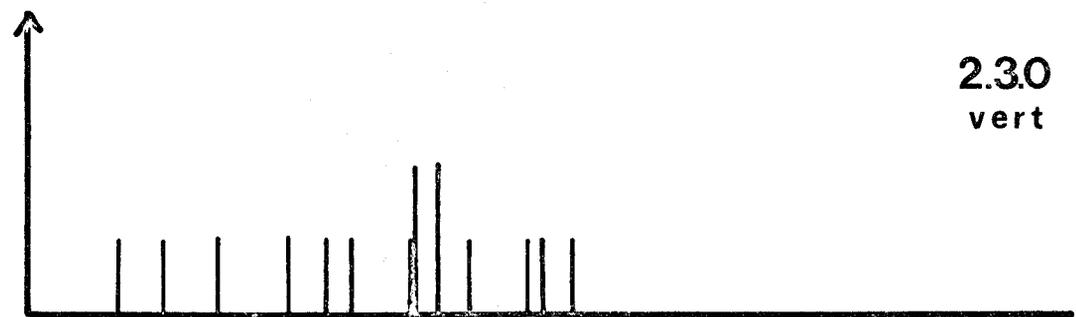
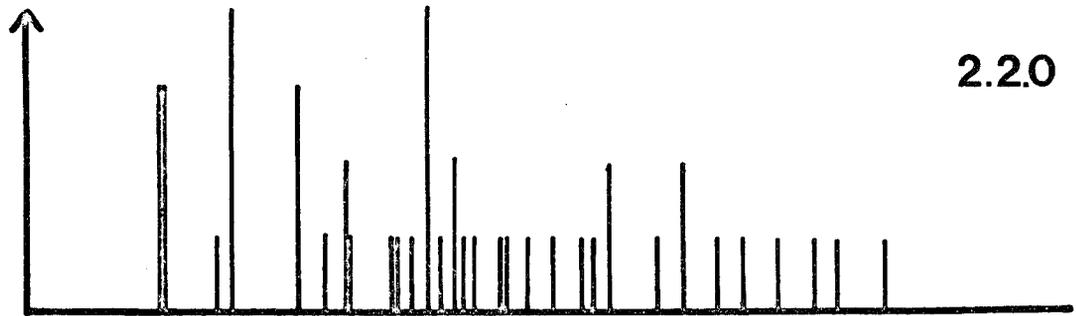
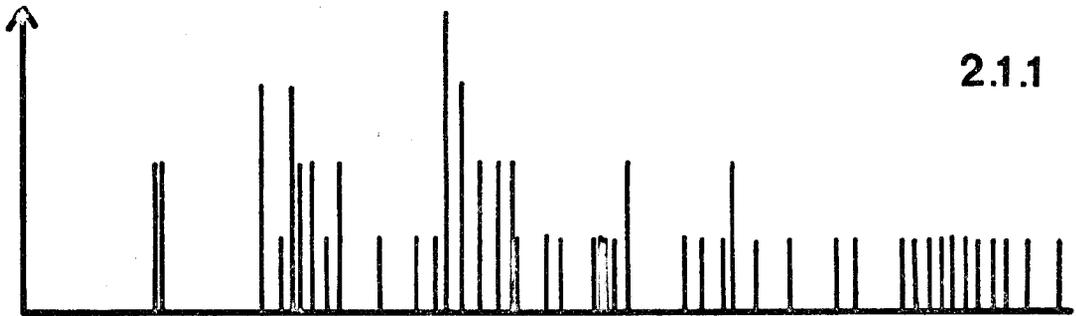
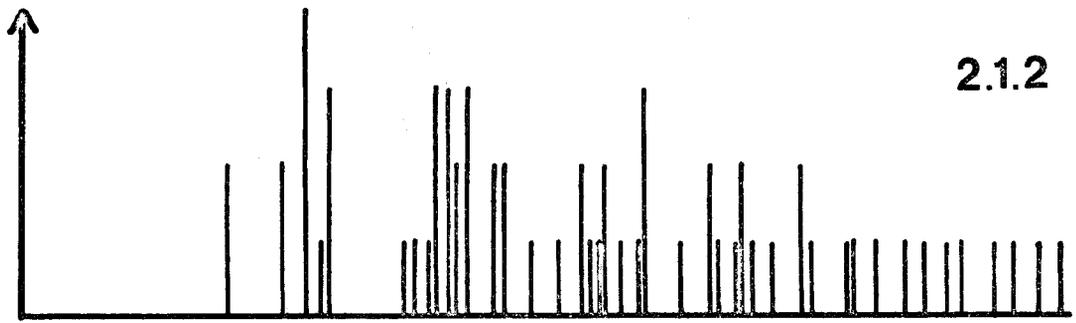


FIGURE 37



BUS
LILLE

FIGURE 38

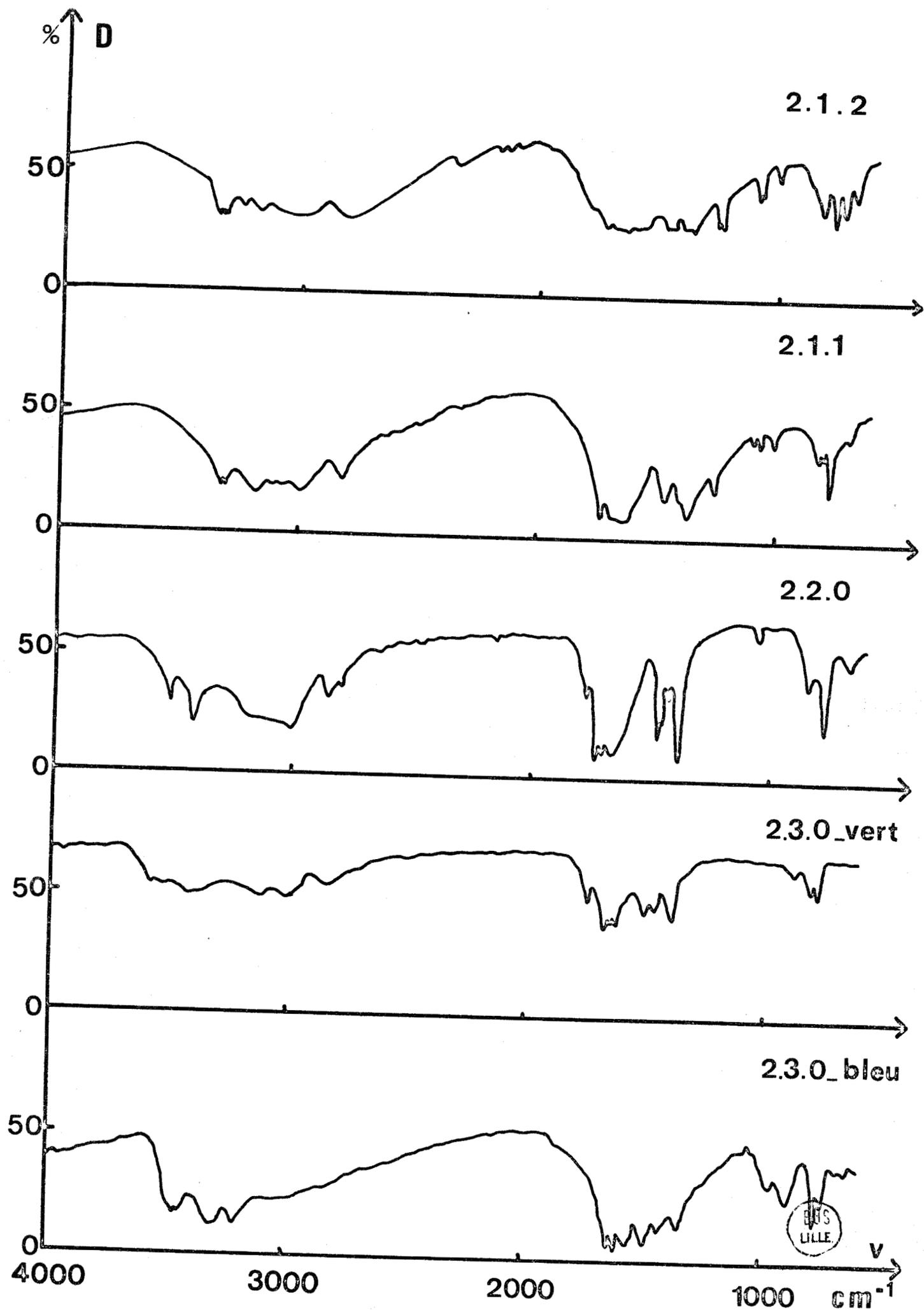


FIGURE 39

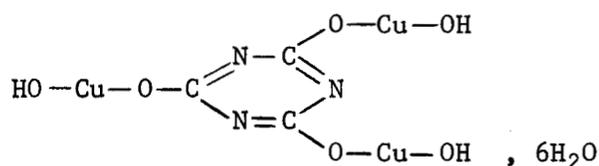
CHAPITRE VI

ETUDE DES COMPOSES OBTENUS

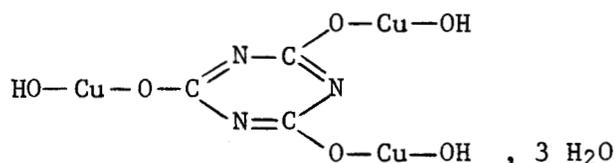
Certains des composés que nous avons étudiés ne sont pas totalement déterminés, notamment en ce qui concerne le degré d'hydratation. Nous devons donc compléter notre travail par une étude thermogravimétrique des principaux précipités isolés. La destruction des produits par acidification nous permet de vérifier les formules globales, en utilisant la quantité d'acide nécessaire à la réaction. Les spectres de rayons X et infra-rouges sont également reportés. Les spectres infra-rouges n'apportent cependant que peu d'information: ils sont en effet très voisins car les liaisons N - métal absorbent pour des nombres d'onde inférieurs à 600 cm^{-1} et n'apparaissent donc pas ici. Les liaisons sont surtout dues aux noyaux cyanuriques et nous pouvons relever les bandes caractéristiques de la triazine à 700 , 1420 et 1550 cm^{-1} , ainsi que celles de $>C=O$ à 1739 cm^{-1} . Les composés obtenus contiennent donc à la fois $>C=O$ et $>C=N-$ et présentent en conséquence des formes cétone - énol. Nous effectuons l'analyse des composés de notre étude dans l'ordre de leur apparition au cours des chapitres précédents.

B - INTERACTION ENTRE L'ACIDE CYANURIQUE, LE NITRATE DE CUIVRE
ET L'AMMONIAQUE

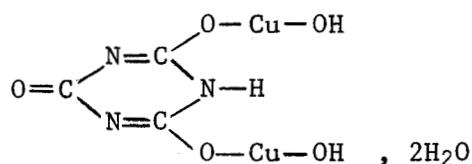
L'étude des composés obtenus pour le rapport acide cyanurique / cuivre = 0,5 révèle plusieurs précipités correspondant au type 1/3/0. L'analyse thermogravimétrique du composé de teinte bleu vert clair appartenant à cette série, nous amène à affecter 6 molécules d'eau à une molécule du composé anhydre (Fig 40); ce précipité est donc de la forme:



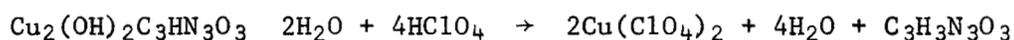
Nous déduisons de la même façon que le composé de couleur vert foncé 1/3/0 s'écrit:



Le précipité de coloration bleu vert clair 1/2/0/ libre, par chauffage, 2 molécules d'eau (Fig 41); sa formule est donc:



Sa réaction de destruction par l'acide perchlorique est:

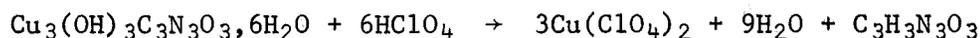


L'analyse conductimétrique de la réaction montre que $\frac{12,4 \cdot 10^{-4}}{4} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ moles ont réagi (Fig 42 - haut); 100 mg de produit, soit $3,08 \cdot 10^{-4}$ moles ayant été introduites, les résultats sont donc concordants.

Le composé de teinte violette 2/3/3 est anhydre: il correspond donc à la formule donnée lors de l'analyse des divers éléments.

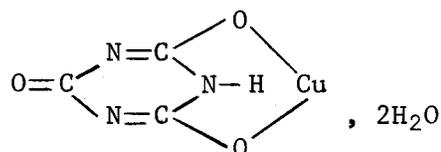
La figure 43 représente l'évolution thermogravimétrique du produit mauve 1/1/1: le départ de l'ammoniac se faisant avant celui de l'acide cyanurique dans la forme cyanurate d'ammonium, il apparait donc que, dans ce composé, l'ammoniac est fixé sur l'acide cyanurique et non sur le cuivre. Les homologues 1/1/2 et 1/1/3 fixent de l'ammoniac sur le cuivre, à partir du composé 1/1/1. Ce sont, en fait, des dimères qui doivent être notés 2/2/2, 2/2/4 et 2/2/6.

Le rapport acide cyanurique / cuivre = 1 nous a permis de définir des produits identiques aux précédents, hormis le 2/3/3, comme cela a été vu lors de l'étude analytique. Ainsi la destruction de 100 mg de $\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ($2,15 \cdot 10^{-4}$ mole) a été réalisé par $1,29 \cdot 10^{-3}$ mole de HClO_4 , ce qui correspond à $2,09 \cdot 10^{-4}$ mole de précipité (Fig 42 - bas).



Les spectres de rayons X de ces produits, ainsi que le spectre infra-rouge du 1/1/1, sont reproduits sur la figure 44.

Le rapport acide cyanurique / cuivre suivant, égal à 2, fait apparaître tout d'abord un composé 1/1/0. Le chauffage de ce composé libère 2 molécules d'eau et sa formule s'écrit donc:



Le précipité 2/3/0, de teinte verte, isolé ensuite, est identique à celui qui provient de la réaction du cyanurate d'ammonium sur le nitrate de cuivre: il comporte donc 4 molécules d'eau (Fig 45):

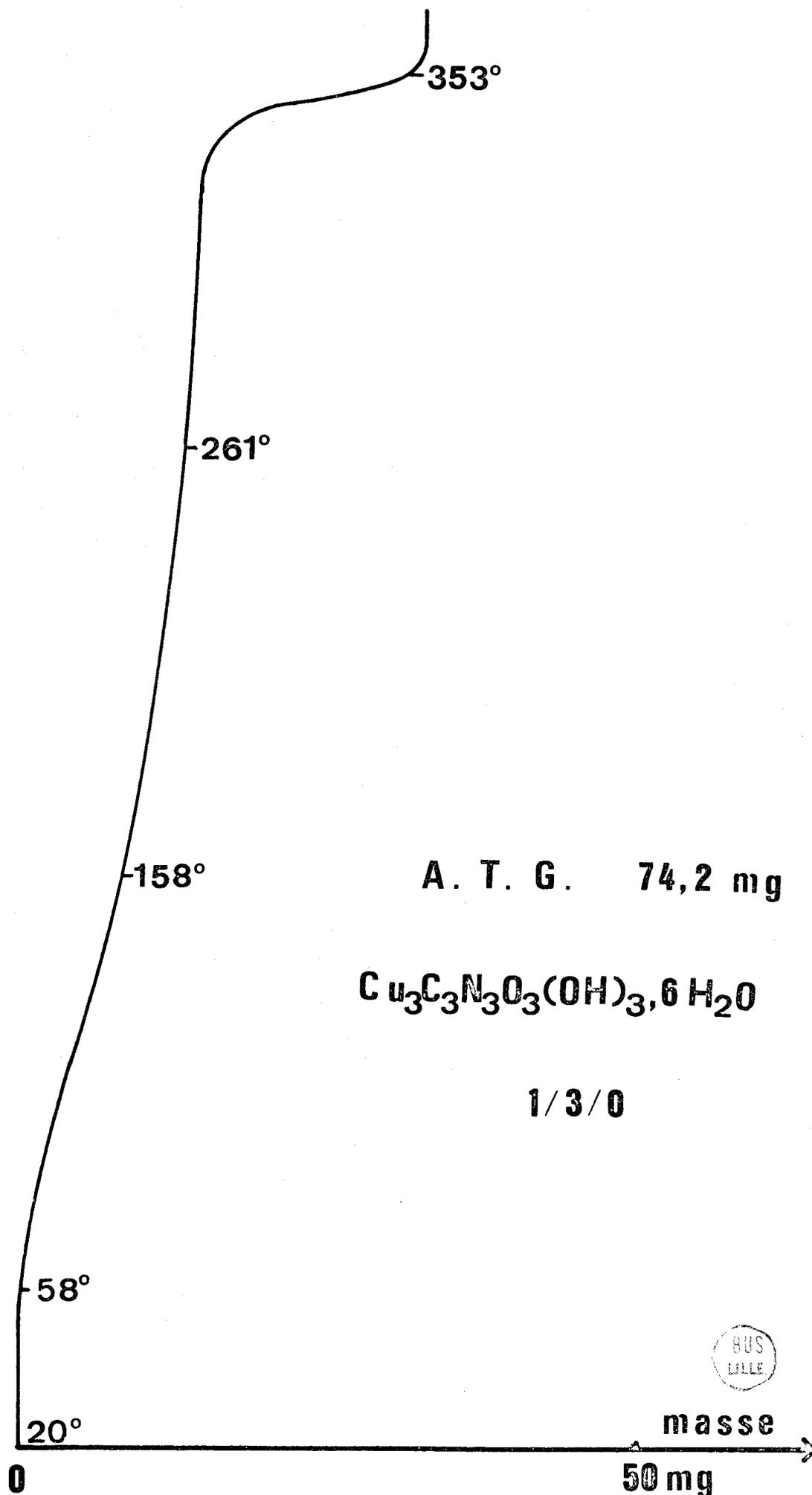
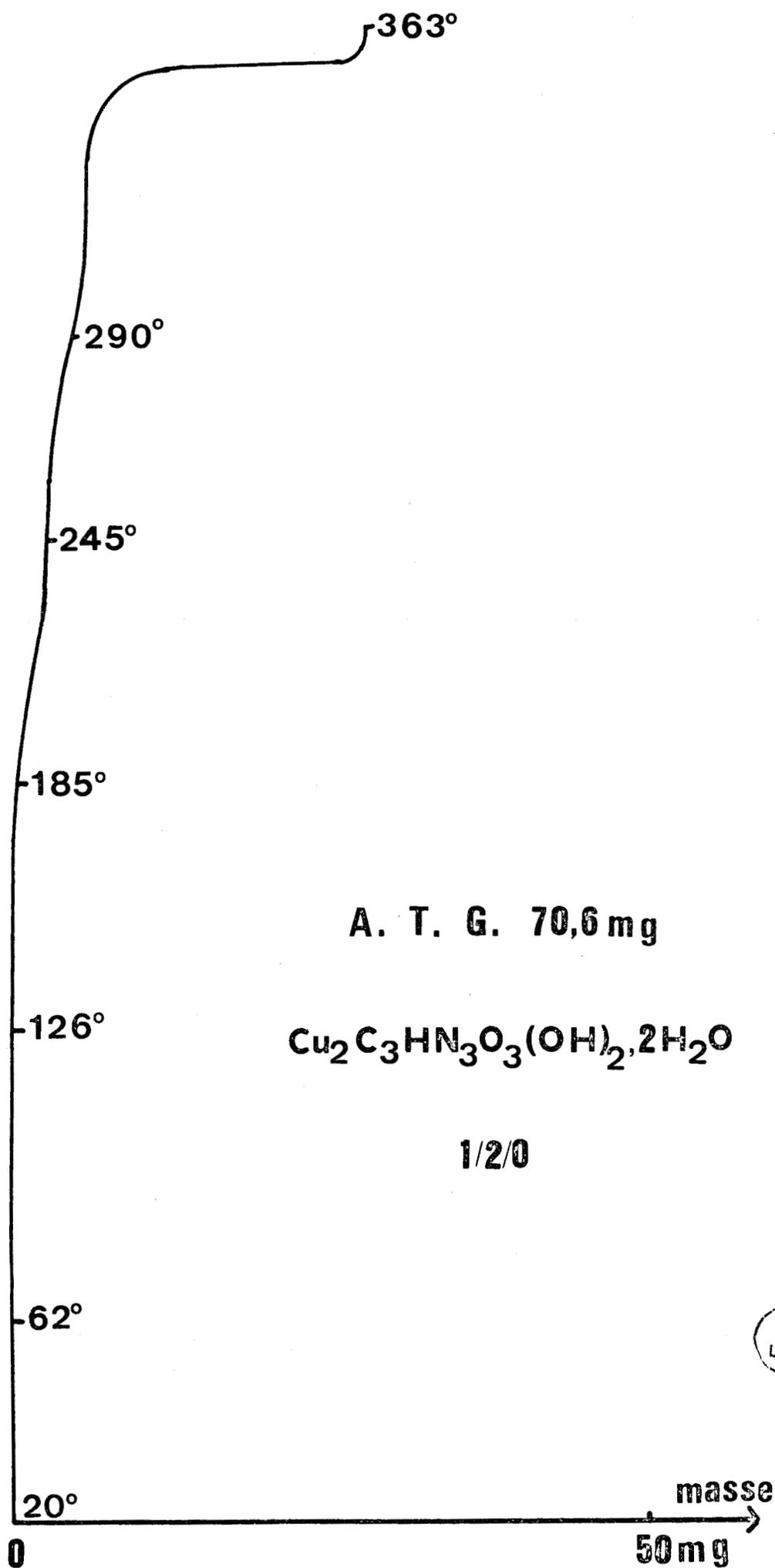
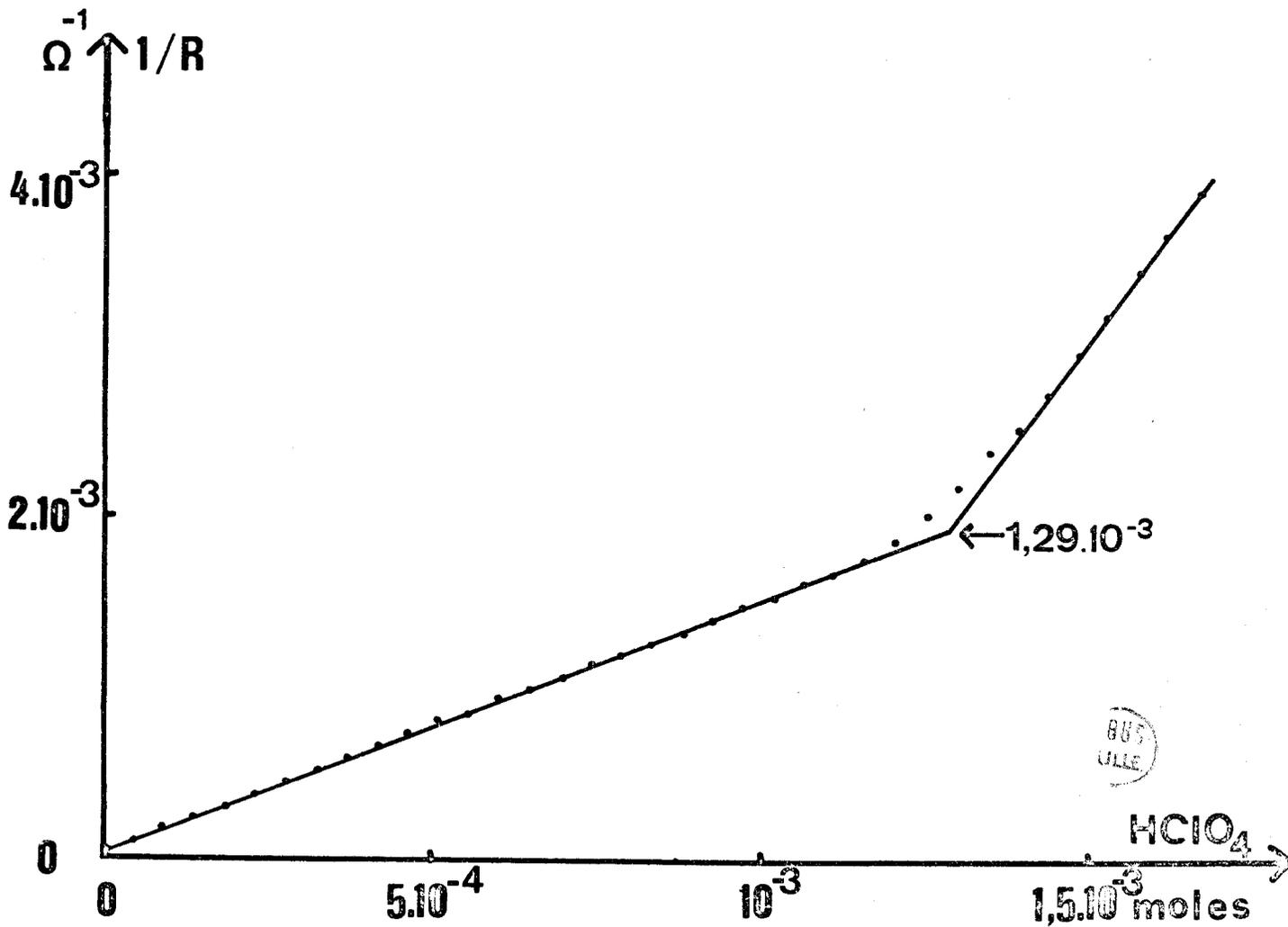
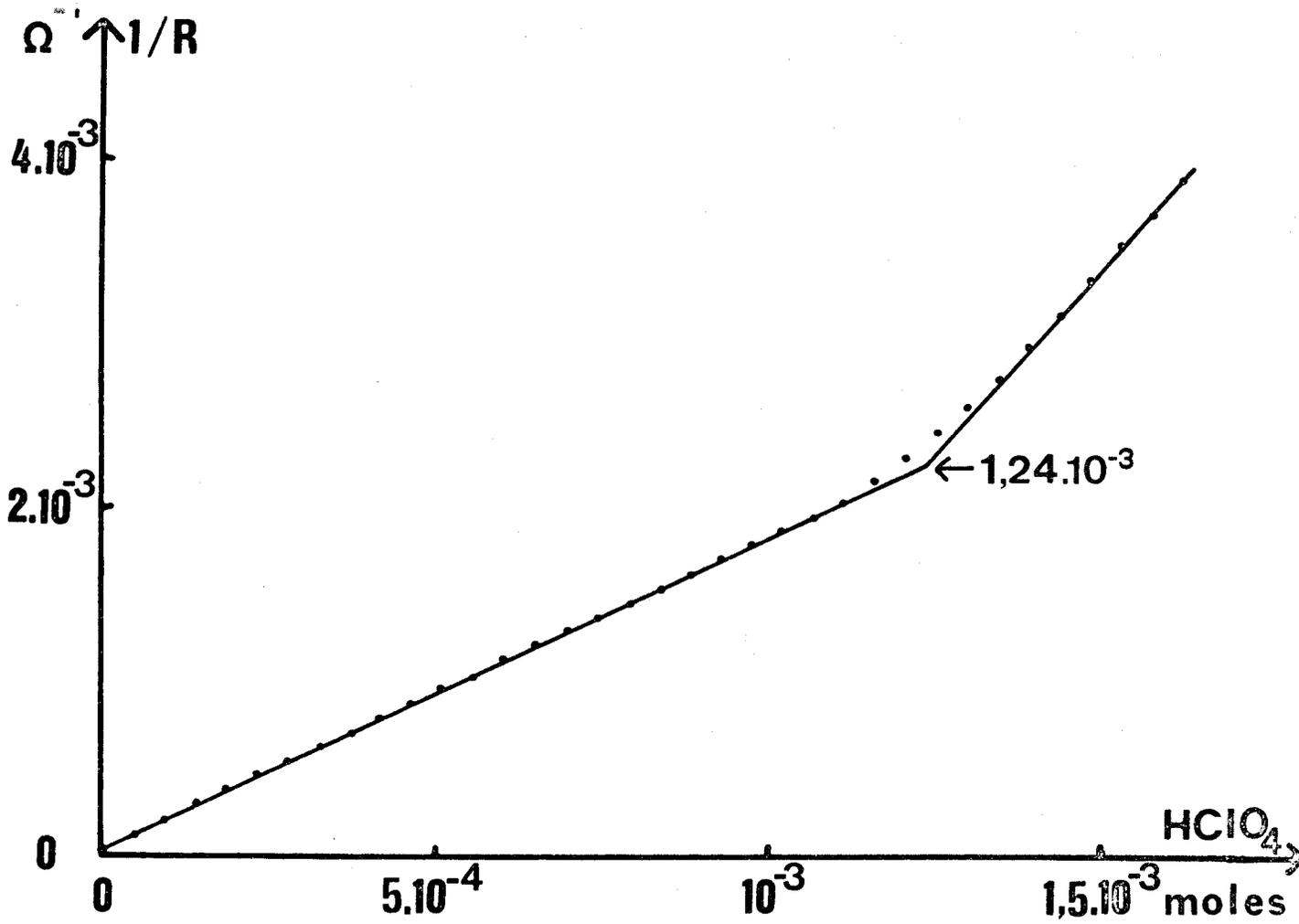


FIGURE 40



BUS
LILLE

FIGURE 41



BUS
VILLE

FIGURE 42

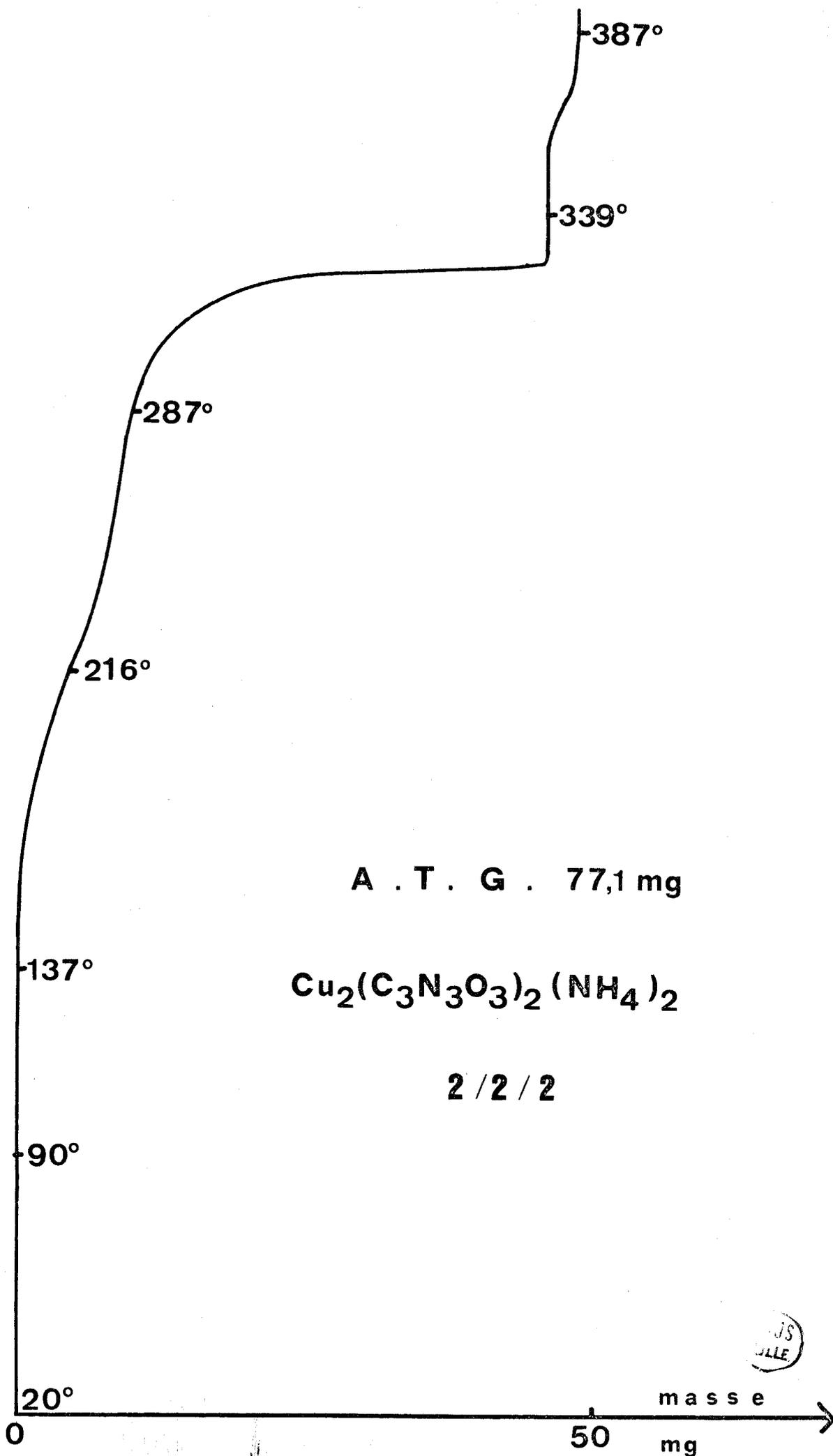


FIGURE 43

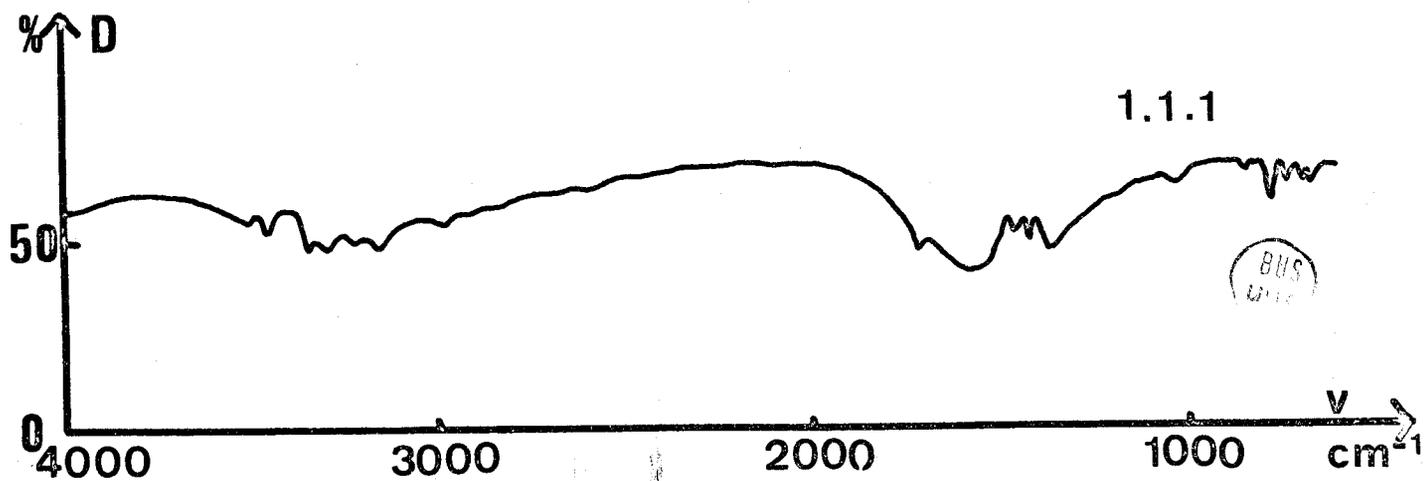
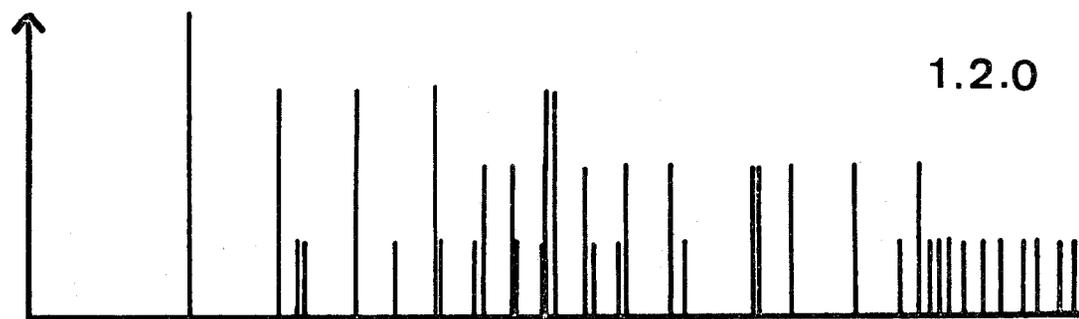
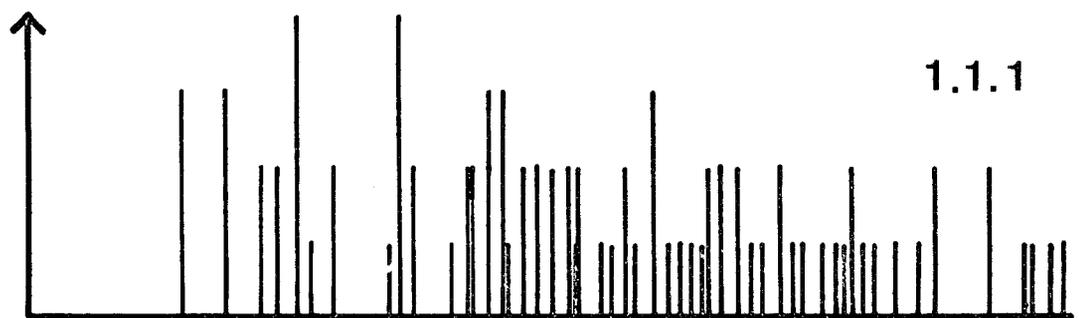
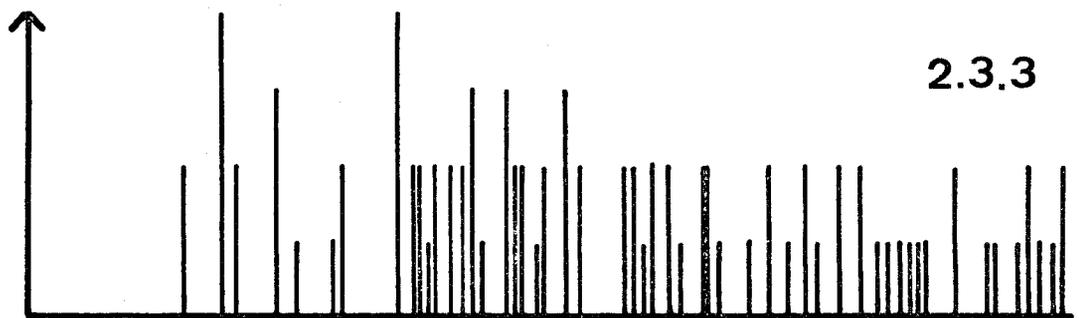
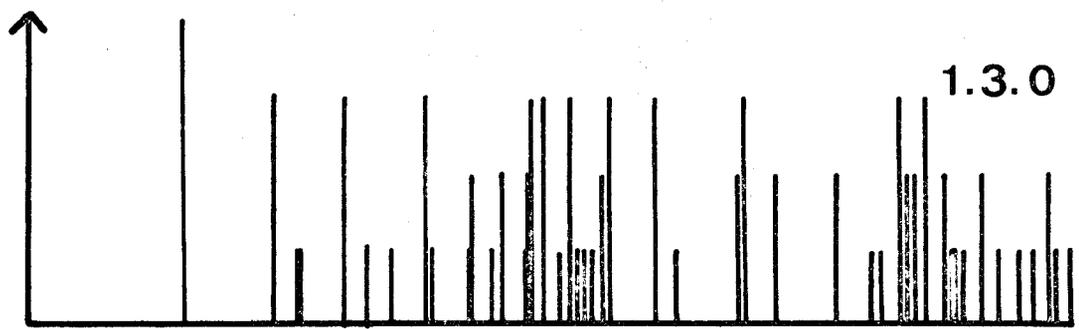


FIGURE 44

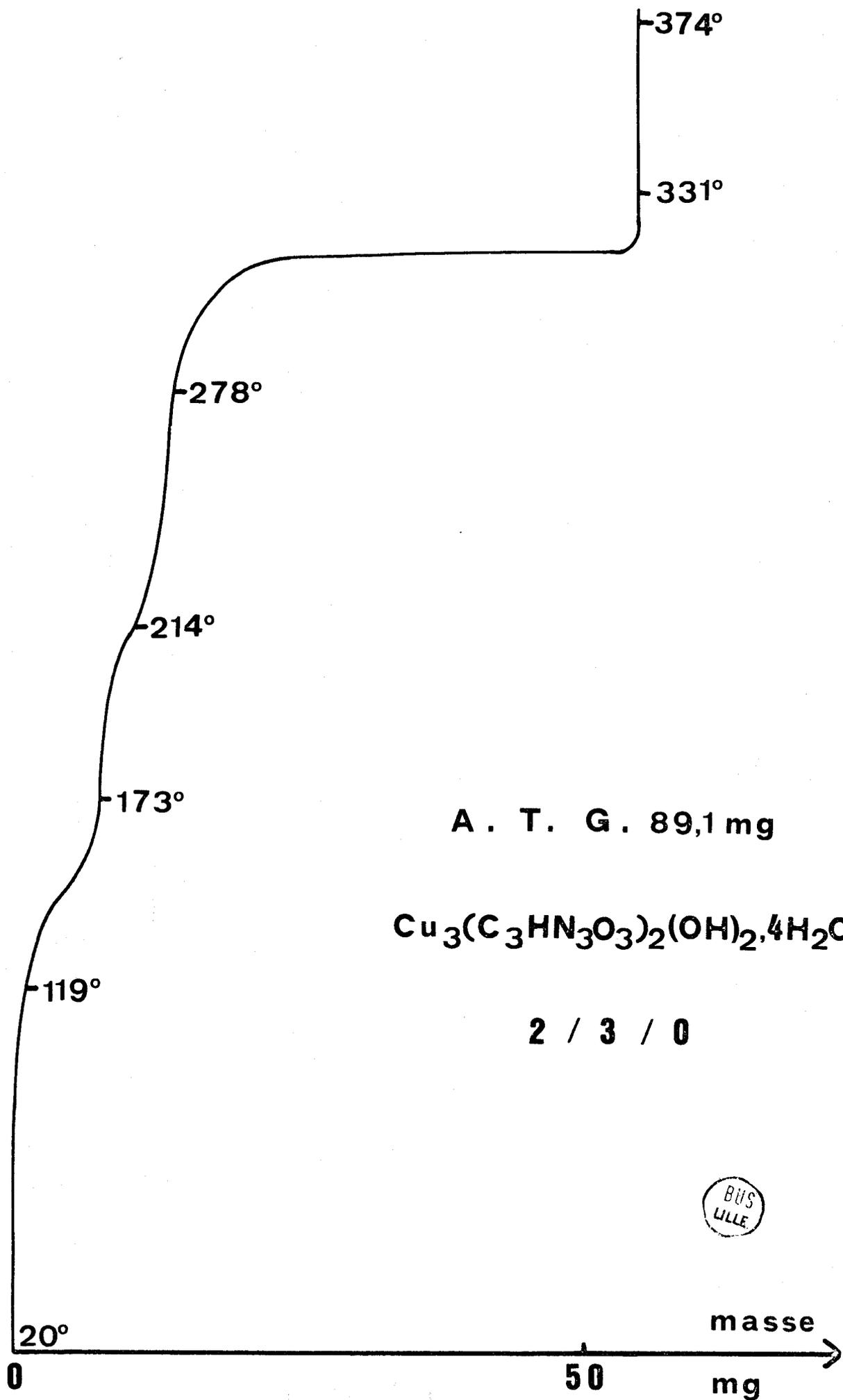
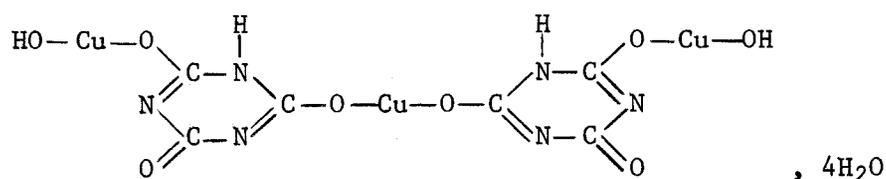
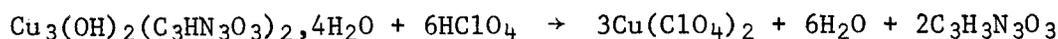


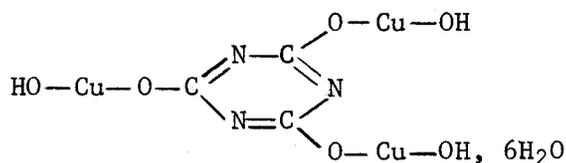
FIGURE 45



La destruction de 100 mg (Fig 46 - haut), soit de $1,82 \cdot 10^{-4}$ mole, demande $1,09 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide; le résultat théorique est donc identique au résultat expérimental:



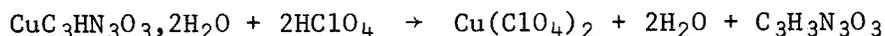
Le précipité de couleur bleu vert pâle 1/3/0 obtenu aussitôt est:



Le composé 7/4/5 obtenu dans cette série est anhydre: la courbe thermogravimétrique ne présentant qu'une perte brutale, il s'ensuit que l'ammoniac est fixé sur le cuivre et non sur l'acide cyanurique.

Les spectres de rayons X et infra-rouges de quelques uns de ces composés sont donnés dans la figure 47. La présence d'ammoniac dans le 7/4/5 est très marquée sur le spectre infra-rouge.

Quand le rapport acide cyanurique / cuivre est égal à 3, la phase solide 1/1/0 rencontrée est identique à celle qui apparaît dans le cas précédent; la destruction de 30 mg de composé ($1,32 \cdot 10^{-4}$ mole) se fait par $2,8 \cdot 10^{-4}$ mole d'acide correspondant théoriquement à $1,4 \cdot 10^{-4}$ mole de 1/1/0 (Fig 46 -bas).



Le précipité 2/3/0 est analogue à celui du paragraphe précédent; cependant, l'observation de la courbe de décomposition thermique révèle la présence de 2 molécules d'eau supplémentaires; la formule est donc:

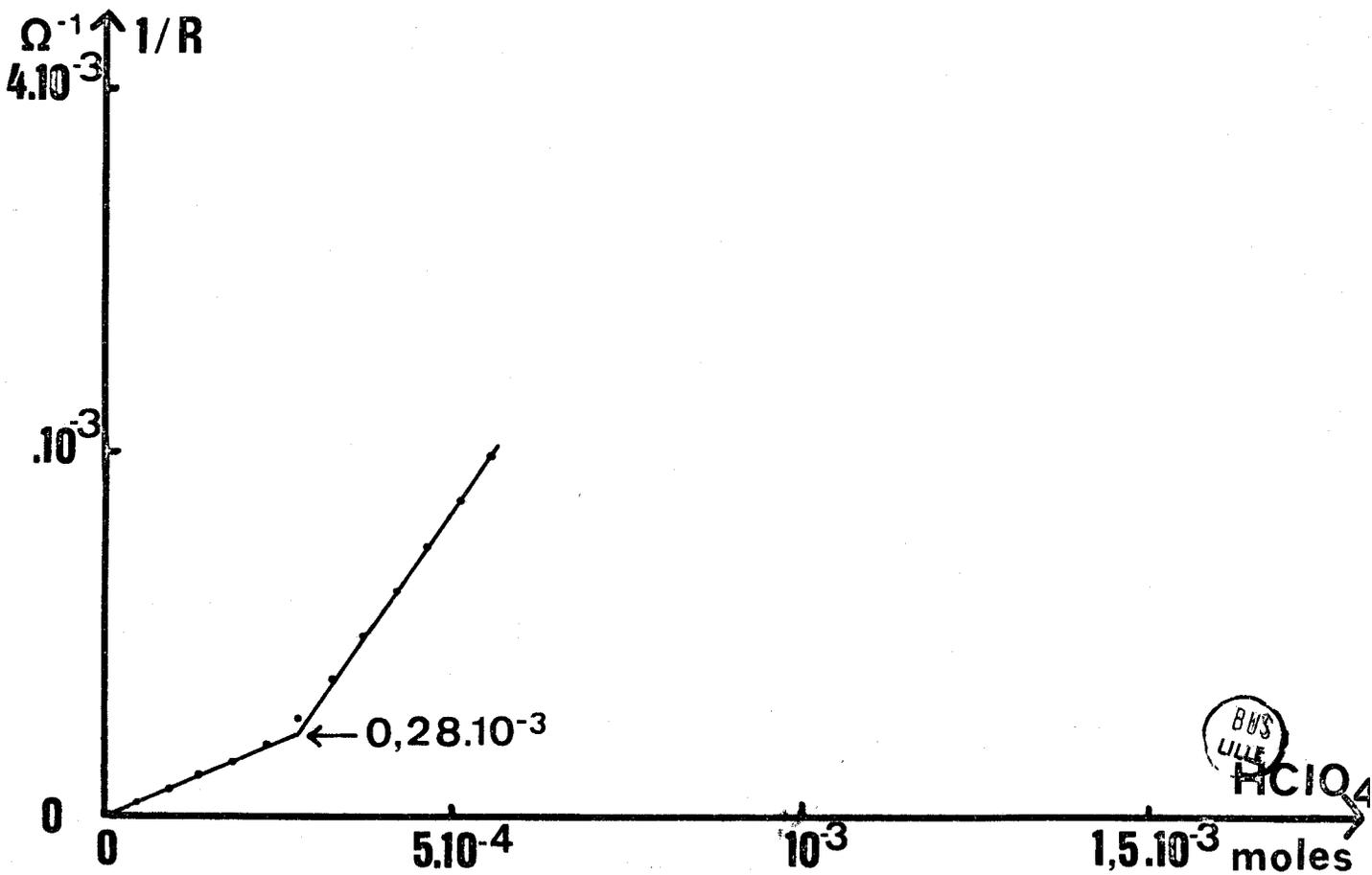
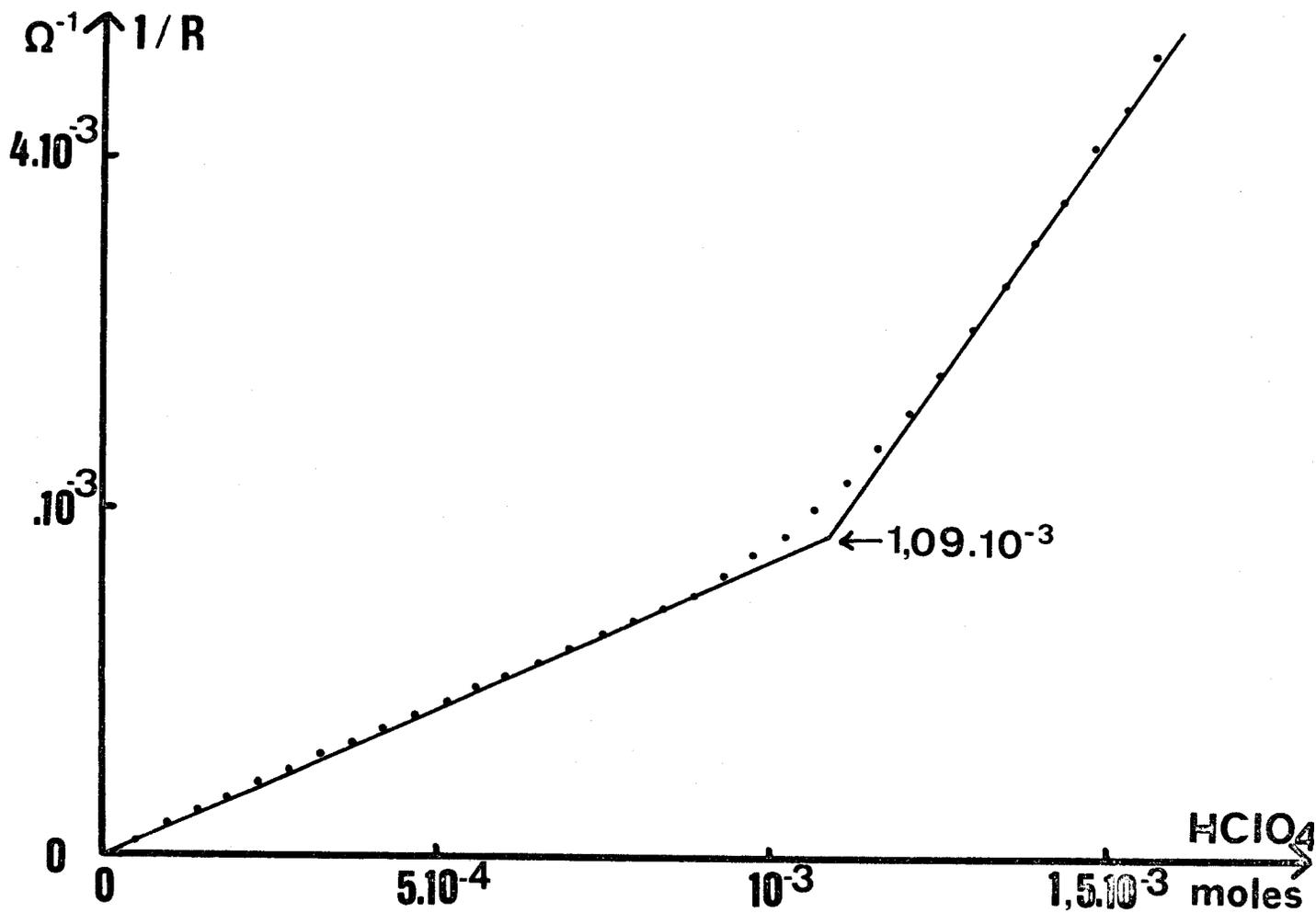


FIGURE 46

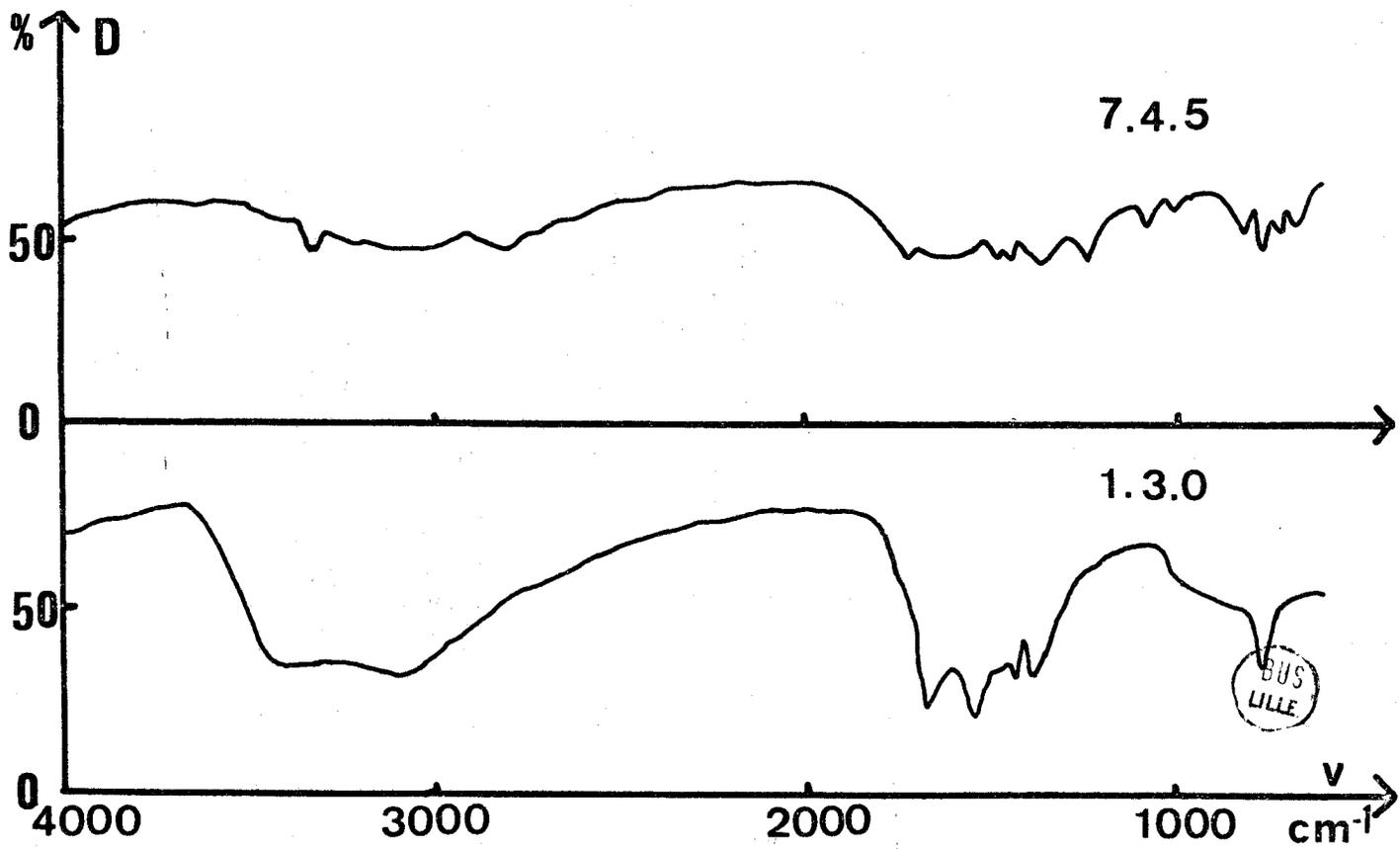
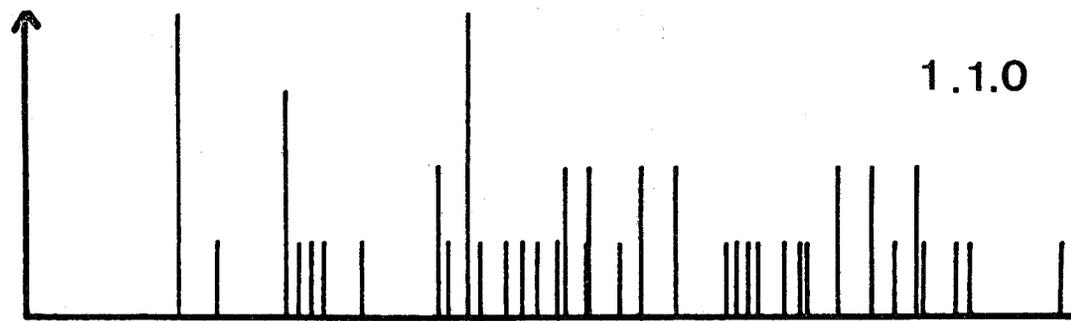
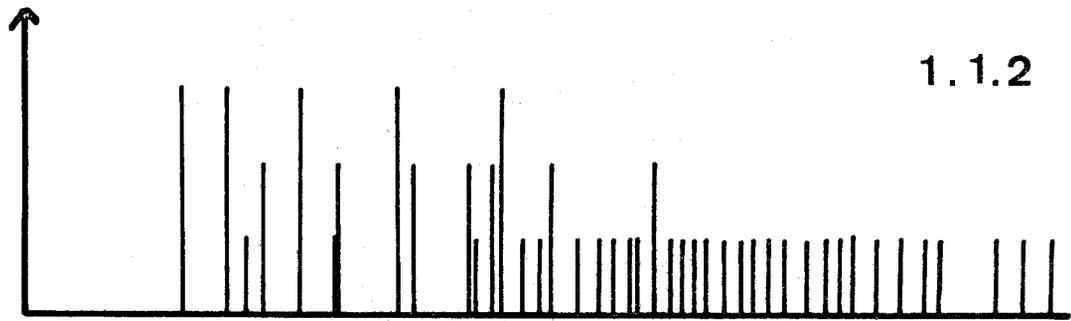
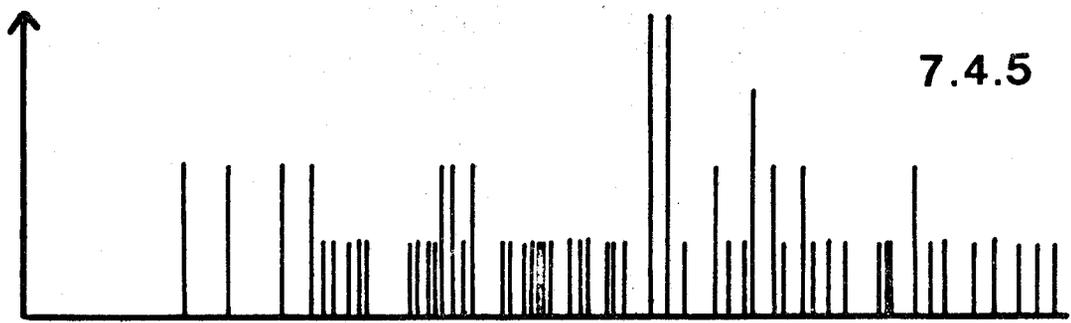


FIGURE 47

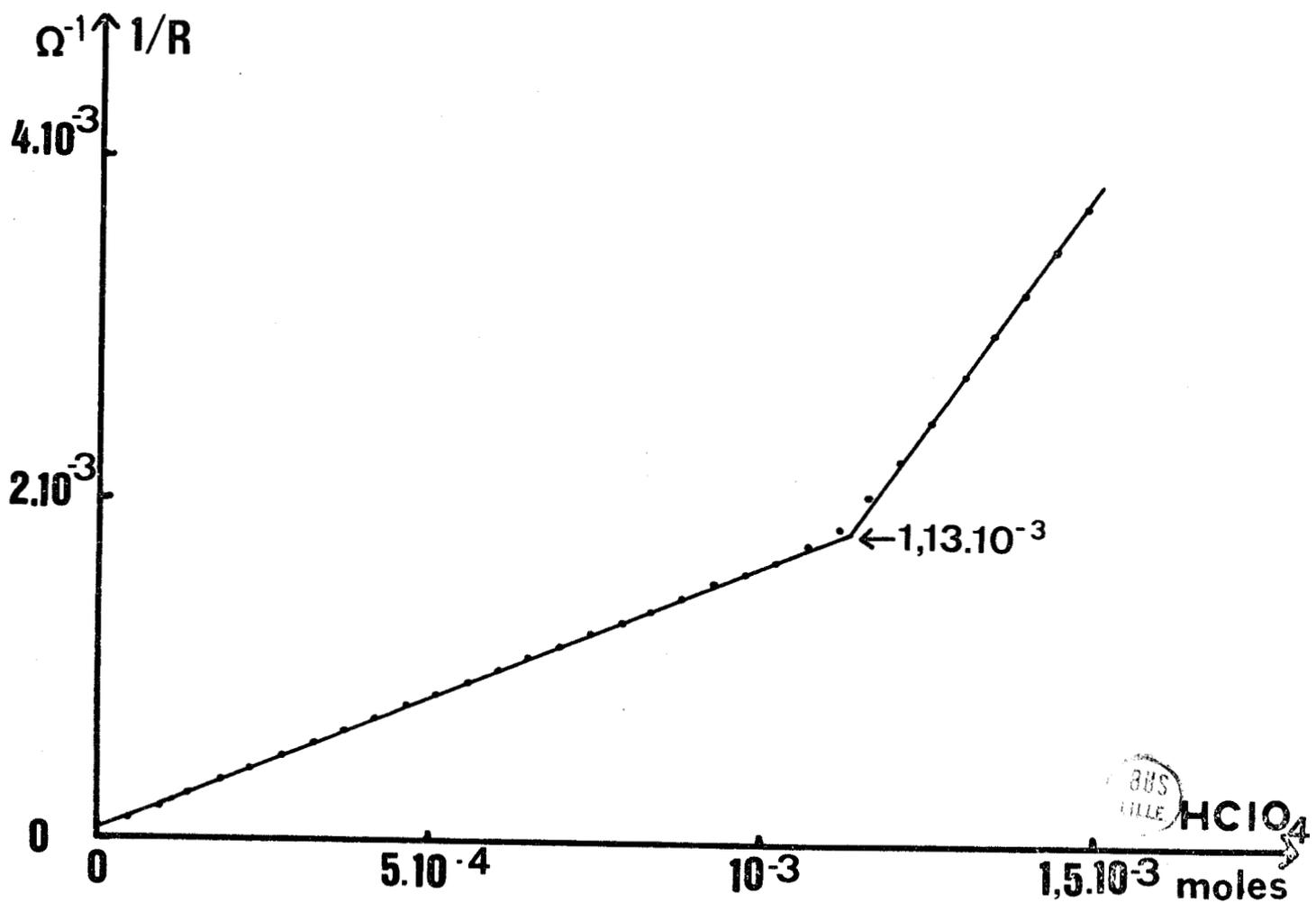
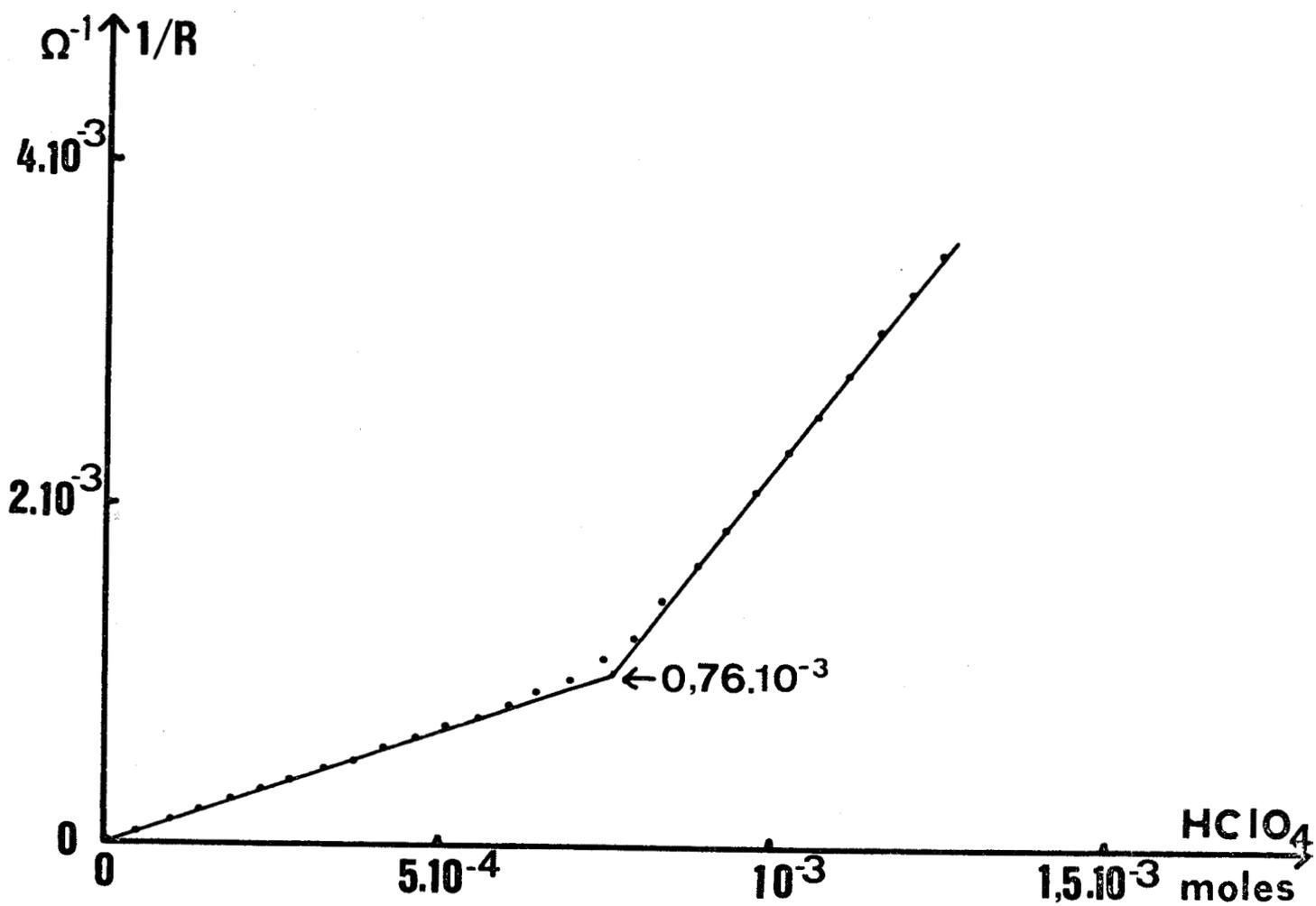
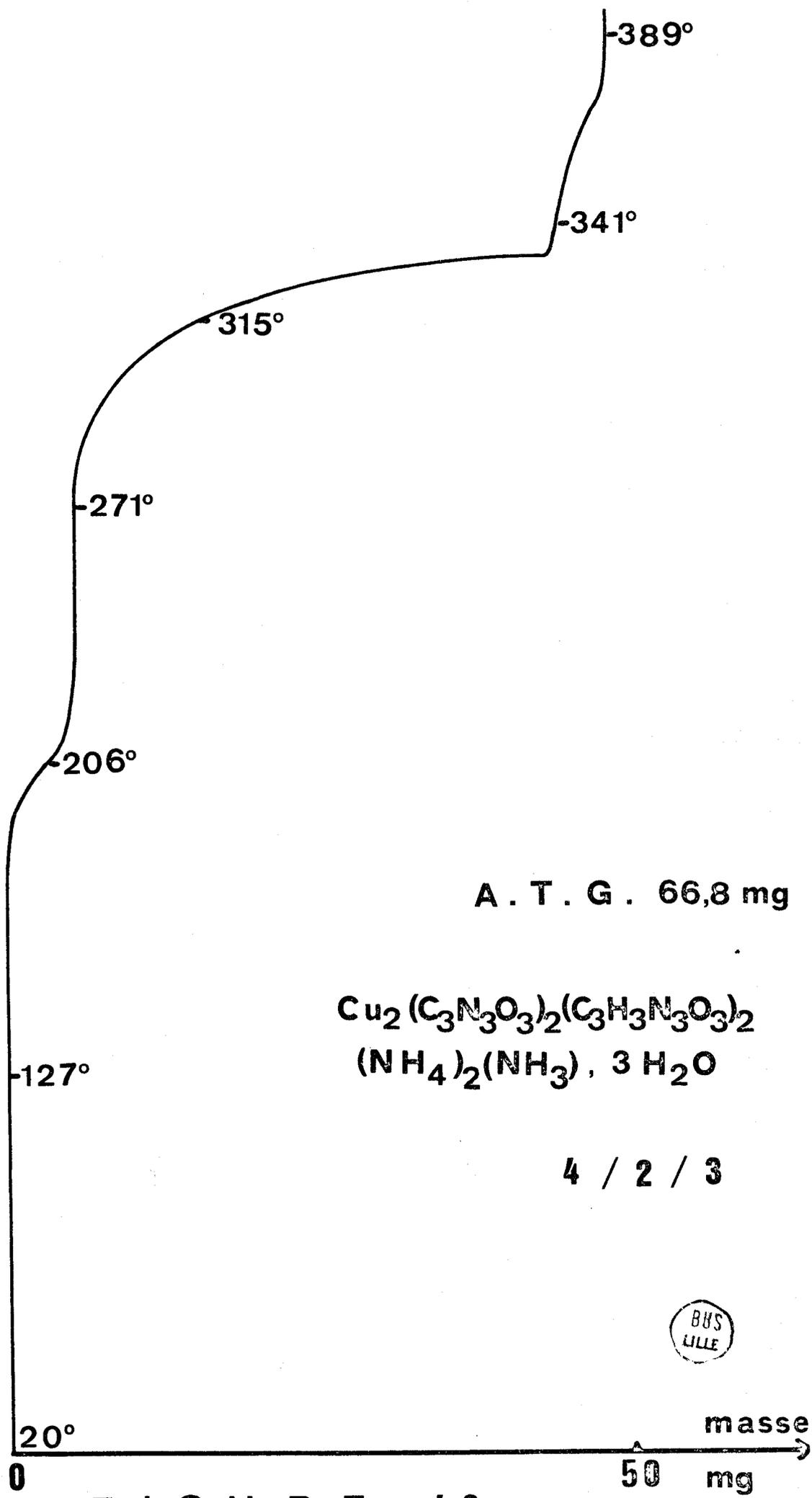
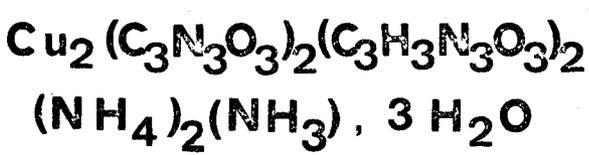


FIGURE 48



A . T . G . 66,8 mg



4 / 2 / 3



FIGURE 49

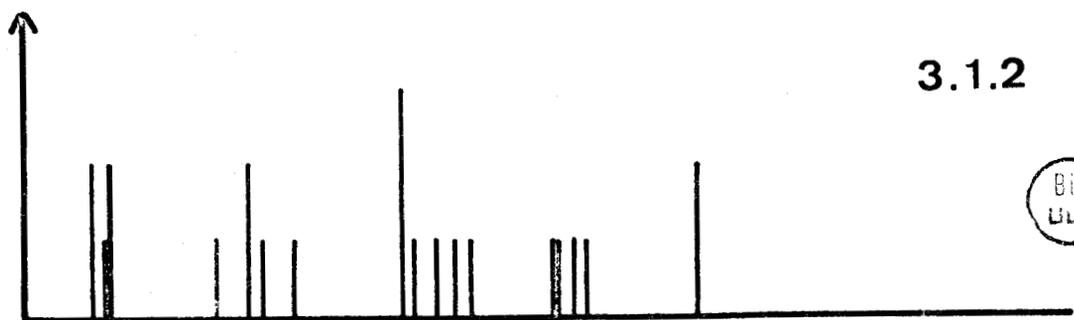
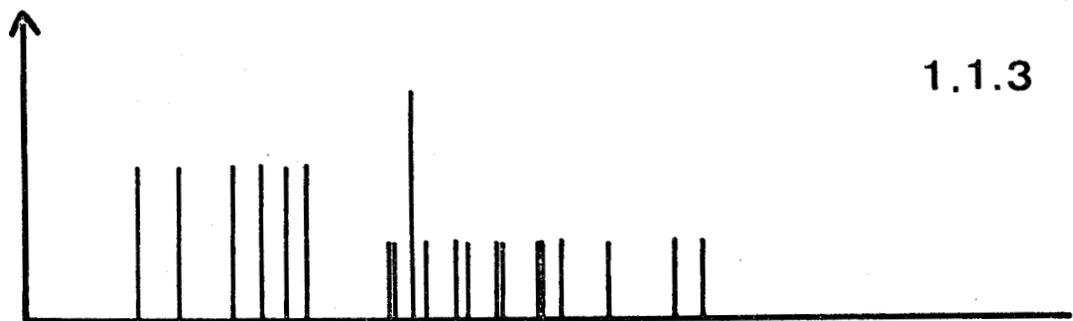
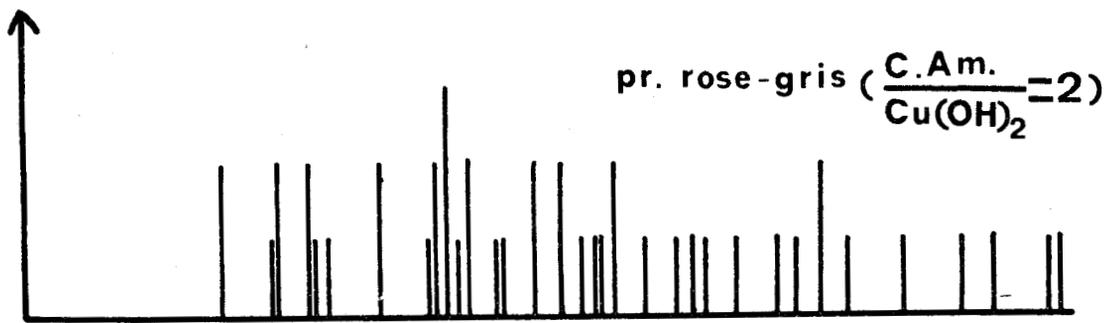
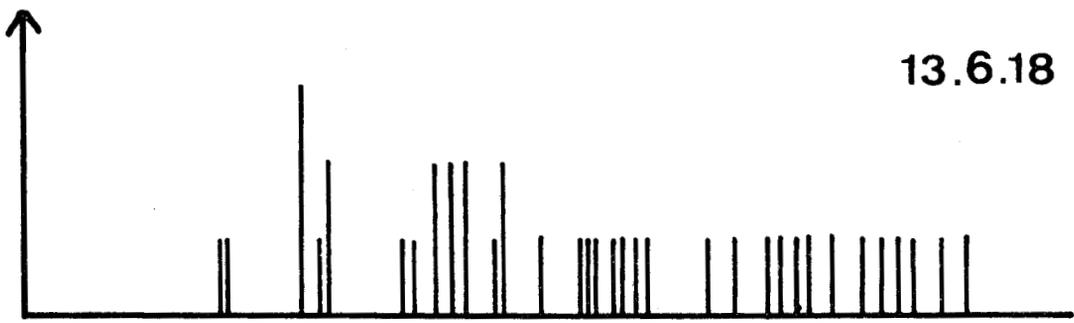
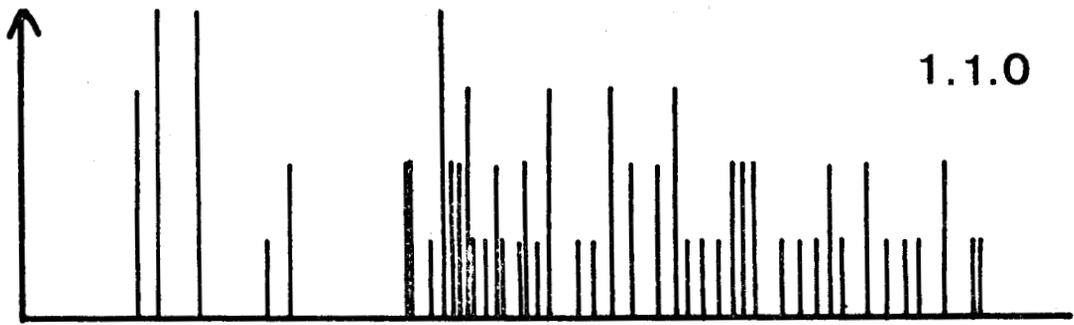


FIGURE 50

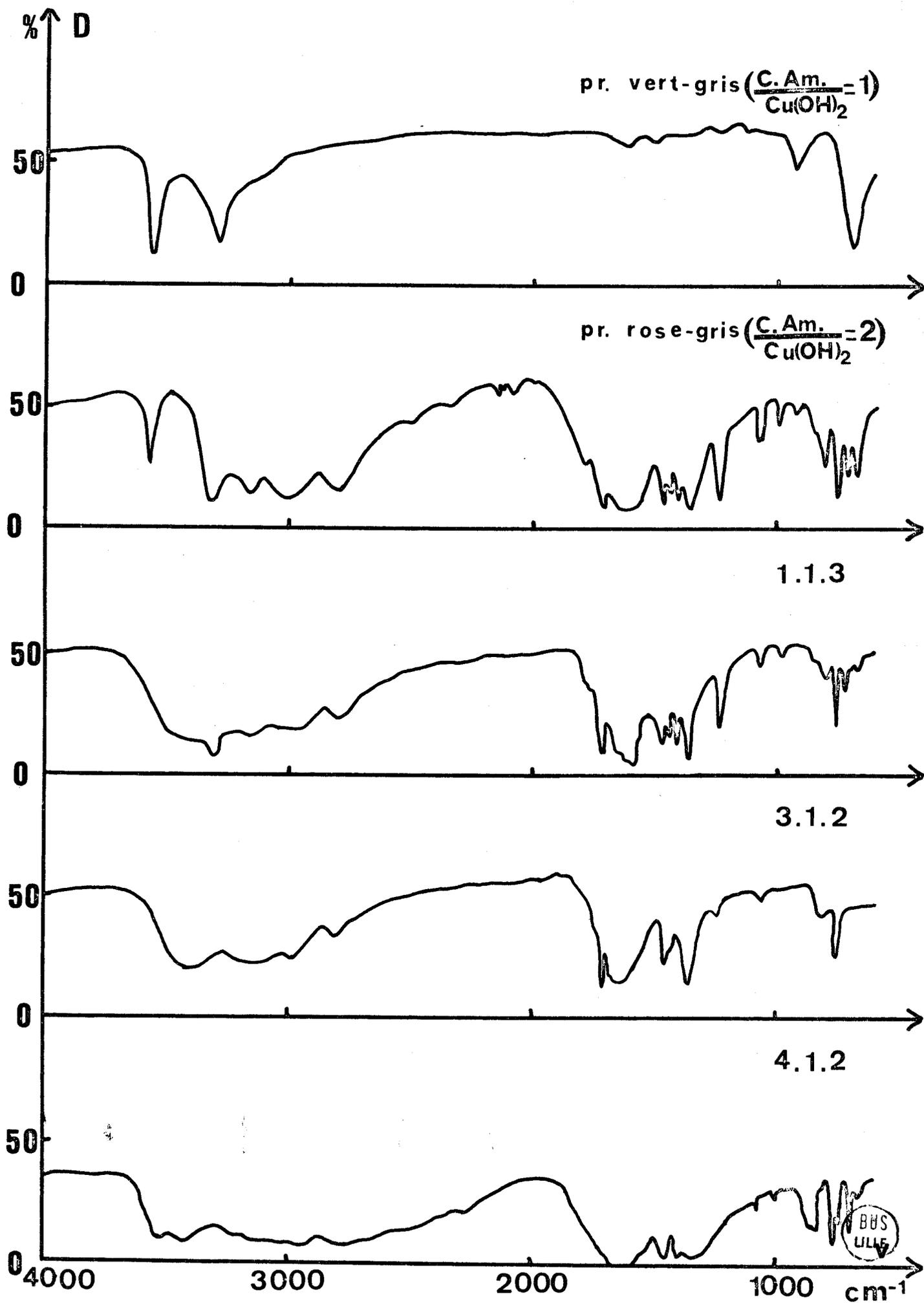


FIGURE 51

L'analyse thermogravimétrique des composés 2/1/2, 2/2/0, 2/2/6, 3/1/2 et 4/1/2 est réalisée et reportée respectivement sur les figures 35, 37, 52, 53 et 54. Parmi ceux-ci, ceux qui contiennent de l'ammoniac montrent tous une perte de poids unique due à une décomposition totale: il se confirme donc que le cyanurate d'ammonium, lorsqu'il est fixé par effet donneur sur le cuivre est stabilisé et ne se décompose pas à température moyennement élevée.

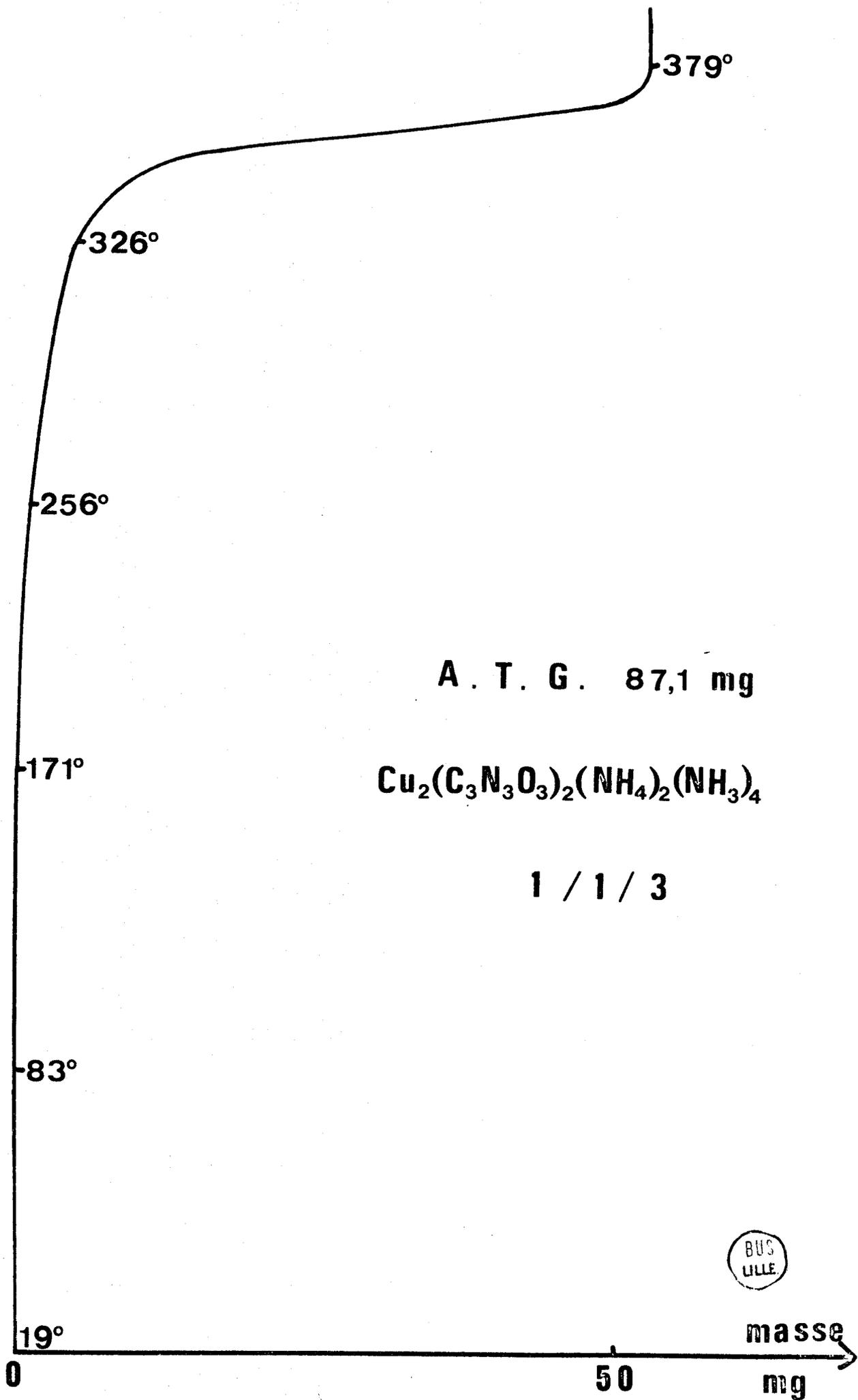


FIGURE 52

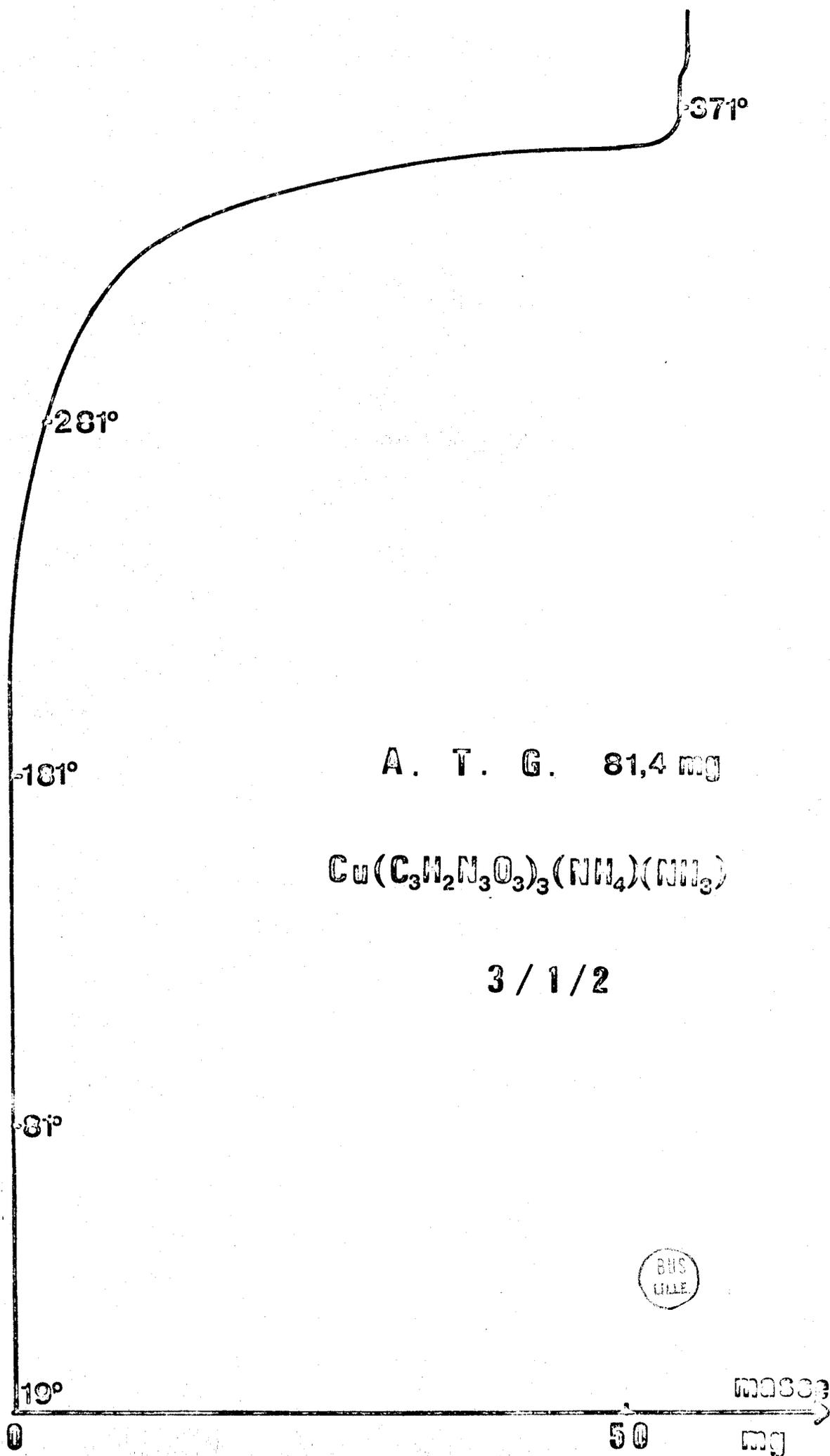


FIGURE 53

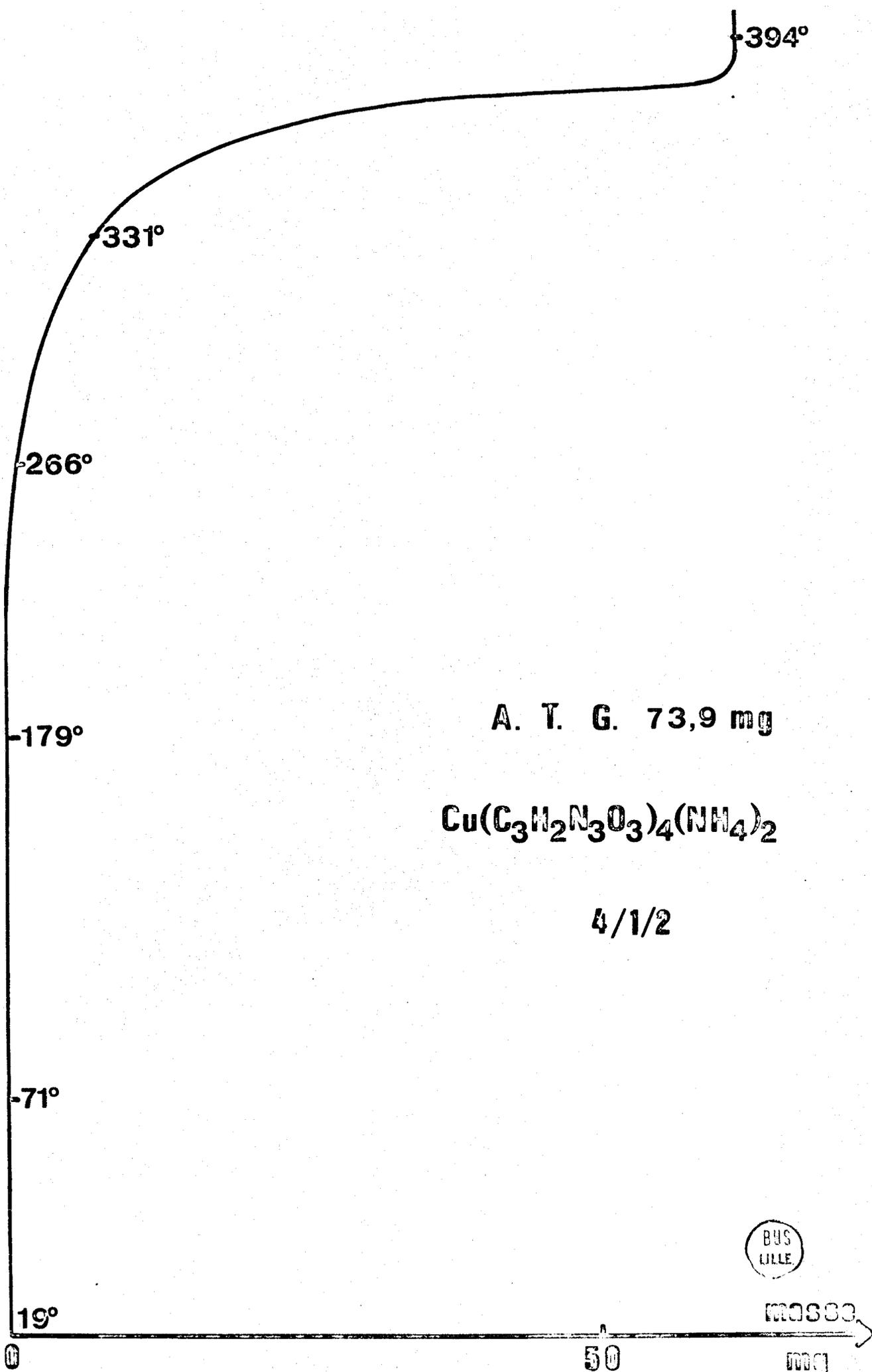


FIGURE 54

RESUME ET CONCLUSIONS

L'acide cyanurique présente trois acidités dont les p_k respectifs sont: 7,02; 10,35 et 14,6: il s'agit donc d'un triacide faible. L'interaction de l'acide cyanurique avec des solutions de cuivre en présence d'ammoniac, ainsi que de son sel d'ammonium avec ces mêmes solutions, donne lieu à la formation de nombreux composés. La température semble jouer un grand rôle dans l'évolution des réactions, et il est nécessaire de la maintenir constante, afin de pouvoir obtenir des résultats comparables.

D'autre part, l'influence de la concentration utilisée est très importante, et donne lieu à des types de réactions totalement différents; de même, une modification de l'état physique de l'un des réactants produit des phénomènes divergents: c'est le cas pour l'hydroxyde de cuivre qui ne se comporte pas de façon identique quand il est formé à partir de la solution ou introduit à l'état solide. D'autres facteurs interviennent également et provoquent un déplacement des équilibres ce qui, en conséquence, entraîne une orientation différente dans l'évolution des composés.

Nos résultats peuvent être classés en 3 groupes correspondant respectivement à l'interaction entre le cuivre et le cyanurate d'ammonium, et à l'interaction entre le cuivre, l'acide cyanurique et l'ammoniaque, en solutions moyennement concentrées d'une part, et fortement concentrées d'autre part. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux.

La mise en présence de solutions de nitrate de cuivre et de cyanurate d'ammonium a permis la détermination de 5 précipités principaux contenant l'espèce cyanurique. Ces précipités correspondent à une concentration constante choisie, suivant le cas, pour le cyanurate ou pour le cuivre, égale à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole/litre.

cuivre		cyanurate					
		0	0,25	0,3	0,45	0,55	1
composés	20°C	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$		$\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$			$\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
isolés	60°C						$\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$

cyanurate		cuivre				
		0	0,15	0,30	0,80	1
composés	20°C nitrate			$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	
isolés	60°C basique			$\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$		

L'observation de ces deux séries de résultats montre l'influence prépondérante de la température pour les rapports cyanurate / cuivre compris entre 0,3 et 1,7: l'élévation de ce facteur semble orienter les réactions vers la formation d'un composé unique. D'autre part, les complexes contenant de l'ammoniac ne sont mis en évidence qu'en excès de cyanurate par rapport au cuivre.

L'interaction du nitrate de cuivre en solutions de concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre avec les solutions d'acide cyanurique dans différents rapports et en présence d'ammoniac, donne lieu, à température ambiante, à de nombreux composés:

Acide cyanurique/cuivre = 0,5

NH_3/Cu	0,5	1	2	2,5	15
composés	$\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3,$	$\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3,$	$\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3,$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3,$	
isolés	$3\text{H}_2\text{O} (1/3/0)$	$6\text{H}_2\text{O} (1/3/0)$	$3\text{H}_2\text{O} (1/3/0)$	$2\text{H}_2\text{O} (1/2/0)$	

NH_3/Cu	15	50	excès	
composés	$\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2(\text{NH}_3)_3$	$[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2(\text{NH}_4)_2] \dots$	$[\dots](\text{NH}_3)_2 \dots$	$[\dots](\text{NH}_3)_4$
isolés	$(2/3/3)$	$(1/1/1)$	$(1/1/2)$	$(1/1/3)$

acide cyanurique/cuivre = 1

NH ₃ /Cu	0,5	2	2,5	15	30
composés	Cu ₃ (OH) ₃ C ₃ N ₃ O ₃ ,	Cu ₃ (OH) ₃ C ₃ N ₃ O ₃ ,	Cu ₂ (OH) ₂ C ₃ HN ₃ O ₃ ,	/ / / / / / / / / / / / / / / /	
isolés	6H ₂ O (1/3/0)	3H ₂ O (1/3/0)	2H ₂ O (1/2/0)		
NH ₃ /Cu	30				excès
composés	[Cu ₂ (C ₃ N ₃ O ₃) ₂ (NH ₄) ₂](NH ₃) ₂		[..](NH ₃) ₄		
isolés	(1/1/2)		(1/1/3)		

acide cyanurique/cuivre = 2

NH ₃ /Cu	0,5	1	2	2,5	3,25
composés	CuC ₃ HN ₃ O ₃ , 2H ₂ O	Cu ₃ (OH) ₂ (C ₃ HN ₃ O ₃) ₂ , 4H ₂ O	Cu ₃ (OH) ₃ C ₃ N ₃ O ₃ , 6H ₂ O	/ / / / / / / / / / / / / / / /	
isolés	(1/1/0)	(2/3/0)	(1/3/0)		
NH ₃ /Cu	3,25	15	50	excès	
composés	Cu ₄ (C ₃ H ₃ N ₃ O ₃) ₃ (C ₃ H ₂ N ₃ O ₃) ₂	/ / / / / / / / / / / / / / / /		[Cu ₂ (C ₃ N ₃ O ₃) ₂ (NH ₄) ₂](NH ₃) ₂ ... [..](NH ₃) ₄	
isolés	(C ₃ N ₃ O ₃) ₂ (NH ₃) ₅ (7/4/5)			(1/1/2)	

acide cyanurique/cuivre = 3

NH ₃ /Cu	0,5	1	1,5	2,5	3	3,5
composés	CuC ₃ HN ₃ O ₃ ,	/ / / / / / / / / / / / / / / /		Cu ₃ (OH) ₂ (C ₃ HN ₃ O ₃) ₂ ,		Cu ₃ (C ₃ H ₂ N ₃ O ₃) ₂ (C ₃ N ₃ O ₃) ₂ (NH ₃) ₃
isolés	2H ₂ O (1/1/0)			6H ₂ O (2/3/0)	(4/3/3)	
NH ₃ /Cu	3,5	excès				
composés	Cu ₆ (C ₃ N ₃ O ₃) ₄ (C ₃ H ₂ N ₃ O ₃) ₉ (NH ₄) ₉					
isolés	(13/6/9)					

acide cyanurique / cuivre = 4

NH ₃ /Cu	1	3	3,5	4	excès
composés	CuC ₃ HN ₃ O ₃ ,	/	Cu ₂ (C ₃ H ₃ N ₃ O ₃) ₂ (C ₃ N ₃ O ₃) ₂	Cu(C ₃ H ₂ N ₃ O ₃) ₂ (NH ₃) ₄	
isolés	4H ₂ O(1/1/0)	/	(NH ₄) ₂ NH ₃ ,3H ₂ O (4/2/3)	(2/1/2)	

acide cyanurique / cuivre = 8 (Cu = 1,25.10⁻³ mole/litre)

NH ₃ /Cu	1	3	4	5	excès
composés	CuC ₃ HN ₃ O ₃ ,	/	Cu ₆ (C ₃ N ₃ O ₃) ₄ (C ₃ H ₂ N ₃ O ₃) ₉
isolés	4H ₂ O(1/1/0)	/	(NH ₄) ₉ (NH ₃) ₃ (13/6/12)	(13/6/18)	(13/6/21)

Quand la concentration de l'acide cyanurique est proche de la saturation (2.10⁻² mole/litre), des composés aux molécules plus simples sont obtenus. Ils sont en général riches en ammoniac, et il est remarquable que, contrairement à ce qui a été vu précédemment, tout l'acide cyanurique se retrouve dans les précipités recueillis ou tout au moins dans certains d'entre eux. Les différences entre ces deux séries de réactions sont probablement dues aux variations de la concentration, et à leur influence sur la solubilité des formes en présence.

acide cyanurique / cuivre = 1

NH ₃ /Cu	0	1	5	excès
composés	Cu ₂ (C ₃ HN ₃ O ₃) ₂ ,4H ₂ O	/	Cu ₂ (C ₃ N ₃ O ₃) ₂ (NH ₃) ₄ (NH ₄) ₂	
isolés	(1/1/0)	/	(1/1/3)	

acide cyanurique / cuivre = 2

NH ₃ /Cu	0	2	4	excès
composés	Cu ₂ (C ₃ HN ₃ O ₃) ₂ ,	/	[Cu(C ₃ H ₂ N ₃ O ₃) ₂](NH ₃) ₂	[..](NH ₃) ₃ ... [..](NH ₃) ₄
isolés	4H ₂ O (1/1/0)	/	(2/1/2)	(2/1/3) (2/1/4)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - SCHEELE C. Samtliche physiche und chemische werke, S. Fr. Hermbstadt,
Berlin, Vol II, 1793, p.149
- 2 - LIEBIG et WOHLER. Ann. Phys. Chem., 20, 1835, p.369
- 3 - DRECHSEL. J. Prakt. Chem., 11 (2), 1875, p.289
- 4 - PAULING et STURDIVANT. Proc. Acad. Sci., 23, 1937, p.615
- 5 - LONDSLALÉ. Proc. Roy. Soc. London, 1937, p.149
- 6 - WIGHTMAN et JONES. Am. Chem. J., 46, 1911, p.103
- 7 - ROOSENA. Bull. Soc. Chim. Belges, 59, 1950, p.377
- 8 - PASCAL. C.R. Acad. Sci., 176, 1923, p.1887
- 9 - HIRT. Symposium on Molecular Structure and spectroscopy, The Ohio State U.,
June 1950
- 10 - HUGUES. J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p.1750
- 11 - WIEBENGA. J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p.6156
- 12 - VENABLE et MOORE. J. Am. Chem. Soc., 39, 1917, p. 1750
- 13 - DRESCHSEL. J. Prakt. Chem., 16 (2), 1877, p.207
- 14 - WOHLER. Ann. Chim. Phys. 43 (2), 1830, p.76
- 15 - BECK. Chem. Ztg., 46, 1943, p.18
- 16 - LIEBIG. Ann., 95, 1855, p.264
- 17 - ZAVARON. Zavold Lab., 34 (1), 1968, p.28
- 18 - BOLL et LEROIDE. Précis d'analyse chimique, Paris, Dunod, 1927
- 19 - BRADY, SANCIER et SIRINE. J. Am. Chem. Soc., 85, 1963, p. 3101
- 20 - HIRT et SCHMITT. Spectrochim. Acta, 12, 1958, p.127
- 21 - LEMOULT. Ann. Chim. Phys., 16 (7), 1899, p. 380
- 22 - PELIGOT. C.R. Acad. Sci., 53, 1861, p. 209
- 23 - KANE. Ann. Chim. Phys., 72 (2), 1839, p.285

