

THÈSE

présentée à

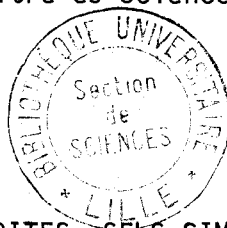
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

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

Mention Chimie Structurale

par

Jack GILLET
Maître es Sciences



L'ACIDE METHYLARSONIQUE: ACIDITES, SELS SIMPLES ET COMPLEXES

Soutenu le 28 Octobre 1971, devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT Président

J. LANDAIS

J. NICOLE Examineurs

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. JOURNAL 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 MES PARENTS

Ce présent 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. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Monsieur le Professeur J. NICOLE nous a constamment 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 notre profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. LANDAIS nous a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Madame LEMAN, Messieurs GASPARD et BENOIT ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous les en remercions bien vivement.

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

Les composés organiques de l'arsenic sont très nombreux: parmi ceux-ci, les acides méthylarsoniques de formule générale $RAsO_3H_2$ ont fait l'objet de nombreuses études, plus particulièrement dans le domaine des complexes avec les ions tétravalents.

Cependant, peu de travaux concernent l'étude de l'acide méthylarsonique $CH_3AsO_3H_2$ et de ses sels. Seul le sel disodique est relativement bien connu en pharmacie (Arrhénal).

Parmi les travaux relatifs aux dérivés métalliques de cet acide, il faut citer ceux de THIOLLAIS (1) sur les sels de mercure et d'argent de caractère complexe. Plus récemment, PIETSCH (2) et BAUMGARTEL (3) ont étudié l'interaction entre les solutions de méthylarsonate de sodium et les cations métalliques de façon qualitative. Par contre KYRS (4) utilise cet acide pour précipiter sélectivement le zirconium.

Compte tenu des résultats antérieurs, souvent discordants, nos recherches portent:

- d'une part, sur la détermination précise des constantes d'acidité de l'acide méthylarsonique par potentiométrie,
- d'autre part, sur l'interaction entre les solutions de méthylarsonate de sodium ou d'acide méthylarsonique et les cations métalliques.

Les réactions sont suivies par potentiométrie, conductimétrie et parfois par polarographie et spectrophotométrie U.V. L'analyse chimique permet de dresser le bilan analytique des différents composants aussi bien dans la phase solide que dans la solution. De plus, les études par thermogravimétrie, diffraction X et spectrophotométrie déterminent la composition et les propriétés des produits solides isolés.

Ce mémoire comprend sept parties:

- I. Techniques expérimentales. Méthodes analytiques
- II. Etude de l'acide méthylarsonique, détermination des constantes d'acidité. Le méthylarsonate de sodium, préparation et propriétés.
- III. Interaction entre l'acide méthylarsonique et le nitrate de cuivre (II).
- IV. Interaction entre des solutions de nitrate de nickel ou de cobalt (II) et d'acide méthylarsonique.
- V. Interaction entre les solutions d'acide méthylarsonique et les solutions de nitrate de cadmium, de plomb et de zinc.
- VI. Interaction entre l'acide méthylarsonique, le méthylarsonate de sodium et le nitrate de chrome (III).
- VII. Résumé et conclusions.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES. METHODES ANALYTIQUES

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les mesures physico-chimiques en solution s'effectuent dans un vase de titration dont le couvercle muni de 5 ouvertures rodées, permet l'introduction des électrodes, d'un thermomètre et d'une microburette. Ce vase est thermostaté par une circulation d'eau à la température désirée.

Les réactions, souvent lentes, ne permettent pas les mesures en continu; dans ce cas, les précipitations se font dans des fioles agitées pendant 48 heures et maintenues à la température de 25°C.

L'analyse chimique, tant en phase solide qu'en solution, permet de dresser le bilan analytique des éléments. De plus, les précipités formés, isolés par filtration ou centrifugation, s'étudient par diffraction X, spectrophotométrie I.R. et thermogravimétrie.

Les mesures de pH s'effectuent à l'aide d'un potentiomètre Tacussel T.S. 70 donnant une précision de 0,01 unité pH, et d'un jeu d'électrodes verre-calomel.

Les résistances se mesurent avec un conductimètre W.B.R. de fréquence 1000 cycles/seconde, un amplificateur logarithmique T.A.V. 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 et d'un enregistreur. Les études de spectrophotométrie infra-rouge sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman I.R. 8 disposant d'une zone d'investigation de $4000 \text{ à } 600 \text{ cm}^{-1}$.

Un générateur Kristalloflex 4 Siemens, muni d'une anticathode de cuivre donne les diagrammes de diffraction X des composés solides.

L'évolution thermique des phases solides est suivie à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L., sous atmosphère contrôlée, soit d'oxygène soit d'azote, avec des programmes de chauffe de 30 et 60°/h.

II - METHODES ANALYTIQUES

L'analyse chimique concerne à la fois les phases précipitées et les filtrats. La présence d'arsenic sous forme de composés organiques, nécessite la minéralisation avant le dosage.

DOSAGE DE L'ARSENIC

La méthode de NEWBERRY (5) et BALLARD (6) consiste en la destruction du composé organique par le persulfate d'ammonium à chaud. Refroidie, la solution additionnée d'acide oxalique est traitée par un mélange d'acide sulfurique et d'iodure de potassium qui provoque la formation d'iode, éliminé par ébullition prolongée.

Après décoloration de la solution par le sulfite de sodium, le dosage de l'arsenic minéralisé s'effectue par de l'iode dissous dans l'iodure de potassium, à pH 8, en présence de thiodène comme indicateur coloré.

Le titrage long et difficile donne une précision de l'ordre de 1%.

DOSAGE DES NITRATES

Les nitrates en solution absorbent à 303 nm; à cette longueur d'onde les autres espèces chimiques n'interviennent pas. La spectrophotométrie permet de connaître la concentration des ions NO_3^- en solution, ainsi qu'en phase précipitée après dissolution par attaque acide.

DOSAGE DES CATIONS METALLIQUES

Le dosage des cations métalliques s'effectue par le sel disodique de l'E.D.T.A. en milieu tamponné et en présence d'indicateurs spécifiques.

Le cuivre et le cobalt se dosent respectivement à pH 8 et 6, la murexide servant d'indicateur, le zinc à pH 6,50 en présence de dithizone dissous dans l'acétone.

Le dosage des ions Ni^{2+} s'effectue, à pH 8,9, en utilisant le violet de pyrocatechol additionné de chromate de potassium afin d'augmenter la netteté

du virage.

Les dosages des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sont réalisés en retour à l'aide d'une solution titrée de zinc.

La précision des dosages est supérieure à 1%.

Remarque

En présence de cuivre le dosage de l'arsenic nécessite l'élimination des ions Cu^{2+} de la solution. Elle s'effectue par précipitation de Cu^{2+} par l'acide oxalique ou citrique (7).

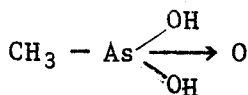
CHAPITRE II

ETUDE DE L'ACIDE METHYLARSONIQUE, DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE

LE METHYLARSONATE DE SODIUM, PREPARATION ET PROPRIETES

I - ETUDE DE L'ACIDE METHYLARSONIQUE

L'acide méthylarsonique, connu depuis 1883 par les travaux de MEYER (8), possède la formule développée suivante:

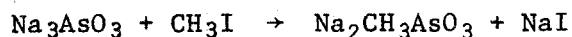


A - PREPARATION DE L'ACIDE METHYLARSONIQUE

- Par l'intermédiaire de la méthyldichlorarsine: la méthyldichlorarsine est oxydée par H_2O_2 à 5%. Après évaporation sous vide en présence de P_2O_5 , la solution abandonne un liquide qui cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles incolores.

- Par la méthylation de l'arsénite de sodium: elle s'effectue soit par le sulfate de méthyle (9) soit par l'iodure de méthyle (10). Cette dernière méthode est utilisée:

La réaction s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. A la température de 60°C , l'addition lente de CH_3I à une solution d'arsénite de sodium conduit à la formation de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2$ suivant l'équation:

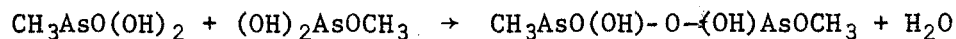


Après acidification par HCl , la solution est traitée par H_2O_2 qui oxyde HI en I_2 éliminé par ébullition. L'acide ainsi obtenu, soluble dans l'eau, cristallise par addition d'une quantité égale d'alcool éthylique. Cette dernière opération doit être répétée plusieurs fois. Le rendement de la réaction est de 85% pour une durée de 10 heures.

B - PROPRIETES DE L'ACIDE METHYLARSONIQUE

L'acide cristallise et donne un diagramme de diffraction X. Les valeurs de 2θ mesurées à partir de ce cliché montrent bien qu'il s'agit d'un système monoclinique, en accord avec l'hypothèse émise par P. GILTA (11), les paramètres étant respectivement égaux à 1,258 - 1 - 1,520.

Chauffé à la température de 130°C dans un courant d'hydrogène, il perd une demie molécule d'eau et se condense en acide diméthylpyroarsonique suivant l'équation:



Sa décomposition à la température de 170°C conduit à la formation d'anhydride arsénieux (12).

Son spectre Infra-rouge révèle une bande d'absorption très importante entre 1000 et 600 cm^{-1} , due, d'après R.R. SKAGIDULLIN (13), à la vibration du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ appartenant à la classe de symétrie C_{3v} .

II - CONSTANTES D'ACIDITE DE L'ACIDE METHYLARSONIQUE

L'acide $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ possède deux constantes d'acidité k_1 et k_2 définies de la façon suivante:

$$k_1 = \frac{|\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-| |\text{H}^+|}{|\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2|} \qquad k_2 = \frac{|\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}| |\text{H}^+|}{|\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-|}$$

relations dans lesquelles $|\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2|$, $|\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-|$, et $|\text{H}^+|$ représentent les activités de ces différentes espèces.

Les résultats antérieurs (14) et en particulier les récents travaux de B.D. CHERNOKAL'SKII et de U.S.G. AMAYUROVA (15) nous incitent à choisir la potentiométrie comme moyen de détermination de ces constantes. De plus, l'allure des courbes de neutralisation, obtenues à différentes forces ioniques, montre des fonctions acides nettement séparées et la possibilité de considérer alors l'acide méthylarsonique comme la somme de deux monoacides de constantes très différentes et par voie de conséquence de négliger des espèces existant en très faible concentration.

A - PRINCIPE THEORIQUE

Soit un monoacide HA, de concentration initiale C_0 , de volume V_0 , la constante d'acidité se définit ainsi:

$$k_1 = \frac{|\text{H}^+| |\text{A}^-|}{|\text{HA}|}$$

relation qui se transforme de différentes façons; en passant aux logarithmes elle devient:

$$\text{pH} = \text{pk}_1 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

et en introduisant les coefficients d'activité:

$$\text{pH} = \text{pk}_1 + \log \frac{\langle \text{A}^- \rangle \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\langle \text{HA} \rangle \cdot \gamma_{\text{HA}}}$$

$\langle \text{A}^- \rangle$ et $\langle \text{HA} \rangle$ représentant les concentrations. En général, en milieu dilué, le coefficient d'activité des espèces non dissociées est égal à 1 et nous obtenons:

$$\text{pH} = \text{pk}_1 + \log \frac{\langle \text{A}^- \rangle \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\langle \text{HA} \rangle}$$

Lors de la neutralisation de l'acide par une base forte, de concentration C et de volume V, les relations de conservation de masse pour l'acide et de neutralité électrique pour la solution permettent la description de la courbe de neutralisation:

- conservation de la masse pour l'acide:

$$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V} = \langle \text{A}^- \rangle + \langle \text{HA} \rangle$$

- neutralité de la solution:

$$\langle \text{H}^+ \rangle + \langle \text{Na}^+ \rangle = \langle \text{OH}^- \rangle + \langle \text{A}^- \rangle$$

ce qui permet d'exprimer $\langle \text{A}^- \rangle$:

$$\langle \text{A}^- \rangle = \langle \text{H}^+ \rangle + \langle \text{Na}^+ \rangle - \langle \text{OH}^- \rangle$$

$\langle \text{Na}^+ \rangle$ est connu, son expression en fonction du volume versé de soude et compte tenu de la dilution devient:

$$\langle \text{Na}^+ \rangle = \frac{CV}{V_0 + V}$$

$\langle H^+ \rangle$ et $\langle OH^- \rangle$ sont déduits de la mesure du pH en utilisant les coefficients d'activité γ_{H^+} et γ_{OH^-} , calculés pour chacune des forces ioniques.

L'emploi, soit de la fonction de formation de Bjerrum: \bar{n} représentant le nombre moyen de protons fixés à l'anion A^- , soit la fraction molaire α_0 de l'espèce acide, permet d'exprimer $\langle HA \rangle$ et $\langle A^- \rangle$ et de déduire la constante d'acidité apparente.

Dans le cas d'un monoacide, la fraction molaire α_0 de l'espèce acide et la fonction de formation \bar{n} sont identiques:

$$\bar{n} = \alpha_0 = \frac{\langle HA \rangle}{C_0}$$

soit

$$\frac{\langle A^- \rangle}{C_0} = 1 - \bar{n} = 1 - \alpha_0 = \alpha_1$$

De la conservation de la masse et de la neutralité électrique, nous déterminons $1 - \bar{n}$ ou α_1 puis \bar{n} ou α_0 :

$$1 - \bar{n} = \frac{CV}{C_0V_0} + \frac{V_0 + V}{C_0V_0} \left(\frac{|H^+|}{\gamma_{H^+}} - \frac{|OH^-|}{\gamma_{OH^-}} \right)$$

$$\bar{n} = 1 - \frac{CV}{C_0V_0} - \frac{V_0 + V}{C_0V_0} \left(\frac{|H^+|}{\gamma_{H^+}} - \frac{|OH^-|}{\gamma_{OH^-}} \right)$$

Tous les termes sont accessibles par l'expérience et introduisant les relations précédentes dans l'expression du pH:

$$pH = pk_1 + \log \frac{(1 - \bar{n})}{\bar{n}} \gamma_{A^-}$$

il devient, en tenant compte du fait que γ_{A^-} est constant à la force ionique considérée:

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

$$pk_1' = pk_1 + \log \gamma_{A^-}$$

Une représentation graphique est possible, les courbes $(1 - \bar{n})/\bar{n}$ en fonction de $|H^+|$ ou $\log(1 - \bar{n})/\bar{n}$ en fonction du pH sont obtenues par l'expérience.

Pour la détermination de la seconde constante d'acidité k_2 , l'utilisation des relations précédentes donne:

- conservation de la masse:

$$C_0 = \langle AH^- \rangle + \langle A^{--} \rangle$$

- neutralité électrique de la solution:

$$\langle Na^+ \rangle + \langle H^+ \rangle = \langle AH^- \rangle + 2\langle A^{--} \rangle + \langle OH^- \rangle$$

et en tenant compte de la dilution lors du titrage:

$$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V} = \langle AH^- \rangle + \langle A^{--} \rangle$$

$$\frac{CV}{V_0 + V} + \langle H^+ \rangle - \langle OH^- \rangle = \langle AH^- \rangle + 2\langle A^{--} \rangle$$

la différence entre ces deux relations fournit la concentration $\langle A^{--} \rangle$

$$\langle A^{--} \rangle = \frac{CV}{V_0 + V} - \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} + \langle H^+ \rangle - \langle OH^- \rangle$$

et

$$\langle AH^- \rangle = \frac{2C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} - \langle H^+ \rangle + \langle OH^- \rangle$$

L'utilisation des points de la courbe de neutralisation, situés entre la première équivalence et la seconde, permet de déterminer k_2^1 pour chaque force ionique considérée.

B - PARTIE EXPERIMENTALE

La courbe de titrage potentiométrique de l'acide méthylarsonique (Fig 1) présente deux variations de pH correspondant à la formation successive des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$; la première variation est très marquée, la seconde plus faible.

La force ionique du milieu, maintenue constante par addition de nitrate de sodium est fixée aux valeurs suivantes: 0,1; 0,075; 0,05; 0,025.

La formule de Debye Hückel:

$$\log \gamma = - \frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba^0\sqrt{I}}$$

donne la valeur des coefficients d'activité des ions H^+ et OH^- . A et B sont des paramètres dépendants de la température; à 25°C, ils valent respectivement 0,5112 et 0,3291. a^0 représente le rayon ionique de l'espèce hydratée. I est la force ionique calculée par la relation:

$$I = 1/2 \sum Z_i^2 C_i \quad Z_i \text{ et } C_i: \text{ charge et concentration de l'ion } i$$

Pour chacune des forces ioniques considérées, la représentation graphique de $\log(1 - \bar{n})/\bar{n}$ en fonction du pH (Fig 2) permet la détermination de la constante d'acidité apparente.

La courbe $\text{pk}' = f(\sqrt{I})$ donne par extrapolation à force ionique nulle la valeur de la constante thermodynamique. Cette dernière est inaccessible par le calcul, du fait de l'ignorance du rayon ionique de l'ion $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$.

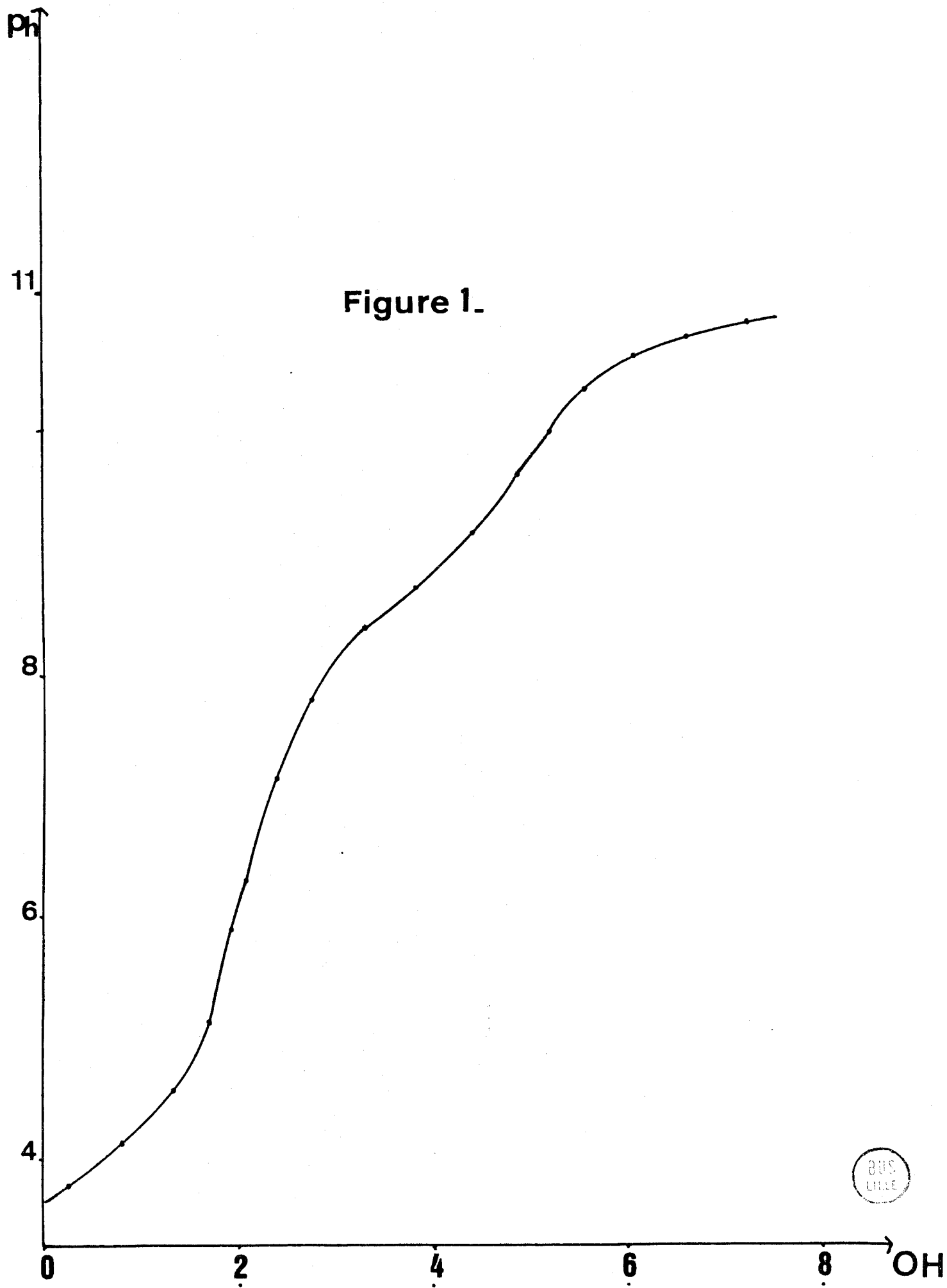
C - RESULTATS

La première constante thermodynamique est déterminée et égale à:

$$\text{pk}_1 = 4,46 \pm 0,01$$

Par contre, l'extrapolation utilisée pour la détermination de pk_1 n'est pas possible pour la seconde constante pk_2 ; le tableau suivant indique la valeur de cette constante apparente pour chaque force ionique.

force ionique	0,1	0,075	0,050	0,025
pk_2	8,246	8,264	8,295	8,352



BUS
LITTLE

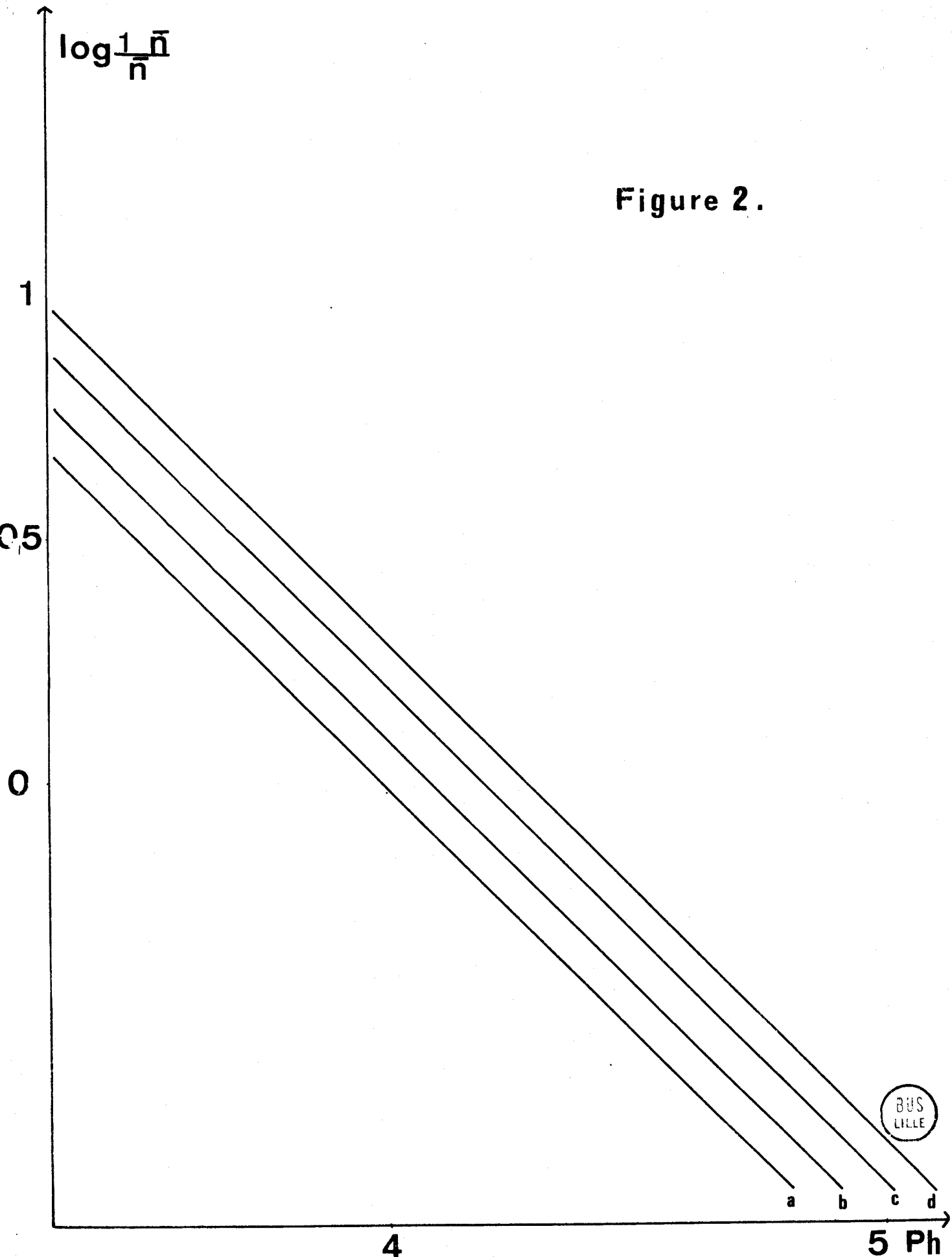
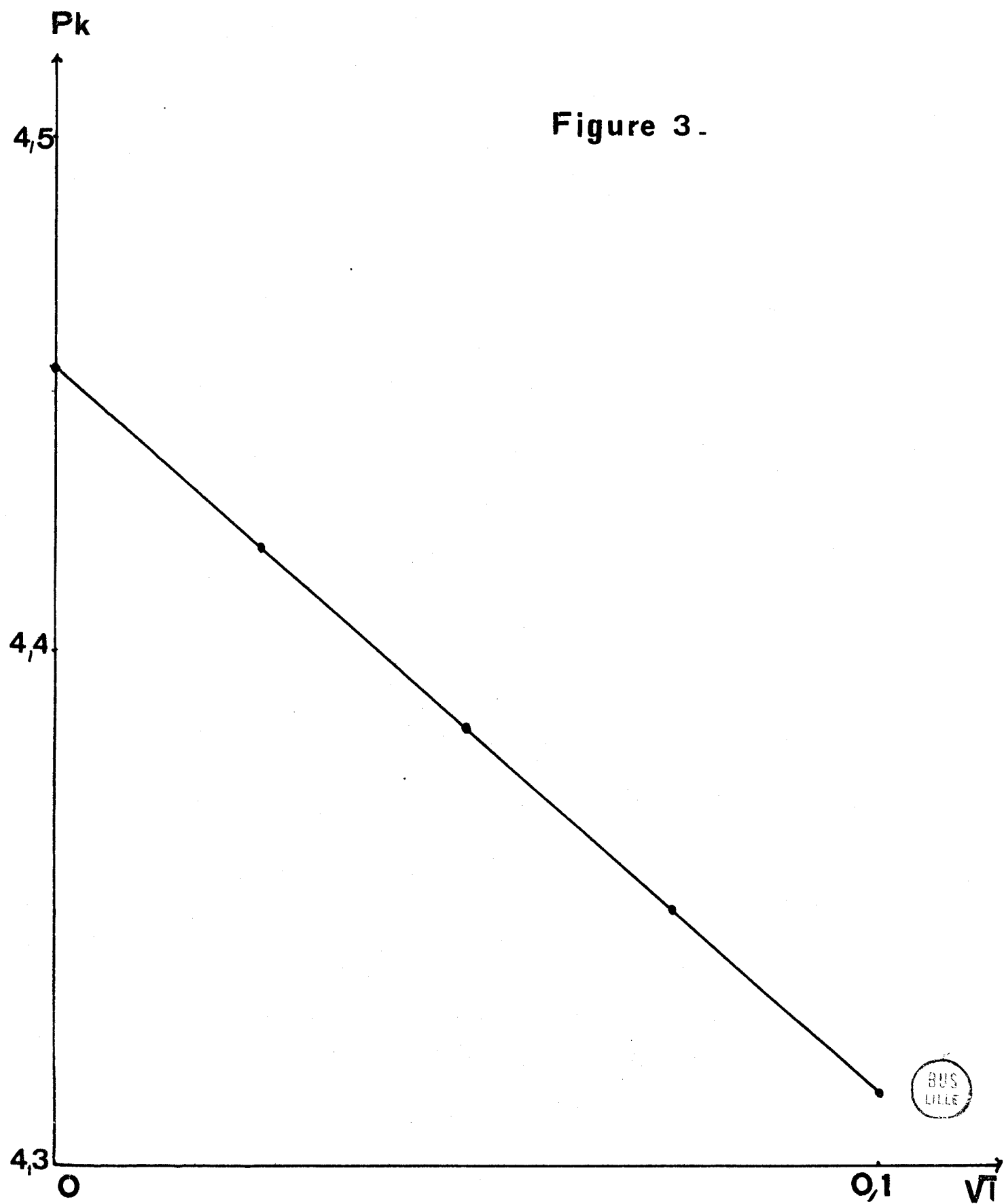


Figure 2.

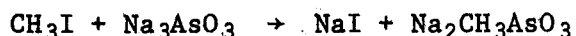
Figure 3.



BUS
LILLE

III - ETUDE DU METHYLARSONATE DE SODIUM

Ce composé, $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$, connu et utilisé en médecine sous le nom d'Arrhénal, se prépare comme l'acide $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ par méthylation de l'arsénite de sodium:



Séparé de NaI par cristallisation dans l'alcool éthylique, il forme des cristaux blancs.

Comme l'acide méthylarsonique, il donne un diagramme de diffraction X et un spectre infra-rouge caractérisé par la bande d'absorption entre 1000 et 600 cm^{-1} du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

Il cristallise avec 6 molécules d'eau. Il perd la première molécule à $50 - 60^\circ\text{C}$ pour donner le composé pentahydraté stable jusqu'à la température de 70°C ; à cette valeur il se manifeste une nouvelle perte qui conduit à un hydrate à $2/3$ de molécule d'eau. A partir de 110°C , il se forme le sel anhydre.

A 230°C , le composé anhydre subit une décomposition complexe qui dégage une odeur alliacée due au méthane; le résidu, noirci par des matières charbonneuses, contient As_2O_3 . Ce dernier, mis en évidence par diffraction X, s'oxyde à 330°C en As_2O_5 , en présence d'oxygène.

CHAPITRE III

INTERACTION ENTRE L'ACIDE METHYLARSONIQUE

ET LE NITRATE DE CUIVRE (II)

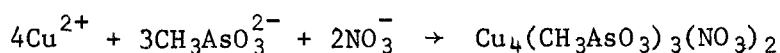
Le plan adopté dans ce chapitre et utilisé lors de l'étude des autres cations métalliques est le suivant:

- addition de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ à une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- addition de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$.
- neutralisation par NaOH d'un mélange de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- attaque de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ par $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$.
- étude des composés formés

$\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} / \text{Cu}^{2+}$ inférieur à 0,20 aucune formation de précipité n'apparaît, en relation avec le pH de la solution peu compatible avec l'existence des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$. Par la suite, les réactions se décomposent en deux étapes selon les valeurs du rapport $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} / \text{Cu}^{2+}$.

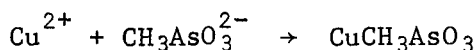
$$- \underline{0,20 < \text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} / \text{Cu}^{2+} < 0,75.}$$

Dans ce domaine le composé initial contient simultanément $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, Cu^{2+} et NO_3^- dans les rapports $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} / \text{Cu}^{2+} = 3/4$ et $\text{NO}_3^- / \text{Cu}^{2+} = 1/2$. Cette première réaction se traduit par l'équation suivante:

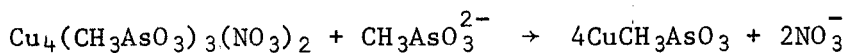


$$- \underline{0,75 < \text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} / \text{Cu}^{2+} < 1,20.}$$

La réaction suivante montre que le précipité ne contient que $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cu^{2+} en quantités égales:



Elle peut être considérée comme une substitution progressive de NO_3^- par $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ suivant la nouvelle équation:

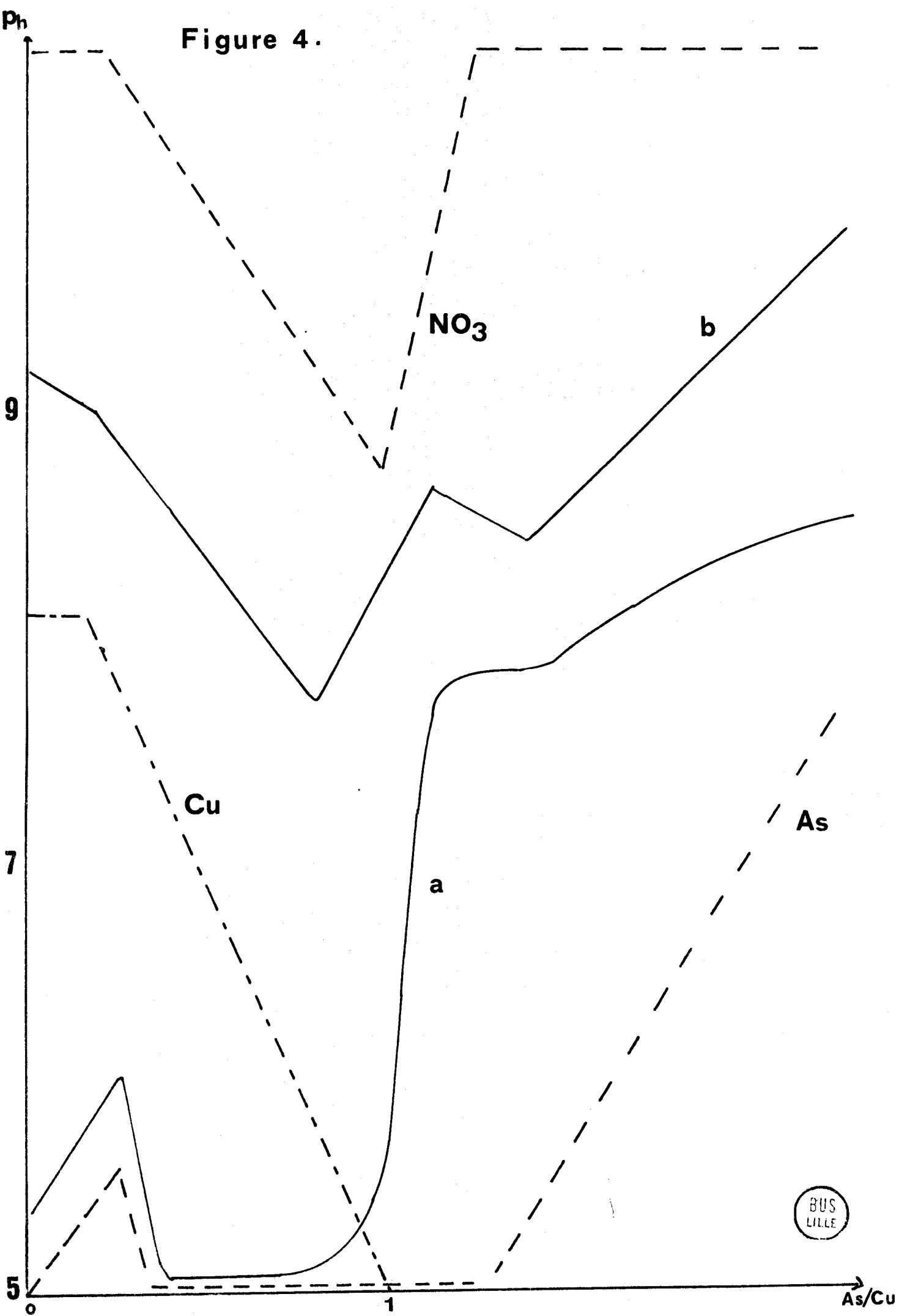


Des additions supplémentaires de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ ne provoquent aucune variation dans la composition du dernier précipité obtenu.

II - ADDITION DE $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ A UNE SOLUTION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

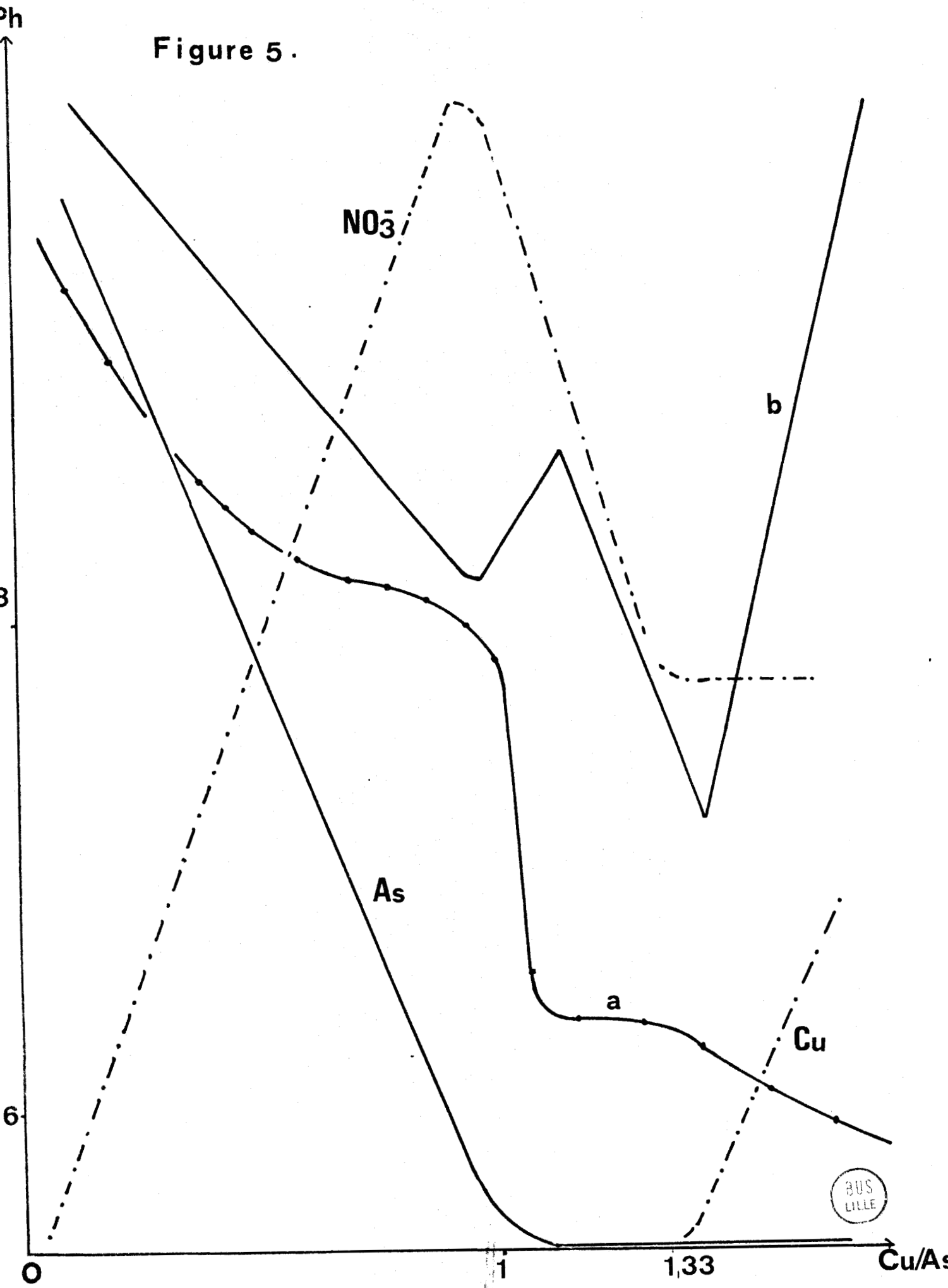
Comme précédemment les expériences ont lieu à la température de 60°C. Dès les premières additions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, un précipité de couleur vert clair apparaît, contrairement au cas précédent. Le pH et la conductance de la solution décroissent régulièrement (Fig 5) tant que le rapport $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} / \text{Cu}^{2+}$ est inférieur

Figure 4.



BUS
LILLE

Figure 5.

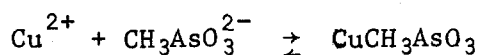


à 1; pour cette valeur le pH diminue rapidement tandis que la courbe de conductance présente une cassure; ensuite le pH marque un palier vers 6,40 puis décroît lentement. Deux changements de pente apparaissent sur la courbe b pour $\text{Cu}^{2+}/\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} = 1,15$ et $1,42$.

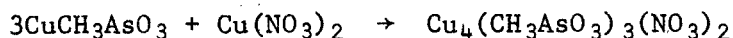
La figure 5 représentant le bilan analytique de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, Cu^{2+} et NO_3^- de la solution montre que tous les ions Cu^{2+} ajoutés passent dans la phase précipitée, que la concentration des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ diminue régulièrement selon une droite dont le prolongement coupe l'axe au rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} = 1$. Quant aux ions NO_3^- , ils restent en solution jusqu'à ce même rapport. Pour les valeurs comprises entre 1 et 1,33, la concentration de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ tend vers zéro: les ions Cu^{2+} sont toujours absents de la solution, par contre, les ions NO_3^- diminuent progressivement et atteignent la moitié de la concentration initiale. Pour de nouvelles additions de Cu^{2+} , la teneur en NO_3^- demeure constante, mais les ions Cu^{2+} ajoutés se retrouvent intégralement en solution.

Il semble donc, d'après les courbes physico-chimiques et analytiques que la réaction se déroule en deux stades:

- Rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ inférieur à 1: un seul composé se forme qui contient $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cu^{2+} en quantités égales ce que traduit l'équation suivante:



- Rapport compris entre 1 et 1,33: ce précipité se transforme; en plus des espèces précédentes, il comporte des ions NO_3^- dans la proportion 2Cu^{2+} pour 1NO_3^- , tandis que le rapport $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}/\text{Cu}^{2+}$ devient égal à 0,75. Cette évolution se termine pour $\text{Cu}^{2+}/\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-} = 1,33$, il y a donc substitution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ par NO_3^- , que l'on peut écrire:



En résumé, l'interaction des solutions de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ conduit à l'obtention de deux composés insolubles: $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ et $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$, quel que soit l'ordre d'addition des réactifs; de plus il semble que l'équilibre soit plus rapidement atteint dans l'addition inverse.

III - ADDITION DE NaOH A DES SOLUTIONS DE CH₃AsO₃H₂ ET Cu(NO₃)₂

Les études précédentes mettent en évidence la formation de deux composés entre les ions CH₃AsO₃²⁻ et Cu²⁺; leur évolution en fonction du pH est suivie par addition de soude à un mélange de CH₃AsO₃H₂ et de Cu(NO₃)₂ dans des proportions variables. Les résultats précédents et les mesures préliminaires permettant de classer les courbes physico-chimiques suivant les valeurs particulières du rapport des réactifs.

III.A - Rapport As/Cu inférieur à 0,20

Les premières additions de NaOH ne provoquent pas de précipitation. Les courbes de pH (a) et de conductance (b) sont reproduites sur la figure 6, en fonction du rapport OH⁻/Cu²⁺, à la température de 60°C. Le pH augmente très rapidement, cette croissance correspond à la neutralisation de la première acidité de CH₃AsO₃H₂. Lorsqu'il atteint la valeur 7,80, il apparaît un précipité de couleur bleue, le pH demeure constant alors que la conductance décroît rapidement.

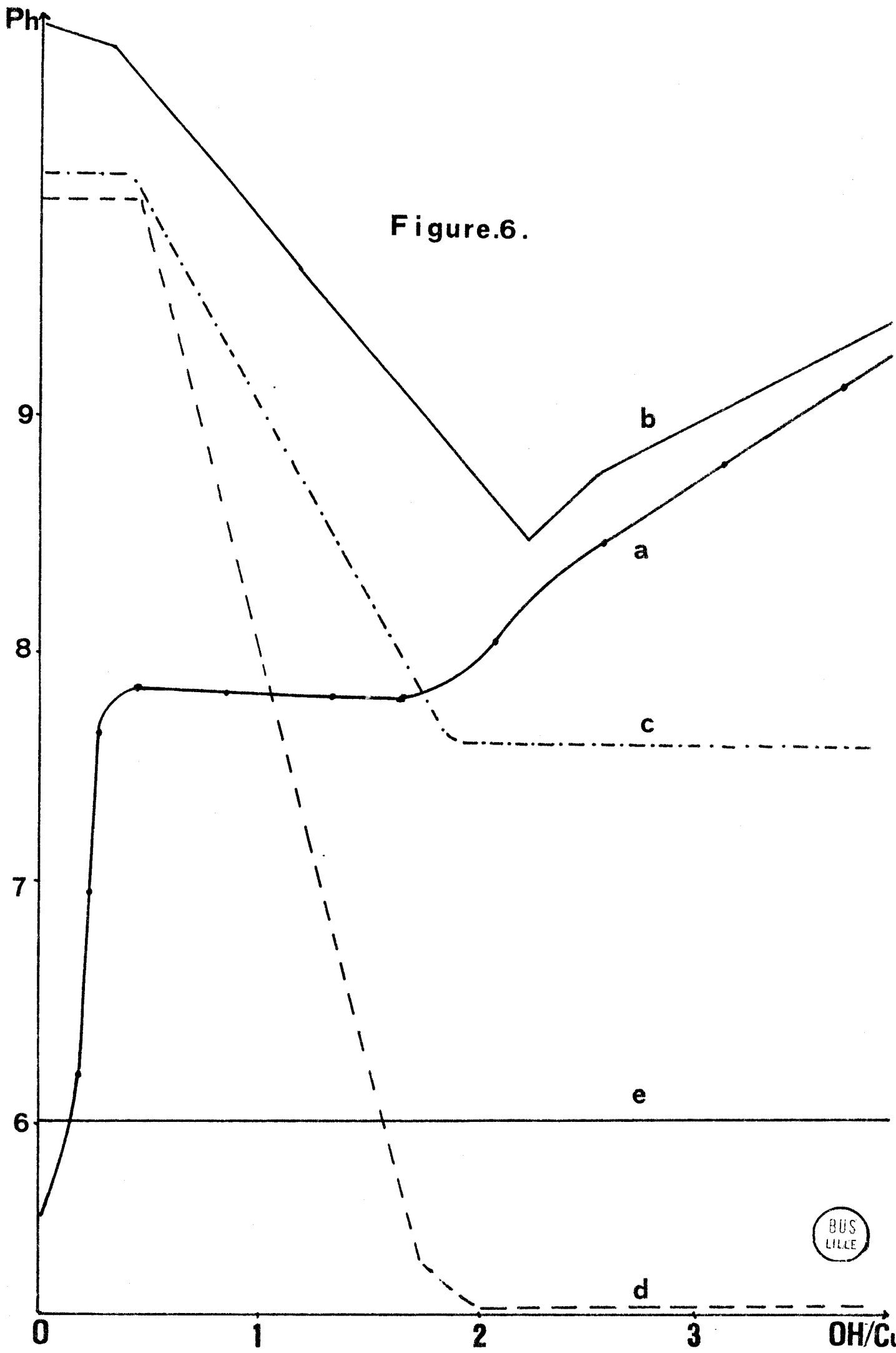
La fin de la précipitation est indiquée par la nouvelle élévation du pH, la cassure de la courbe de la conductance et pour un rapport OH⁻/Cu²⁺ légèrement supérieur à 2. La dernière partie de la courbe correspond à la seconde neutralisation de CH₃AsO₃H₂.

La figure 6 représentant les variations des éléments arsenic (e), cuivre (d) et des ions NO₃⁻ (c) en solution, montre qu'au début les concentrations sont constantes, et qu'ensuite pendant la précipitation, seuls les ions Cu²⁺ et NO₃⁻ passent en phase solide.

L'analyse chimique des précipités permet l'identification d'un composé de rapport NO₃⁻/Cu²⁺ = 1 dans lequel l'arsenic est absent.

III.B - Rapport As/Cu supérieur à 1,20

Les courbes physico-chimiques pour des rapports supérieurs à 1,20 et allant jusqu'à 16 présentent le même aspect. Sur la figure 7 sont représentées les variations du pH (a) et de la conductance (b) en fonction du rapport OH⁻/Cu²⁺ lors de l'addition de NaOH à une solution contenant CH₃AsO₃H₂ et Cu(NO₃)₂ dans un rapport égal à 2, à la température de 60°C.



BUS
LILLE

Figure 7

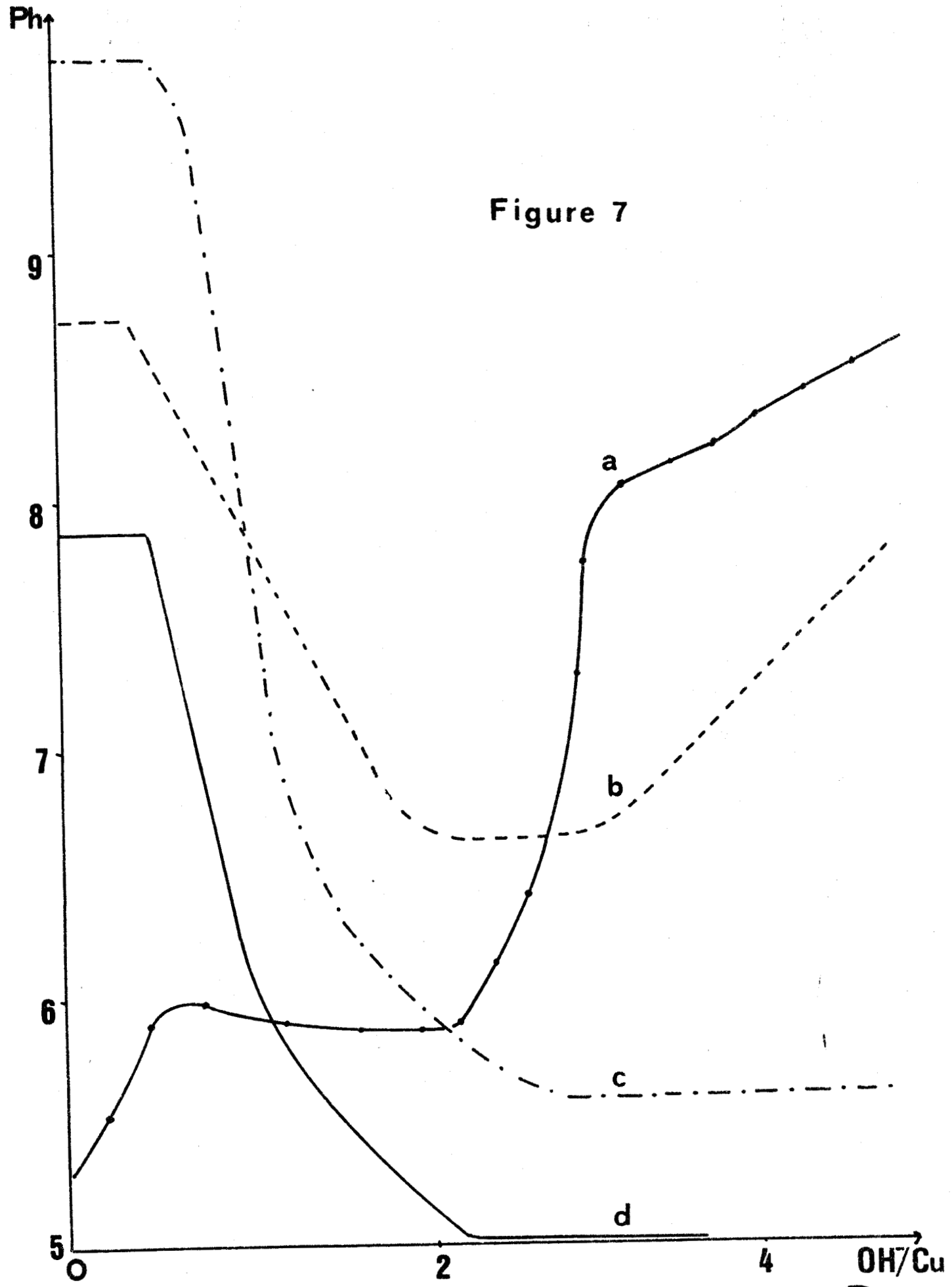
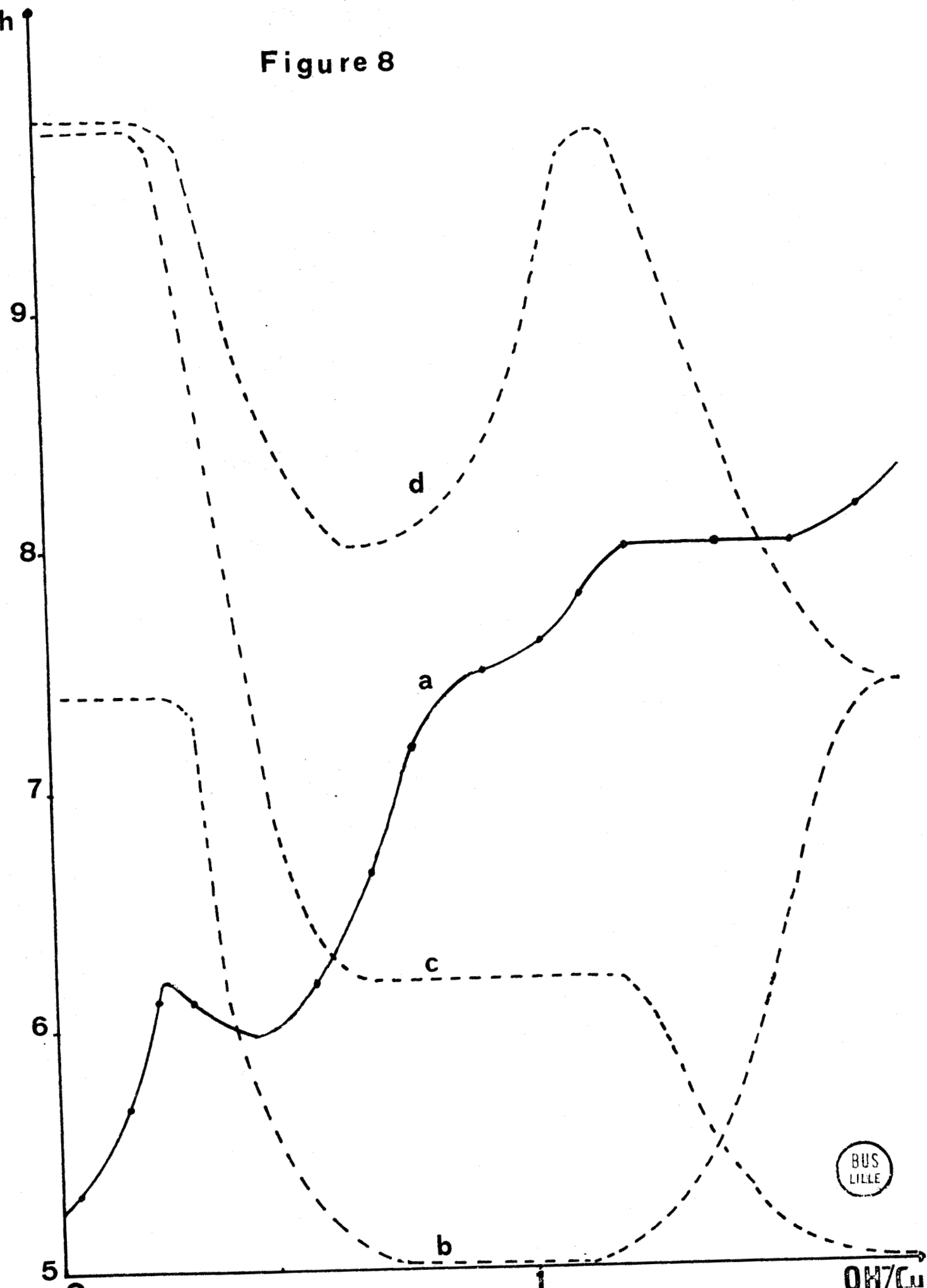


Figure 8



BUS
LILLE

Le pH augmente dès le début jusqu'à la valeur 6 où il se stabilise pendant la formation d'un précipité de teinte vert clair, il croît de nouveau très rapidement la précipitation terminée. Les ions OH^- ajoutés servent alors à la neutralisation de l'acide méthylarsonique. Au point de neutralisation de la seconde acidité le rapport $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ est sensiblement égal à 4.

La conductance décroît régulièrement pendant la précipitation puis augmente à la fin de celle-ci.

Les courbes d'analyse chimique (Fig 7) indiquent d'abord des concentrations constantes d'arsenic (c) et de cuivre (d), puis le passage de ces deux éléments en phase précipitée jusqu'à disparition totale du cuivre; à ce moment la concentration de l'arsenic ne varie plus. Au cours de la réaction, la teneur en NO_3^- de la solution demeure constante.

Le dosage des précipités formés indique la présence de l'arsenic et du cuivre dans un rapport 1/1.

III.C - Rapport As/Cu compris entre 0,20 et 0,75

Les équilibres s'établissant très lentement, les mesures en continu, même à la température de 60°C , sont impossibles; l'agitation prolongée s'avère la seule méthode efficace.

La figure 8 représente l'évolution du pH (a) et des concentrations de l'arsenic (b), du cuivre (c) et des ions NO_3^- (d) de la solution en fonction du rapport $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$. Au début, le pH augmente très rapidement jusqu'à la valeur 6,20 où il décroît lentement pendant la formation d'un précipité de couleur vert clair; cette précipitation terminée, le pH s'élève de nouveau. Pendant l'étape suivante, marquée par la transformation du précipité précédent, dont la couleur initialement vert clair devient vert foncé, le pH se stabilise.

Les nouvelles additions de soude augmentent encore le pH jusqu'au dernier palier où il demeure constant pendant la formation d'un troisième précipité de teinte bleu clair. Ensuite la soude ajoutée ne provoque plus aucune réaction apparente.

Pendant la première précipitation, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, Cu^{2+} et NO_3^- disparaissent simultanément de la solution jusqu'à élimination complète de l'arsenic. Pendant la transformation du premier précipité, les ions NO_3^- réapparaissent en solution, leur concentration tend vers sa valeur initiale.

Le dernier stade montre le passage en phase solide des ions Cu^{2+} restants et de la moitié des ions NO_3^- , alors que les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ repassent en solution.

L'analyse chimique des précipités formés met en évidence trois composés distincts:

- Le premier contenant $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, Cu^{2+} et NO_3^- dans les proportions 3/4/2.

- Le second constitué uniquement de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et de Cu^{2+} dans un rapport 3/4.

- Le dernier caractérisé par l'absence de l'arsenic et la présence des ions Cu^{2+} et NO_3^- dans un rapport égal à 1/2.

III.D - Rapport As/Cu compris entre 0,80 et 1,20

Pour les raisons évoquées précédemment, les mesures du pH et de la conductance à 60°C ne sont pas effectuées.

La figure 9 représente les variations du pH (a) et de l'analyse chimique des éléments en solution pour un rapport As/Cu = 1, en fonction du rapport $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$. Les additions de soude consistent essentiellement dans la première étape en la neutralisation partielle de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$. Ayant atteint la valeur 6,20, le pH décroît faiblement pendant la formation d'un précipité de couleur indéfinie, constitué d'un mélange de deux composés. La nouvelle élévation du pH pour le rapport $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+} = 0,5$, caractérise la fin de cette précipitation. A partir de pH 7,80 le précipité précédent évolue alors que le pH augmente lentement. Cette transformation effectuée, le précipité est alors de couleur verte, le pH augmente de nouveau jusqu'au dernier palier où se manifeste la dernière précipitation.

Les additions ultérieures de NaOH ne provoquent plus qu'une élévation régulière du pH de la solution.

L'analyse chimique (Fig 9) montre que pendant la première précipitation, l'arsenic (b) et le cuivre (c) disparaissent progressivement de la solution. La concentration des ions NO_3^- (d) décroît régulièrement, puis redevient égale à sa valeur initiale pendant l'évolution des précipités. Le dernier stade est marqué par la nouvelle diminution de la teneur en NO_3^- de la solution; la

concentration du cuivre demeure nulle pendant ce temps.

Le dosage des phases solides indique que le premier précipité contient les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cu^{2+} dans un rapport variant de 0,80 à 1,20, et les ions NO_3^- et Cu^{2+} dans un rapport compris entre 0,40 et 0,60. Le second précipité possède de l'arsenic et du cuivre en quantités égales. Enfin le dernier produit contient $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cu^{2+} dans les proportions 1/1 et Cu^{2+} et NO_3^- dans un rapport 2/1.

Interprétation des résultats

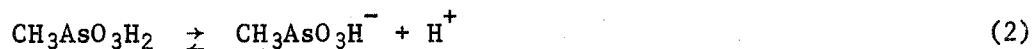
- Pour un rapport As/Cu inférieur à 0,20, l'arsenic n'apparaît jamais en phase précipitée, l'augmentation du pH correspond à la neutralisation de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ avec formation de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$. Ensuite, le milieu devenant basique, le passage en phase solide des ions Cu^{2+} , NO_3^- et OH^- implique la formation du nitrate basique de cuivre de formule globale $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Les dosages des précipités formés confirment cette formule; d'autre part ce composé est mis en évidence par diffraction X et spectrophotométrie infra-rouge. Lorsque les ions Cu^{2+} ont complètement disparu de la solution, la soude ajoutée neutralise la seconde acidité de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$.

En résumé, lorsque dans la solution, la concentration du cuivre est très supérieure à celle de l'arsenic il n'y a pas d'interaction entre les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cu^{2+}

- Pour un rapport supérieur à 1,20, la disparition simultanée de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cu^{2+} , et les proportions 1/1 de ces ions dans la phase solide se traduisent par la formation du composé $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$, réaction quantitative représentée par l'équation:



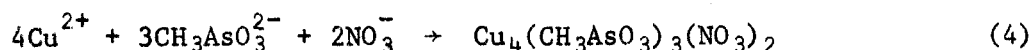
Pendant cette précipitation le pH demeure constant malgré les additions de NaOH; en effet, les ions OH^- ajoutés sont neutralisés par les ions H^+ libérés par les équilibres successifs:



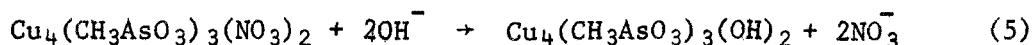
déplacés vers la droite par la consommation de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ dans la réaction (1).

Lorsque tout le cuivre est passé en phase solide, les nouvelles additions de soude neutralisent l'excès d'acide méthylarsonique. Le composé $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$ semble stable en milieu basique même à pH très élevé.

- Pour les valeurs du rapport As/Cu comprises entre 0,20 et 0,80, la première précipitation correspond à la formation du composé $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ suivant l'équation:

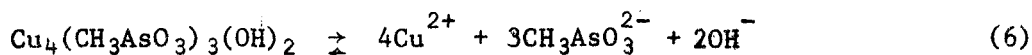


cette réaction est aussi quantitative, tout l'arsenic disparaît de la solution. Ensuite, le pH se stabilise malgré les additions de OH^- ; le précipité précédent évolue et libère des ions NO_3^- . Cette transformation correspond au remplacement des ions NO_3^- par OH^- dans le composé $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ qui s'écrit:



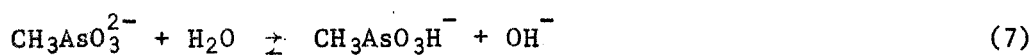
cette réaction lente, se produit à pH = 8. La présence du groupement OH^- est vérifiée dans la phase solide.

La dernière étape caractérisée par la réapparition de l'arsenic en solution, correspond à la décomposition du composé $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{OH})_2$ et à la libération des ions Cu^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$:



les ions ainsi libérés ne restent pas libres:

- d'une part, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ se transforment en milieu faiblement basique en $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ suivant:



- d'autre part, les ions Cu^{2+} , en présence de OH^- et de NO_3^- précipitent sous forme de nitrate basique de cuivre qui se traduit par l'équation:

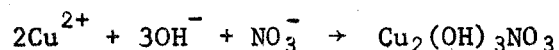
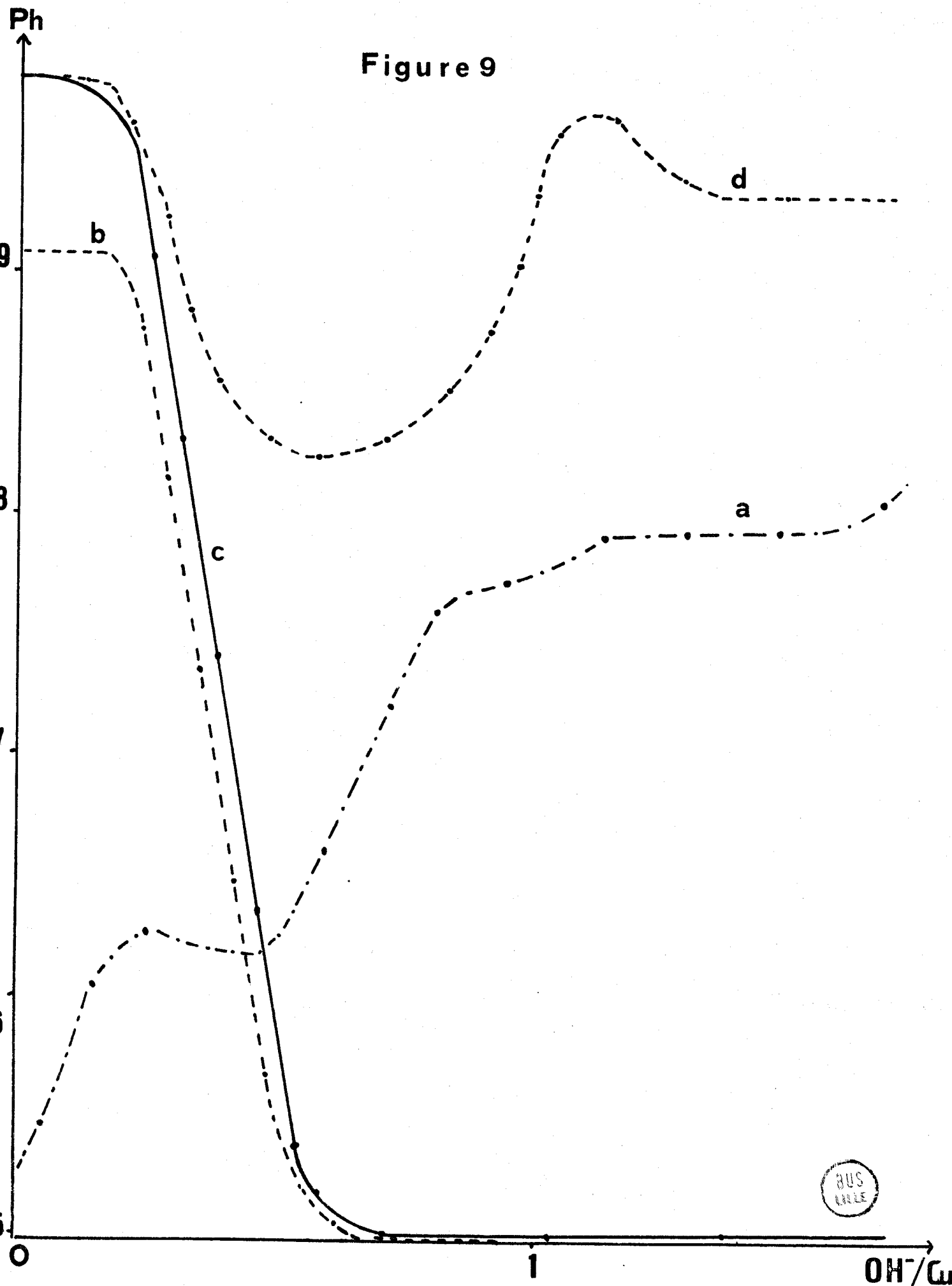
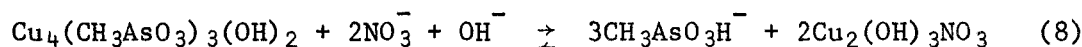


Figure 9



BUS
CALLE

Ces trois équilibres successifs peuvent être remplacés par l'équation globale:



réaction très lente qui nécessite une agitation de plusieurs jours.

- Enfin pour un rapport compris entre 0,80 et 1,20, les proportions variables des ions Cu^{2+} , $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et NO_3^- dans la phase solide, s'expliquent par la formation simultanée de $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$ et de $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ suivant les équilibres (1) et (4); la présence de ces composés est mise en évidence dans la phase précipitée.

Le composé $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ instable en milieu basique se décompose et l'addition de soude le transforme en $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{OH})_2$ suivant l'équation (5). Ce dernier, à son tour détruit par NaOH suivant l'équilibre (6) libère des ions Cu^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$. A ce moment, deux cas se présentent suivant le rapport As/Cu.

- rapport As/Cu compris entre 0,80 et 1: les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cu^{2+} précipitent et donnent $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$, l'excès de cuivre se combine avec les ions OH^- et NO_3^- sous forme de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

- rapport As/Cu compris entre 1 et 1,20: la formation de $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$ consomme tous les ions Cu^{2+} libérés, l'excès des ions méthylarsonate se transformant suivant l'équilibre (7) en $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ puis en $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

IV - ACTION DE $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ SUR $\text{Cu}(\text{OH})_2$

IV.A - Addition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$

A 100 ml de solution $2 \cdot 10^{-3}$ M/l de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, il est ajouté des quantités croissantes de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ préparé suivant la méthode de PELIGOT (16). Les équilibres s'établissent lentement. La décomposition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en CuO à chaud ne permettant pas d'élever la température des solutions, elles sont agitées pendant une semaine. La figure 10 représente les variations du pH (a) et des concentrations de l'arsenic (b), du cuivre (d) et de la masse des précipités

formés (c) en fonction du rapport As/Cu.

Au début le pH croît faiblement, le composé $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ajouté se transforme: initialement de couleur bleue, il devient vert, jusqu'au rapport As/Cu égal à 1; à cette valeur l'hydroxyde de cuivre ne subit plus aucune modification. L'analyse chimique des premiers précipités formés montre la présence de l'arsenic et du cuivre dans les proportions 1/1.

IV.B - Addition d'une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ au composé $\text{Cu}(\text{OH})_2$

A 30 mg de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, nous ajoutons 100 ml de solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ de concentration croissante. Les premières additions ne provoquent aucune réaction, seulement une faible diminution du pH; lorsque l'addition correspond à un rapport As/Cu supérieur à 0,60, le milieu est devenu légèrement acide, le précipité évolue, sa couleur devient verte. Cette transformation se poursuit jusqu'à disparition totale de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, à ce moment le pH décroît très rapidement.

L'analyse chimique montre l'apparition régulière de l'arsenic en solution jusqu'à As/Cu = 0,60. Entre cette valeur et 1, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ passent en phase solide, ensuite l'arsenic ajouté apparaît de nouveau en solution.

Interprétation des résultats

En milieu basique, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est stable. Lorsque le pH devient acide, la décomposition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ libère des ions Cu^{2+} qui, en présence de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ précipitent sous forme de $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$. La réaction suivante traduit cette formation:

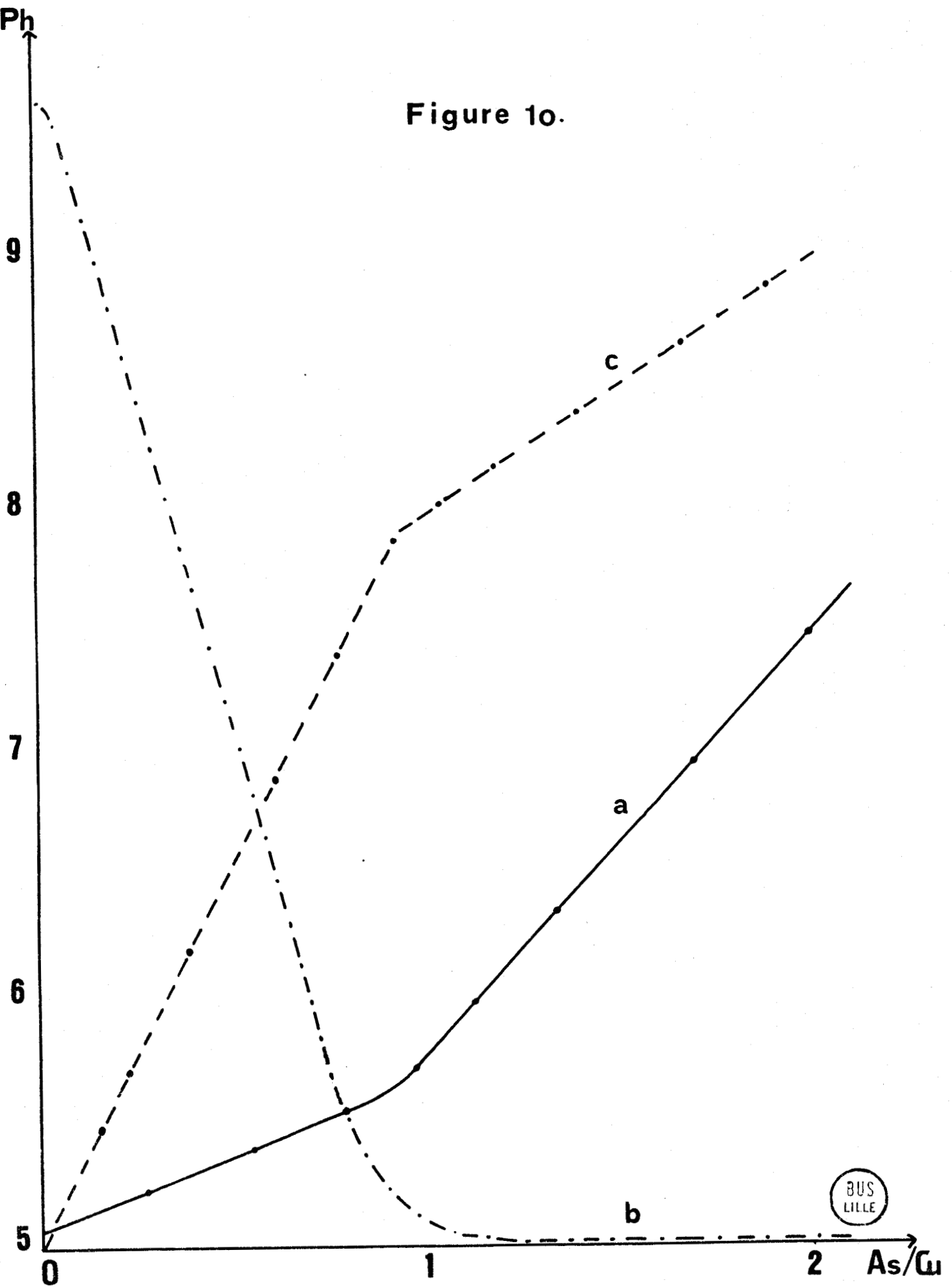


V - ETUDE DES COMPOSES

V.A - Composé $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$

Obtenu à pH = 6, pour un rapport As/Cu supérieur à 1,20, il cristallise et donne une série de raies de diffraction X et un spectre infra-rouge

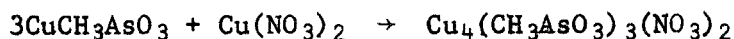
Figure 10.



caractérisé par deux bandes d'absorption importante: la première autour de 3500 cm^{-1} due à la présence de molécules d'eau, la seconde entre 1000 et 600 cm^{-1} indiquant le groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (Fig 11 a)

Ce composé est stable jusqu'à 85°C , température à laquelle il perd une masse d'eau correspondant au départ de trois molécules (Fig 12 a). La seconde perte se manifeste entre 230 et 270°C ; elle est brutale. Il s'agit de la décomposition de la molécule organique avec formation d'anhydride arsénieux et d'oxyde de cuivre, mis en évidence par diffraction X.

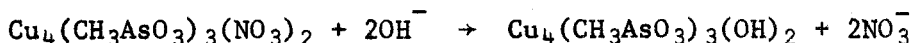
L'addition d'une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à ce composé le transforme, après agitation prolongée, en $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ suivant l'équation:



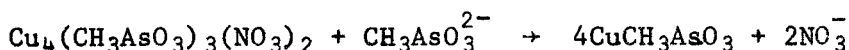
V.B - Composé $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$

Préparé à $\text{pH} = 7,50$ en présence d'un excès de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ il donne un cliché de rayons X et un spectre infra-rouge, dont les bandes d'absorption indiquent la présence de molécules d'eau et des groupements NO_3^- (entre 1400 et 1200 cm^{-1}) et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (de 1000 à 600 cm^{-1}) (Fig 11 b).

Instable en milieu basique, l'addition de soude le transforme suivant la réaction:



D'autre part, l'acide méthylarsonique agit sur ce composé pour former $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$, traduit par la nouvelle équation:



Ces deux réactions, lentes à 25°C , sont accélérées par l'élévation de la température.

Son thermogramme (Figure 12 b) avec un programme de chauffe de 60°C montre deux pertes de masse:

- la première entre 65 et 175°C , correspondant au départ de 6 molécules d'eau

- la seconde, de 230 à 270°C, pendant laquelle la molécule organique se décompose; cette destruction conduit à la formation de CuO et As₂O₃.

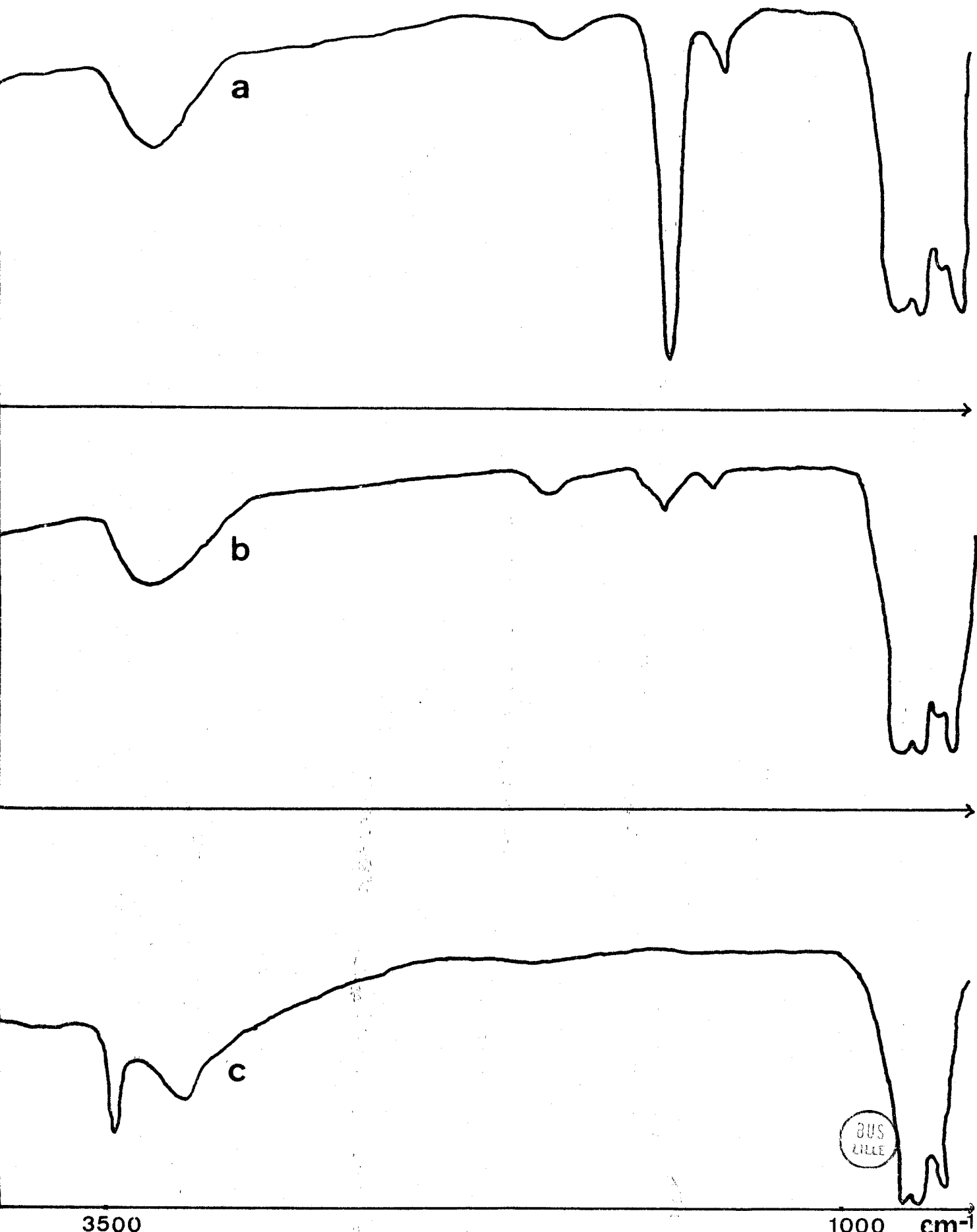
V.C - Composé $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{OH})_2$

Ce composé, obtenu à pH = 8 pour un rapport des réactifs CH₃AsO₃H₂ et Cu(NO₃)₂ inférieur à 0,80, amorphe aux rayons X, donne un spectre infrarouge indiquant la présence de molécules d'eau, du groupement OH⁻ (autour de 3500 cm⁻¹) et des ions CH₃AsO₃²⁻ (Fig 11 c).

Son évolution thermique montre sa stabilité jusqu'à 105°C; à partir de cette température sa masse diminue régulièrement jusqu'à 220°C où elle subit une perte importante, conséquence de la destruction de la molécule organique, suivie de la formation de As₂O₃ et de CuO. Entre 105 et 220°C, il est impossible de distinguer des étapes même en utilisant un programme de chauffe de 30°/h. Le dosage des différents éléments le constituant semble indiquer un nombre élevé de molécules d'eau (de 5 à 6) (Fig 13).

%

Figure 11.



BUS
ZILLE

3500

1000 cm⁻¹

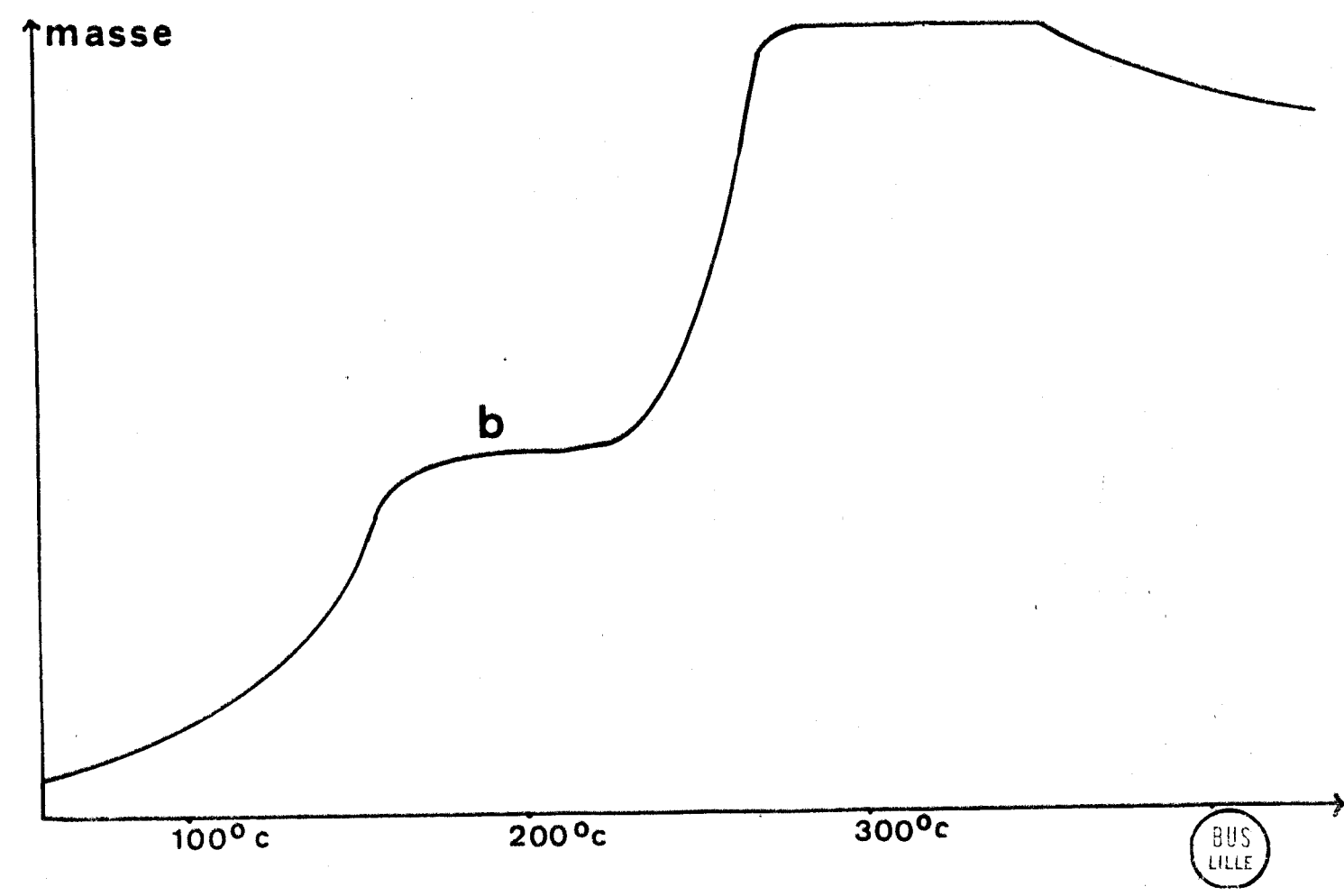
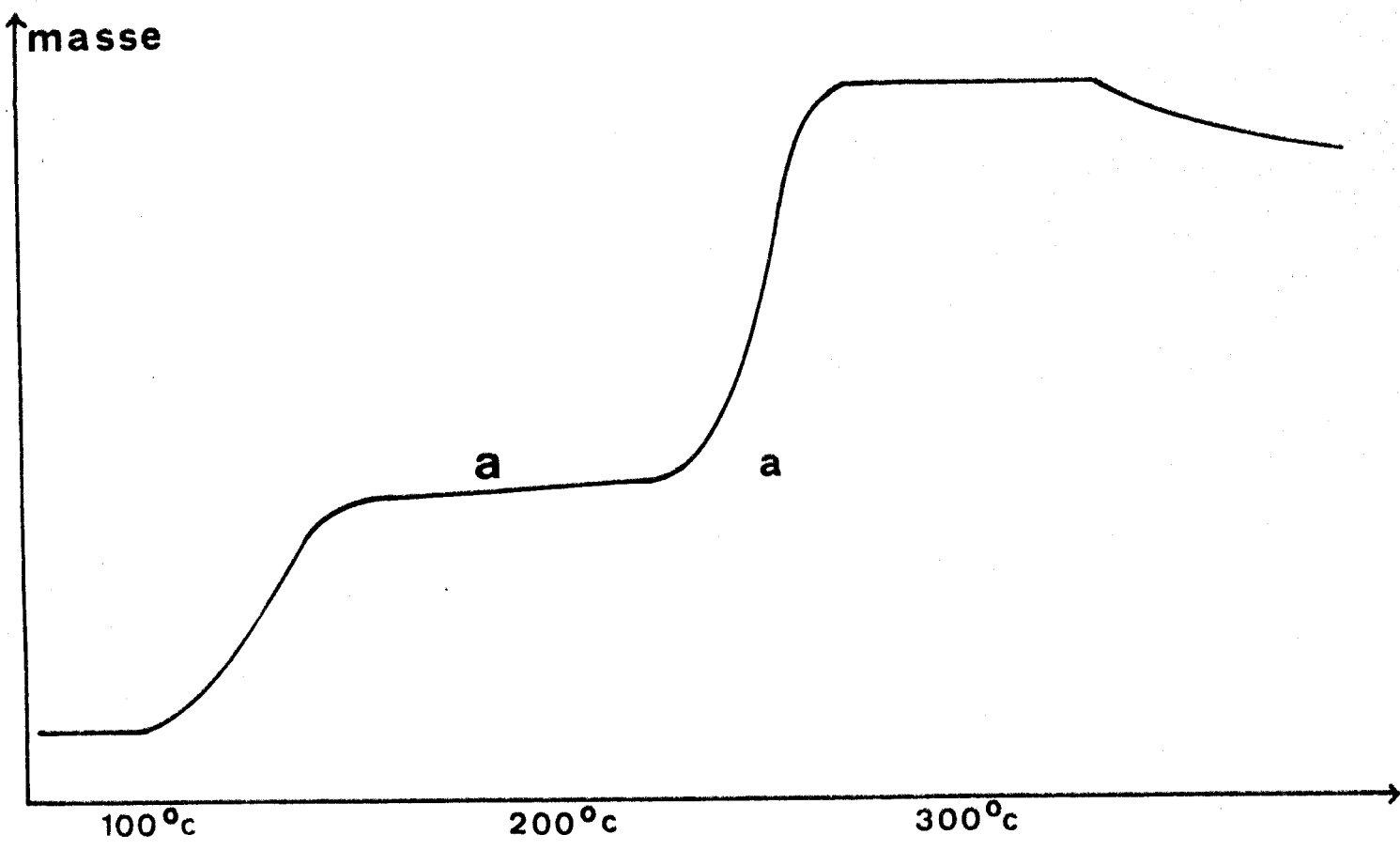


figure 12

BUS
LILLE

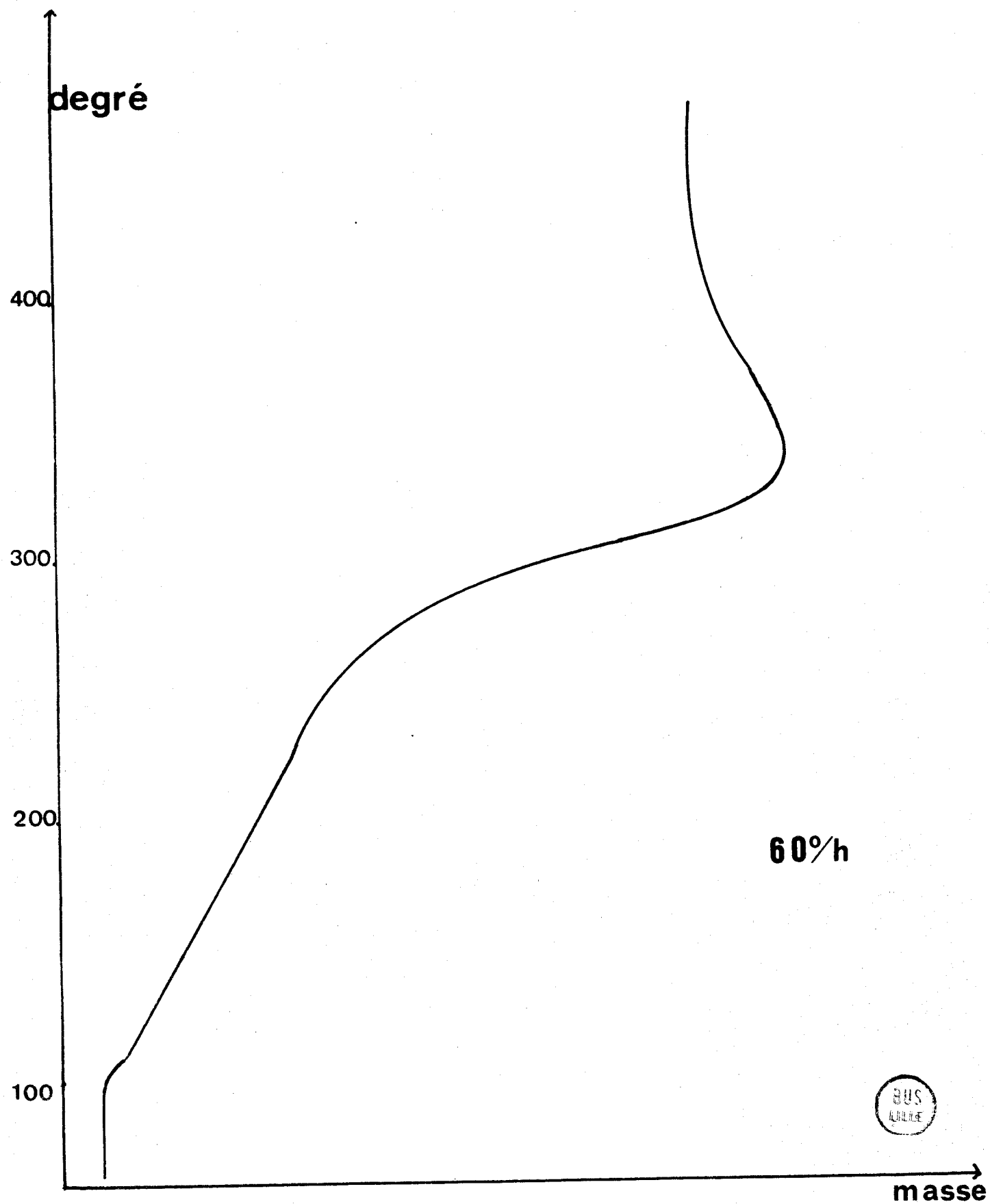


figure 13.

CHAPITRE IV

INTERACTIONS ENTRE DES SOLUTIONS DE NITRATE DE NICKEL OU DE COBALT

ET D'ACIDE METHYLARSONIQUE

A - LE NICKEL

I - ADDITION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ A UNE SOLUTION DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

La figure 14 représente les variations du pH (a) et de la conductance (b) lors de l'addition de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l à la température de 60°C , en fonction du rapport As/Ni.

Les premières additions augmentent la conductance et le pH jusqu'à 7,5, valeur à laquelle il devient constant pendant la formation d'un précipité de couleur vert foncé. Lorsque le rapport As/Ni atteint la valeur 1, la précipitation se termine, le pH et la conductance croissent de nouveau. Les additions supplémentaires de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ ne provoquent plus que l'augmentation régulière du pH et de la conductance.

Jusqu'au rapport As/Ni égal à 0,1, la concentration des ions Ni^{2+} (courbe c) demeure constante et l'arsenic (courbe d) ajouté apparaît progressivement en solution. Pendant la précipitation, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Ni^{2+} passent dans la phase solide jusqu'à disparition totale du nickel pour As/Ni égal à 1. Par la suite, l'arsenic ajouté se retrouve intégralement en solution.

L'analyse chimique des précipités formés met en évidence un composé unique contenant les éléments arsenic et nickel en quantités égales.

II - ADDITION DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ A UNE SOLUTION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

L'addition de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l provoque la formation d'un précipité de couleur vert foncé. Pendant cette précipitation, qui se poursuit jusqu'à $\text{Ni}/\text{As} = 1$, le pH (a) et la conductance (b) (Fig 15) décroissent régulièrement. La fin de la précipitation est marquée, d'une part, par la cassure sur la courbe de la conductance, d'autre

part, par le saut brutal du pH.

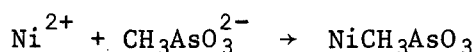
Les additions ultérieures de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ élèvent uniquement la conductance de la solution.

La concentration des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ en solution décroît (courbe c) et devient nulle pour le rapport $\text{Ni}/\text{As} = 1$; à partir de cette valeur, les ions Ni^{2+} ajoutés apparaissent en solution.

Les dosages effectués sur les précipités formés, séparés par ultracentrifugation, montrent la présence des ions Ni^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ en proportions égales et l'absence des ions NO_3^- .

Interprétation

L'ensemble des résultats obtenus permet de constater la formation d'un seul composé, précipitant en milieu basique quel que soit l'ordre d'addition des réactifs. Ce composé contient les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Ni^{2+} dans le rapport 1/1. La réaction se traduit par l'équation:



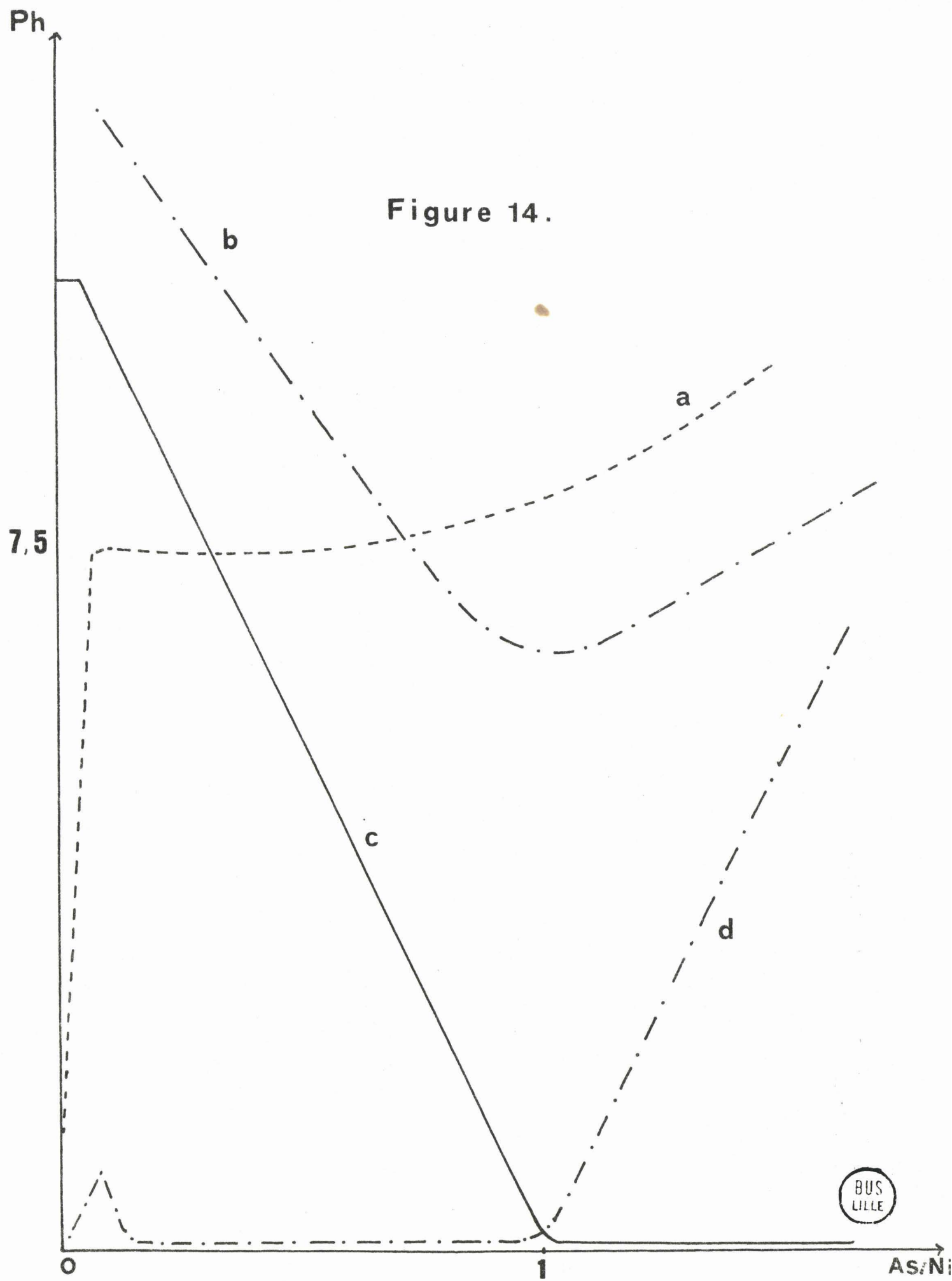
III - ADDITION DE NaOH A UNE SOLUTION DE $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ET DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Les mesures de pH et de conductance effectuées au cours de la neutralisation par NaOH de solutions contenant $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dans des rapports molaires variables montrent la possibilité de classer les courbes physico-chimiques en fonction du rapport As/Ni .

III.A - Rapport As/Ni supérieur à 1

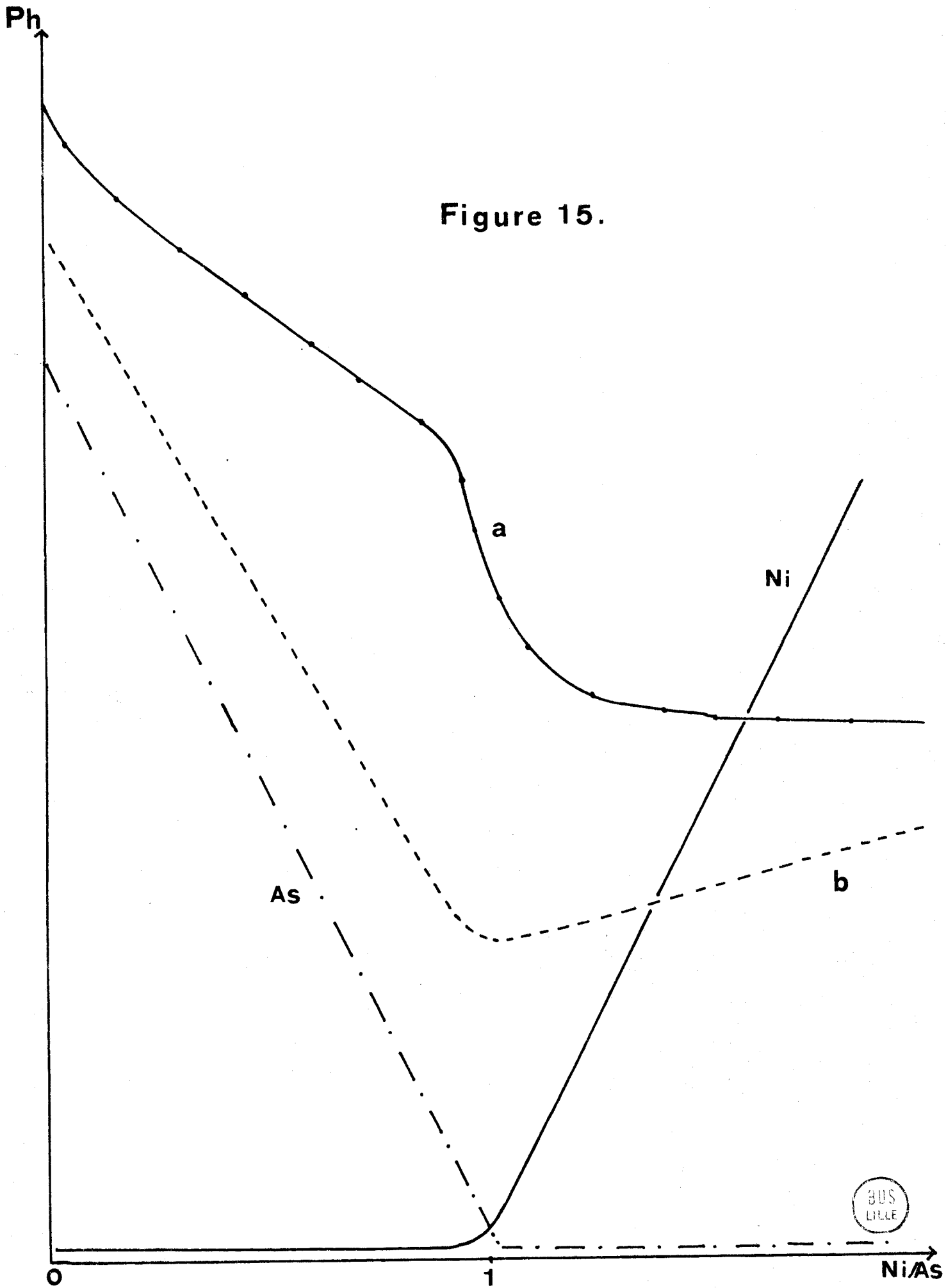
Pour les valeurs du rapport As/Ni supérieures à 1 et allant jusqu'à 16, les courbes de pH et de conductance se ressemblent. La figure 16 représente celles obtenues pour un mélange de rapport $\text{As}/\text{Ni} = 2$, en fonction de $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+}$, à la température de 60°C .

Figure 14.



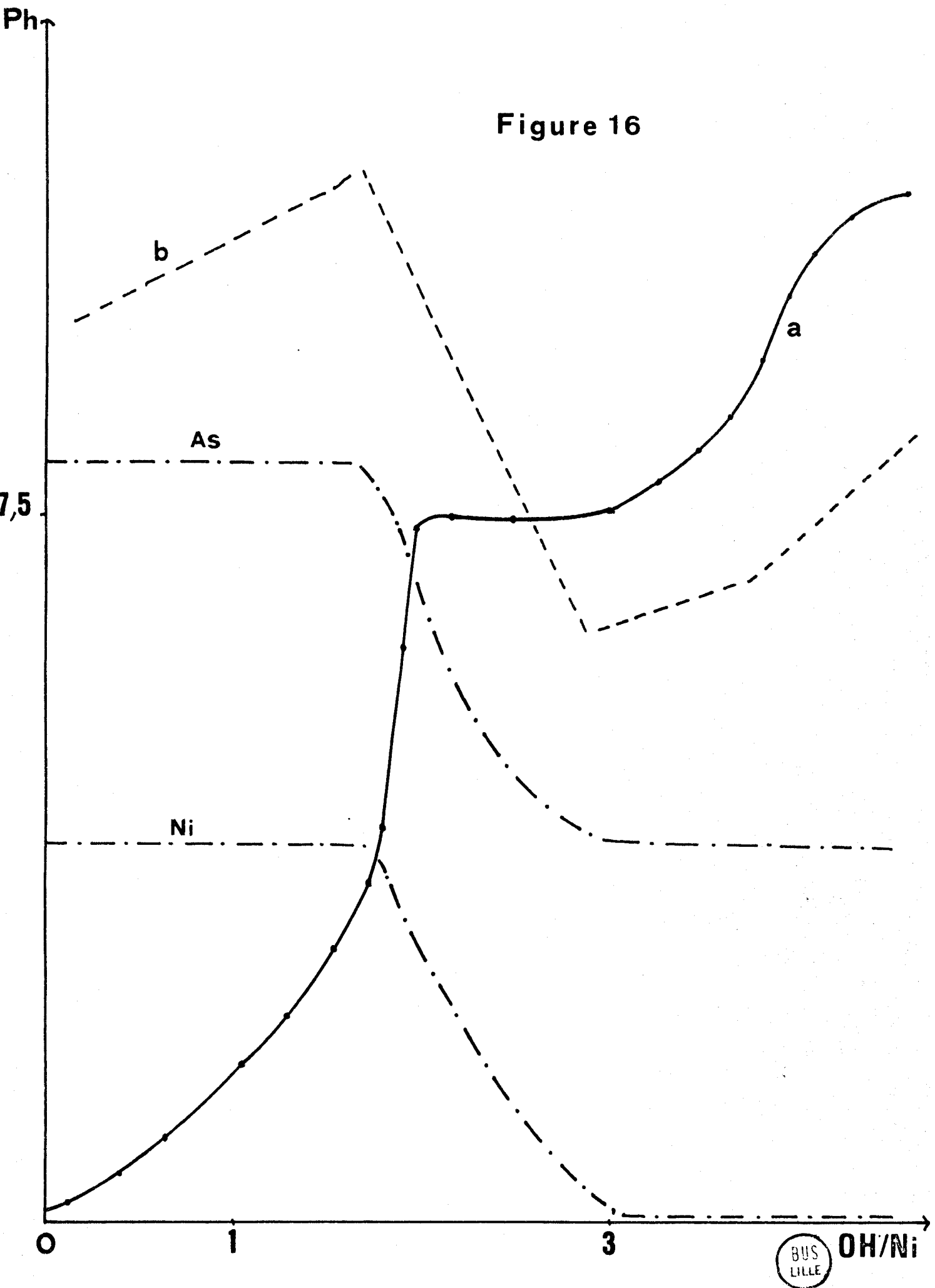
BUS
LILLE

Figure 15.



305
LILLE

Figure 16



Les premières additions de NaOH neutralisent l'acide méthylarsonique; le pH et la conductance augmentent jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+} = 2$; à ce moment, un précipité de couleur vert foncé se forme, le pH décroît faiblement. Cette précipitation se poursuit jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+} = 3$. La fin est marquée par l'élévation du pH et de la conductance.

Les nouvelles additions de soude servent essentiellement à transformer l'excès des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ en $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

Le bilan analytique des éléments Ni et As (Fig 16) montre que, tant que le rapport $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+}$ est inférieur à 2, les ions Ni^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ se retrouvent intégralement en solution. Pour des rapports $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+}$ supérieurs à 2, les concentrations des ions Ni^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ diminuent régulièrement. Lorsque $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+} = 3$, la solution ne contient plus de Ni^{2+} et ils ne réapparaissent jamais par la suite. Pour $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+}$ supérieur à 3, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ atteignent leur concentration minimale et demeurent en solution.

Les ions NO_3^- n'interviennent pas au cours des réactions précédentes.

III.B - Rapport As/Ni inférieur à 1

La figure 17 représente les courbes du pH (a) et de la conductance (b) et l'analyse chimique des éléments arsenic (c) et nickel (d) au cours de l'addition de NaOH à un mélange de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ de rapport As/Ni = 0,50, en fonction de $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+}$, à la température de 60°C.

Les ions OH^- ajoutés neutralisent l'acide méthylarsonique et forment $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$. Le pH s'élève jusqu'à la valeur 7,50; à cette valeur apparaît un précipité de couleur vert foncé. Pendant cette précipitation le pH demeure constant.

Une seconde précipitation se manifeste à pH = 8; elle conduit à la formation d'un composé de teinte vert clair et se termine pour $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+} = 4$.

La courbe b de la conductance présente 5 branches séparées par 4 cassures. Les deux premières, respectivement à $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+} = 1$ et 2, marquent le début et la fin de la première précipitation, les deux suivantes, pour $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+} = 2,20$ et 4, caractérisent la formation du second précipité.

Pendant la première réaction de précipitation, les concentrations de l'arsenic et du nickel décroissent jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+} = 2$, rapport pour lequel

la concentration de l'arsenic en solution devient nulle. Entre 2,20 et 4 les ions Ni^{2+} passent dans la phase solide jusqu'à leur disparition totale de la solution.

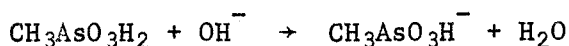
Deux composés solides apparaissent:

- le premier contenant les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Ni^{2+} en quantités égales.

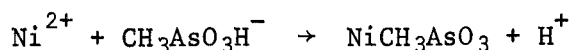
- le second constitué de Ni^{2+} et OH^- dans les proportions 1/2.

Interprétation des résultats

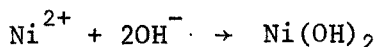
Les additions de NaOH neutralisent l'acide méthylarsonique suivant l'équilibre:



Les quantités de soude ajoutées correspondent à cette première neutralisation comme l'indique le rapport $\text{OH}^-/\text{As}^{3+} = 1$. Lorsque le pH est égal à 7,50, le composé $\text{NiCH}_3\text{AsO}_3$ précipite suivant l'équation:

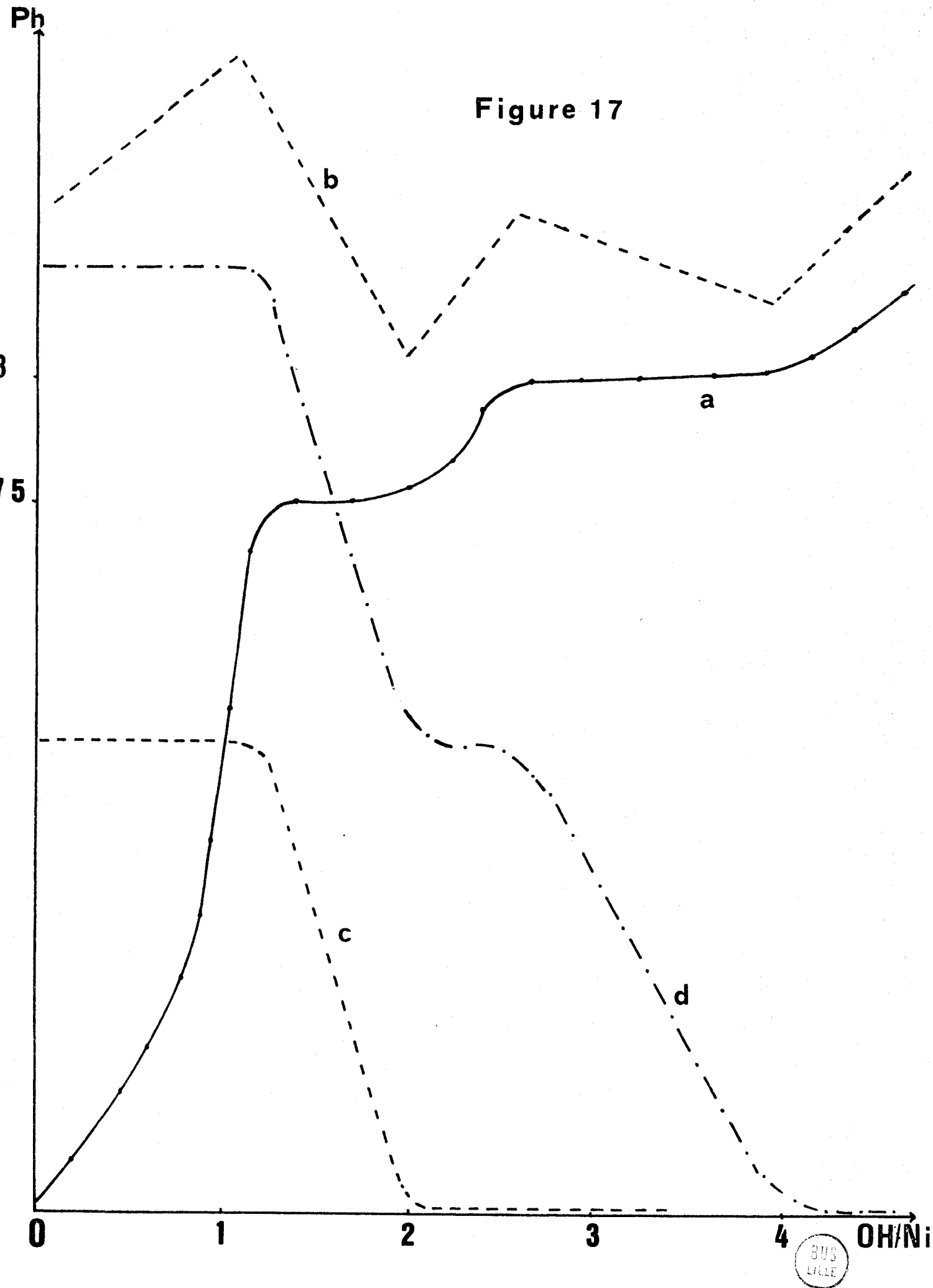


Pour des rapports As/Ni supérieurs à 1, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ non consommés dans la réaction précédente sont neutralisés par les nouvelles additions de soude et forment $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$. Par contre, pour les valeurs de ce rapport inférieures à 1, lorsque les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ sont totalement passés en phase précipitée sous la forme $\text{NiCH}_3\text{AsO}_3$, les ions Ni^{2+} en excès précipitent en milieu basique pour former $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



En résumé, en milieu basique, l'interaction des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Ni^{2+} conduit à la formation du composé $\text{NiCH}_3\text{AsO}_3$ quel que soit le rapport des réactifs en solution.

Figure 17



IV - ETUDE DU COMPOSE NiCH₃AsO₃

Ce composé, préparé à pH = 7,50 en milieu excédentaire en ions CH₃AsO₃²⁻ et en présence de nitrate de sodium qui favorise la précipitation, est amorphe à la diffraction X. Il donne un faible phénomène de fluorescence propre aux composés du nickel.

Son spectre infra-rouge montre deux bandes principales d'absorption (Fig 18), la première autour de 3500 cm⁻¹ due à la présence de molécules d'eau, la seconde entre 1000 et 600 cm⁻¹ caractéristique du groupement CH₃AsO₃²⁻.

Les différents thermogrammes obtenus avec des programmes de 30 et 60°/h. et sous atmosphère inerte montrent la stabilité du composé NiCH₃AsO₃ jusqu'à 85°C, température à laquelle il perd de l'eau. La diminution de sa masse correspond à 4 molécules. Ce départ est suivi par étude infra-rouge. La seconde perte, très brutale, de 230 à 270°C, correspond à la décomposition de la molécule organique et à la formation de As₂O₃ et NiO mis en évidence par diffraction X (Fig 18).

Le sel anhydre obtenu par chauffage à 120°C du sel tétrahydraté NiCH₃AsO₃.4H₂O, est amorphe à la diffraction X.

L'addition d'acide à ce composé le décompose avec libération des ions Ni²⁺ et CH₃AsO₃²⁻, ces derniers en milieu acide forment CH₃AsO₃H₂; cette décomposition s'écrit:



Elle demande une température de 80°C ou une agitation de plusieurs heures

B - LE COBALT

I - ADDITION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ A UNE SOLUTION DE $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Nous ajoutons à intervalles réguliers 0,20 ml de solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l à la température de 60°C. La réaction est suivie par analyse chimique après agitation de 48 h. Les courbes de pH (a) et de conductance (b) en fonction du rapport des éléments arsenic et cobalt sont reproduites figure 19.

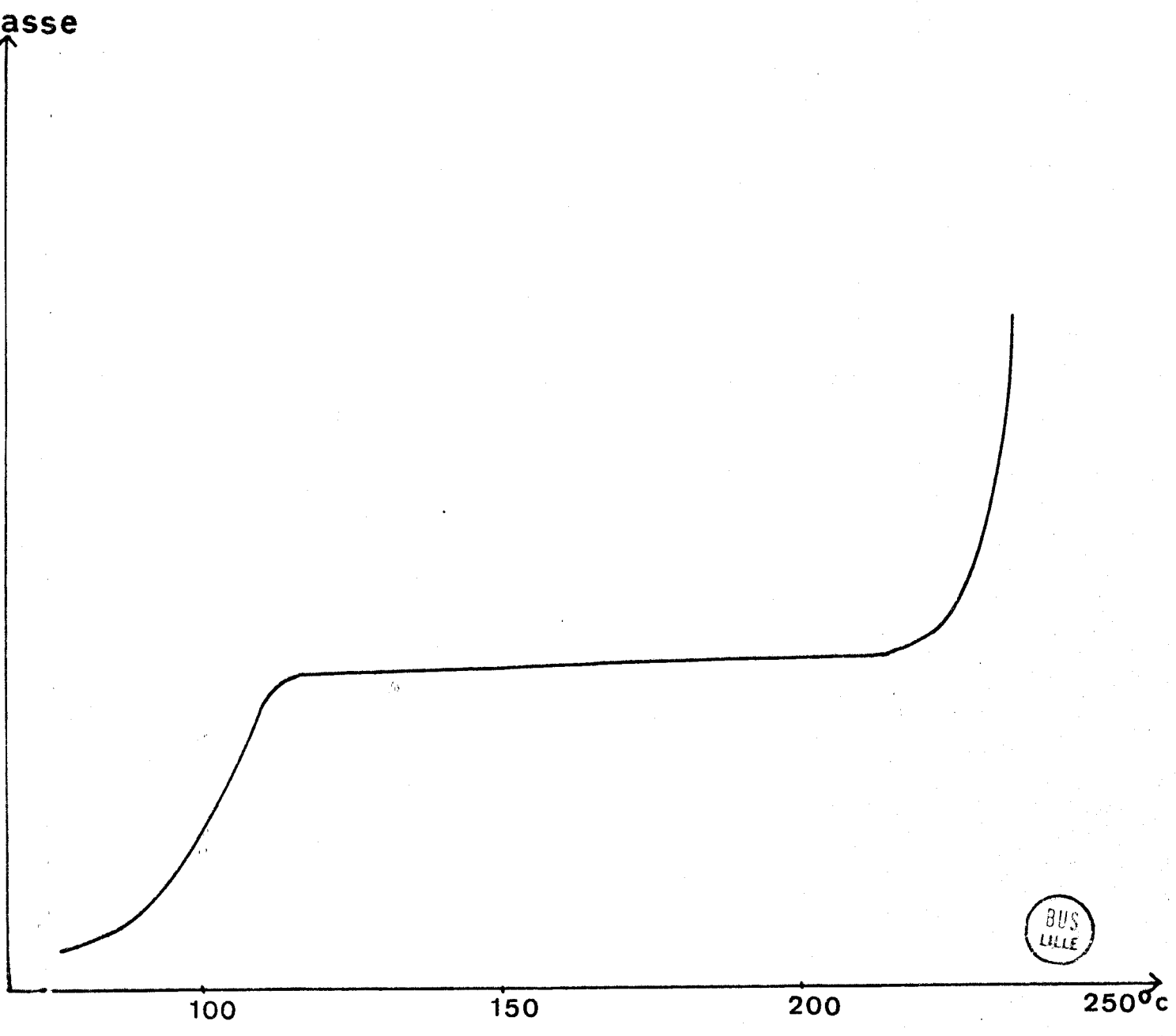
Au début, les premières additions de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ augmentent le pH et la conductance de la solution. A partir de pH = 7,40, celui-ci demeure stable pendant la formation d'un précipité de couleur violette. La conductance décroît rapidement jusqu'à As/Co = 1, rapport pour lequel la précipitation prend fin. Ensuite, le pH et la conductance croissent régulièrement.

L'analyse chimique (Fig 19) indique que la précipitation n'est pas immédiate. Dès la formation du précipité, les ions Co^{2+} (c) et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (d) passent dans la phase précipitée jusqu'à la disparition complète du cobalt qui a lieu pour As/Co = 1. Par la suite l'arsenic ajouté se retrouve totalement en solution. La concentration des ions NO_3^- demeure constante.

Les dosages de l'arsenic et du cobalt dans les phases solides montrent la présence de ces éléments en quantités égales.

II - ADDITION DE $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ A UNE SOLUTION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous ajoutons une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l. La figure 20 représente les variations du pH (a) et de la conductance (b) en fonction du rapport Co/As. Au début, il se forme un précipité de couleur violette, le pH et la



BUS
LILLE

Figure 18

Figure 19.

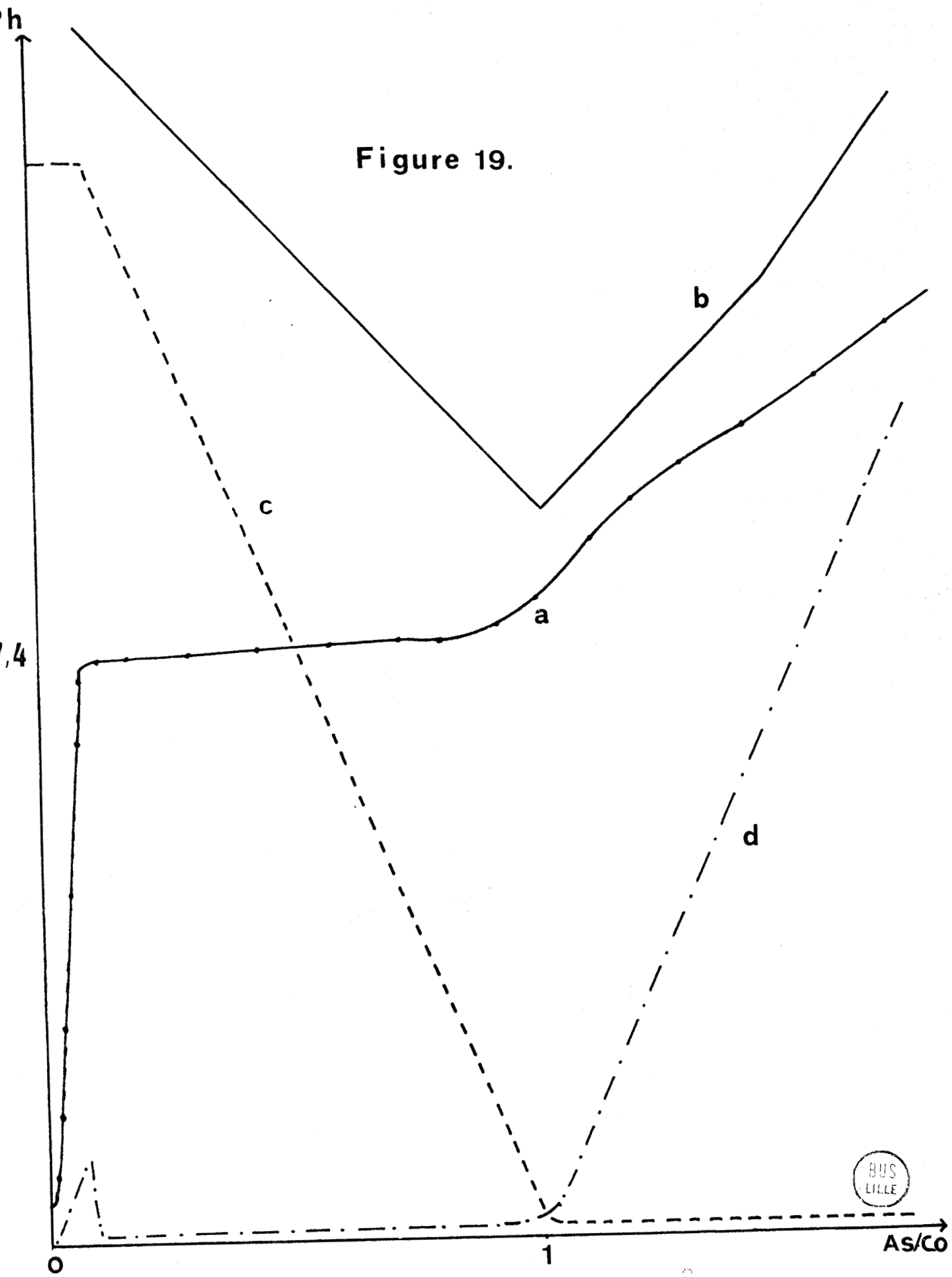
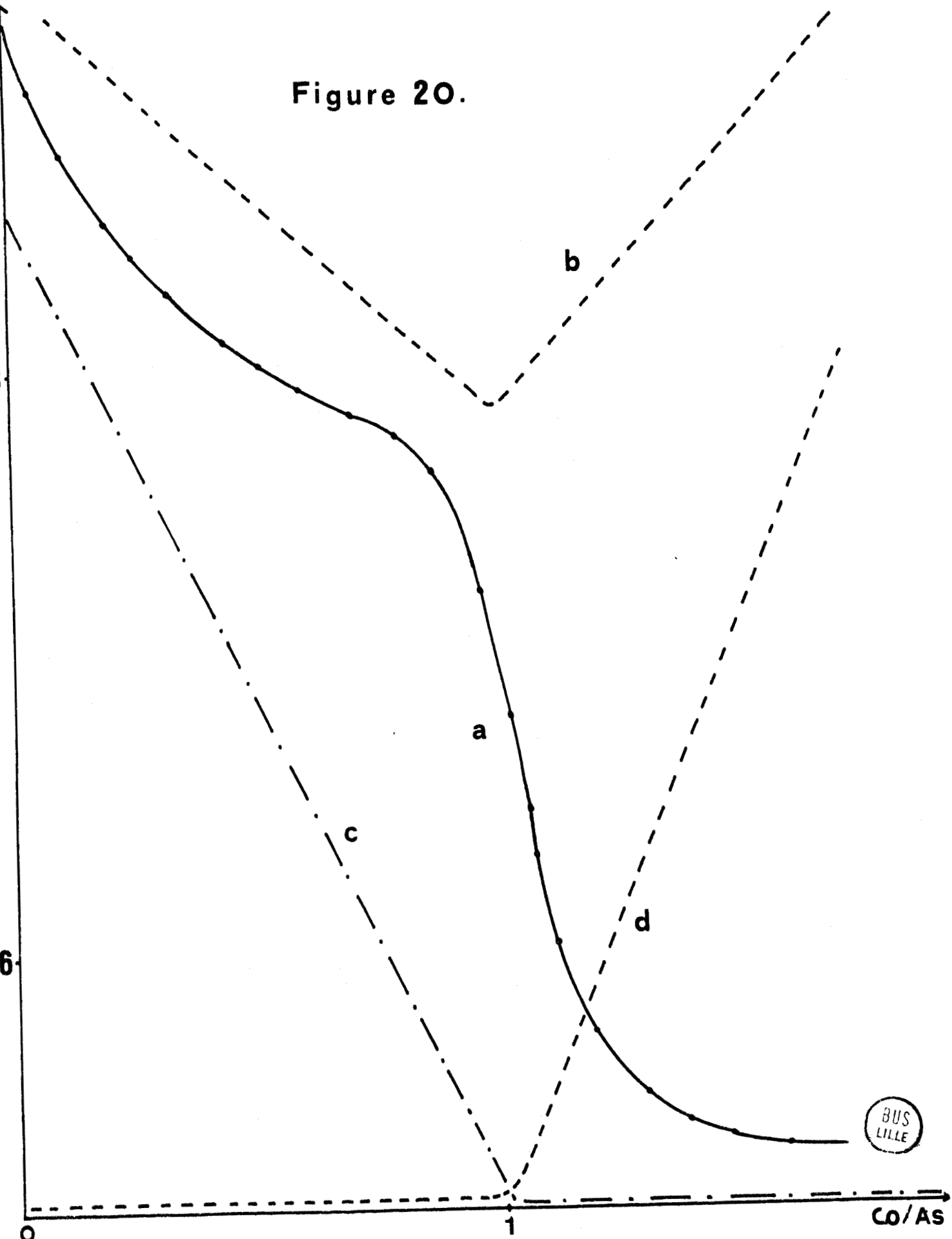


Figure 20.



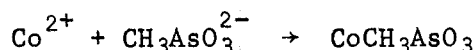
conductance diminuent lentement jusqu'à la fin de la précipitation, pour Co/As égal à 1, indiquée par la chute brutale du pH et la cassure de la courbe b.

La concentration de l'arsenic (courbe c) décroît progressivement, les ions Co^{2+} n'apparaissent pas en solution tant que le rapport Co/As est inférieur à 1. A cette valeur, la concentration de l'arsenic est nulle. Ensuite la teneur en Co^{2+} de la solution augmente linéairement (courbe d).

L'analyse chimique des précipités formés met en évidence un seul composé contenant du cobalt et de l'arsenic en quantités égales.

Interprétation

A pH supérieur à 7,40, l'interaction des ions Co^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ conduit à la formation d'un composé contenant l'arsenic et le cobalt dans un rapport 1/1, représentée par l'équation suivante:



Elle est quantitative.

III - NEUTRALISATION PAR NaOH D'UNE SOLUTION DE $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ET DE $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Le comportement des ions Co^{2+} vis à vis du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ semble être identique à celui des ions Ni^{2+} . Les mesures préliminaires, lors de l'addition de soude à un mélange de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ permettent encore de différencier les courbes physico-chimiques suivant le rapport des réactifs en solution.

III.A - Rapport As/Co supérieur à 1

Les additions de $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$ à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ définie par un rapport molaire égal à 2 s'effectuent à la température de 60°C . La figure 21 représente les courbes de pH (a) et de la conductance (b) de la solution en fonction du rapport $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}$.

Les premières additions de soude neutralisant la première acidité de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, la conductance et le pH augmentent. Lorsque le pH atteint la valeur 7,40 il apparaît un précipité de teinte violette, ce que traduit le palier sur la courbe de pH. La conductance décroît jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 3$. La nouvelle croissance du pH et de la conductance caractérise la fin de la précipitation. Les additions ultérieures de soude neutralisent l'excès des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$.

En absence de précipitation, les concentrations de l'arsenic (courbe c) et du cobalt (courbe d) demeurent constantes jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 2$. La formation du précipité s'accompagne de la disparition régulière des ions Co^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 3$; à cette valeur la concentration du cobalt est nulle, celle de l'arsenic demeure constante.

Un seul composé déterminé par le rapport $\text{As}/\text{Co} = 1$ constitue la phase précipitée.

III.B - Rapport As/Co inférieur à 1

Comme précédemment, l'addition de $\text{NaOH } 2.10^{-1} \text{ M/l}$ à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ de rapport $\text{As}/\text{Co} = 0,50$ neutralise l'acide méthylarsonique et fait croître le pH et la conductance (Fig 22 a et b). Ensuite, la courbe de pH présente un palier à 7,40 pendant la formation d'un précipité de couleur violette. Cette précipitation terminée, il augmente jusqu'à 8 où se forme un second composé de teinte rose, cette formation se poursuit jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 2$.

La courbe de la conductance présente 5 branches séparées par 4 cassures respectivement pour $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 0,5; 1; 1,10$ et 2. Elles correspondent au début et à la fin de chaque précipitation.

L'analyse chimique (Fig 22) indique des concentrations constantes d'arsenic (c) et de cobalt (d) jusqu'au rapport $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 0,5$. Pendant la première précipitation, il y a passage simultané de Co^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ dans la phase précipitée jusqu'à disparition totale des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ pour $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 1,0$. L'excès des ions Co^{2+} précipite ensuite et la concentration du cobalt devient nulle pour le rapport $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 2$

Les dosages effectués sur les précipités formés permettent de caractériser deux composés, le premier contenant $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Co^{2+} dans les proportions 1/1, le second constitué de Co^{2+} et OH^- dans un rapport $\text{OH}^-/\text{Co}^{2+} = 2$ et ne possédant pas d'arsenic.

Figure 21.

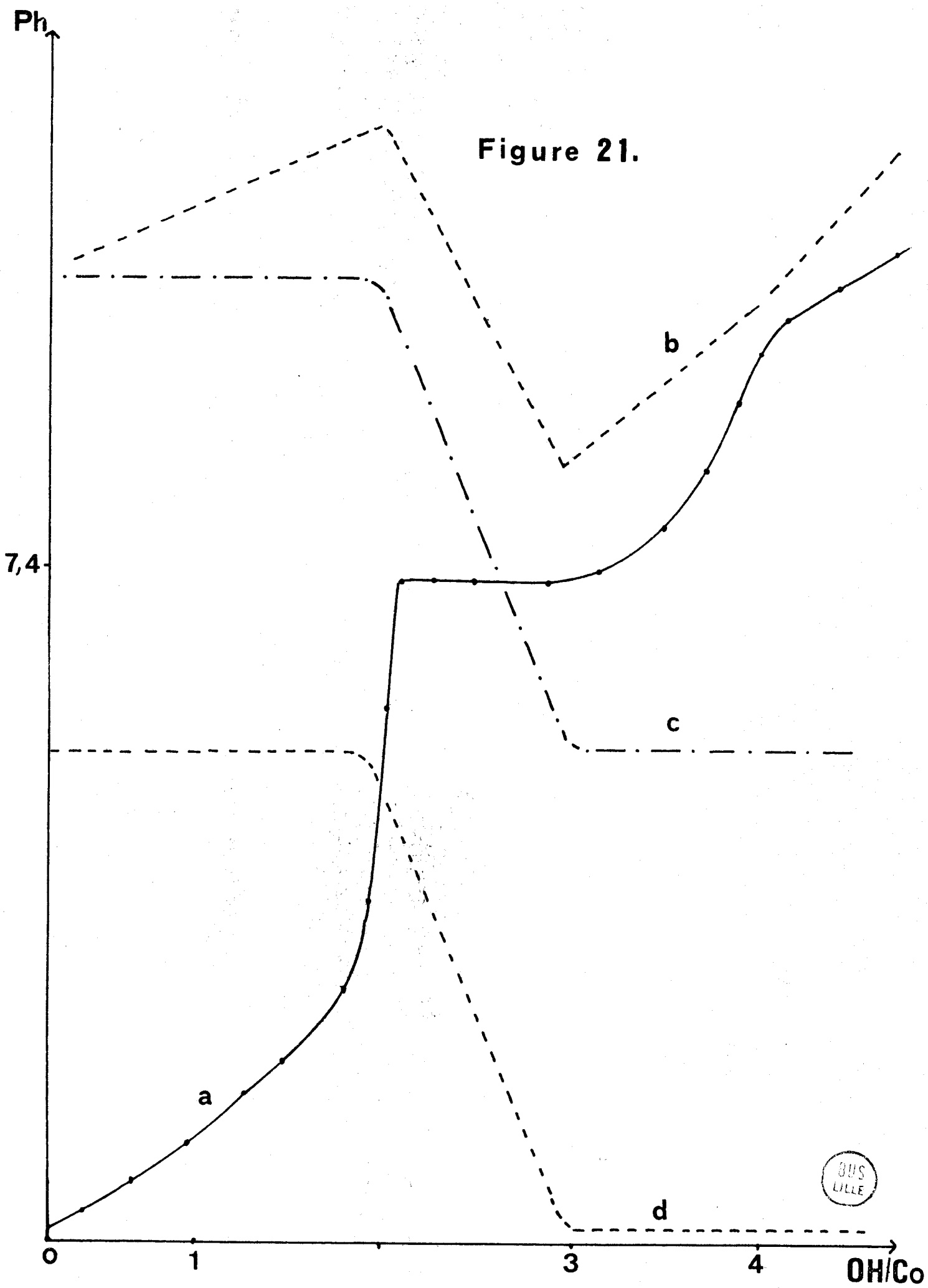
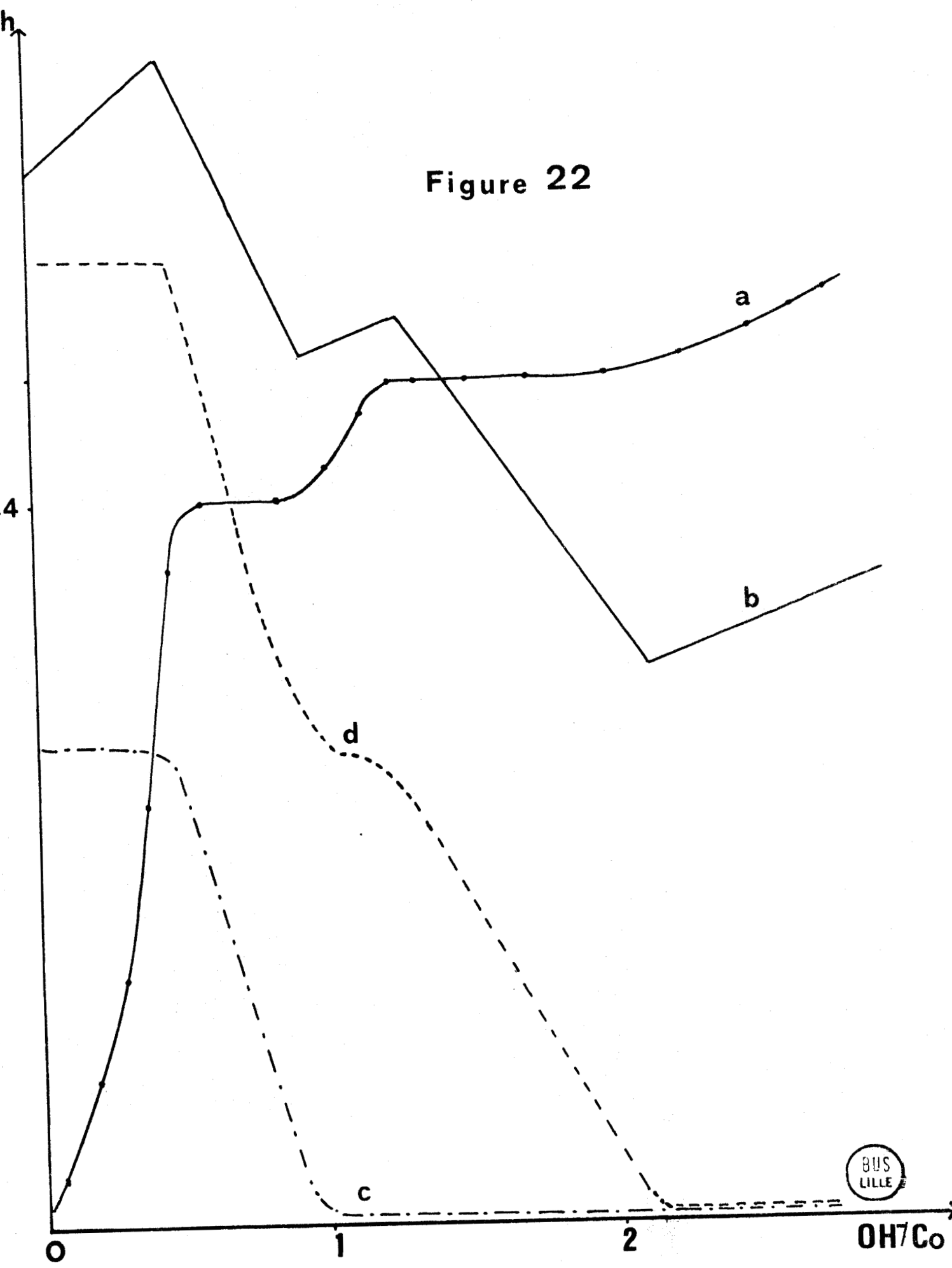
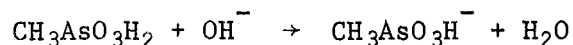


Figure 22



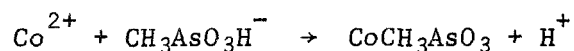
Interprétation

Les premières additions de soude neutralisent l'acide méthylarsonique suivant l'équilibre:



Quel que soit le rapport As/Co, la quantité de NaOH nécessaire à cette neutralisation est proportionnelle à la concentration de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ en solution, le rapport $\text{OH}^-/\text{As}^{3+}$ est toujours égal à 1.

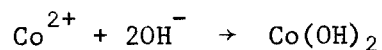
A pH = 7,40, il apparaît le composé $\text{CoCH}_3\text{AsO}_3$, dont la formation est schématisée par l'équation:



les ions H^+ ainsi libérés sont neutralisés par les ions OH^- ajoutés, le pH demeure constant.

Pour le rapport As/Co supérieur à 1, les ions Co^{2+} passent en phase précipitée sous la forme $\text{CoCH}_3\text{AsO}_3$, l'excès de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ se transforme en $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

Pour les valeurs de ce rapport inférieures à 1, la première précipitation conduit à la formation de $\text{CoCH}_3\text{AsO}_3$, elle consomme tous les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$. Les ions Co^{2+} en solution précipitent en milieu basique sous la forme d'hydroxyde de cobalt suivant la réaction:



$\text{Co}(\text{OH})_2$ cristallise sous la forme β et donne une série de raies caractéristiques par diffraction X.

IV - ETUDE DU COMPOSE $\text{CoCH}_3\text{AsO}_3$

Obtenu à pH = 7,40 en présence d'un excès de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, ce composé est amorphe à la diffraction X.

Son spectre infra-rouge (Fig 23 a) révèle la présence de molécules d'eau et du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

Stable en milieu basique, l'addition d'acide le décompose avec libération des ions Co^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$; ces derniers, en présence des ions H^+ forment $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$. Cette réaction s'écrit:

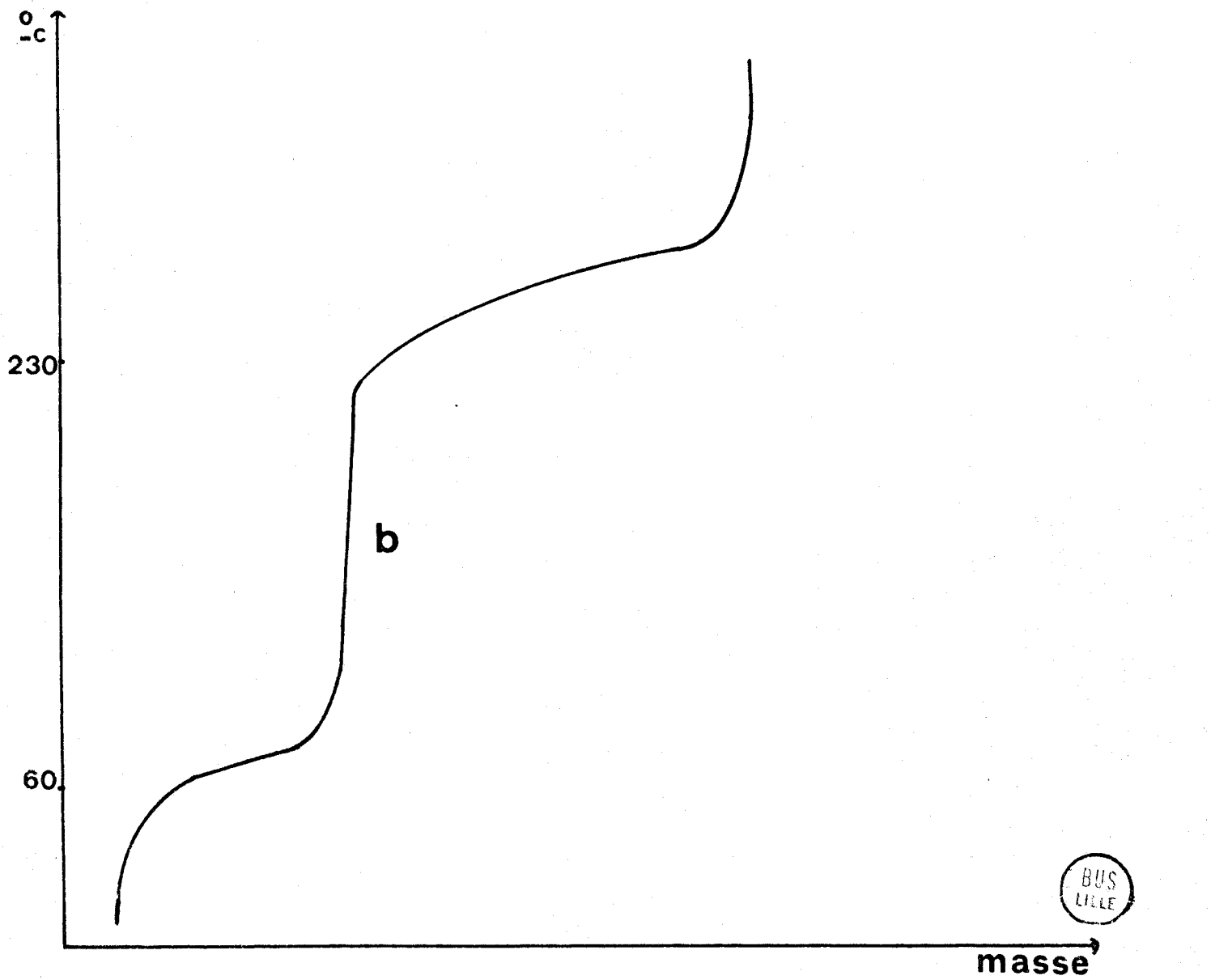
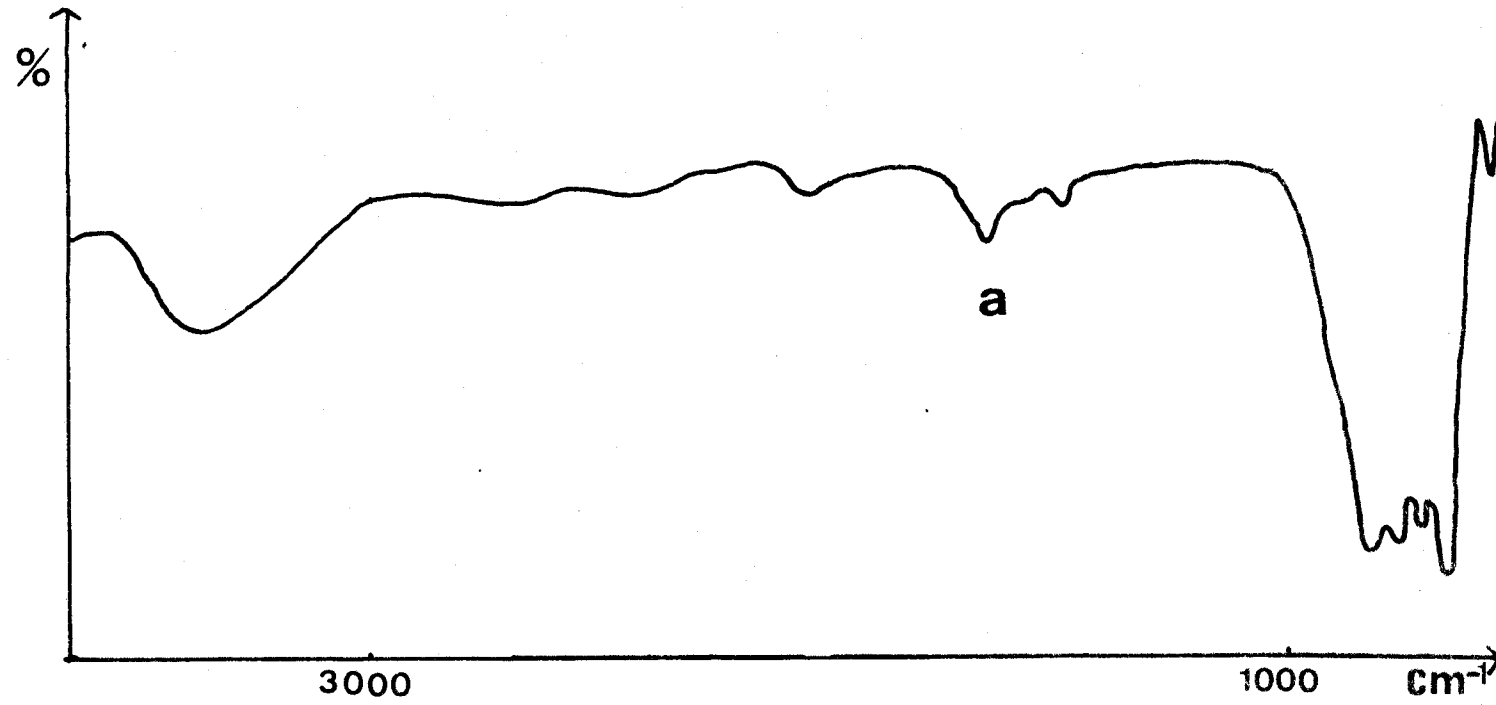


Son évolution thermique (Fig 23 b) avec un programme de 60°/h. en présence d'azote, montre qu'il est stable jusqu'à 65°C. Entre cette température et 110°C il perd une quantité d'eau correspondant à 3 molécules. Entre 110 et 230°C sa masse ne subit aucune variation notable.

La destruction de la molécule organique s'effectue entre 230 et 270°C. Elle est suivie de la formation de As_2O_3 et CoO mis en évidence par diffraction X. Ces composés s'oxydent à la température de 330°C en présence d'oxygène et forment As_2O_5 et Co_3O_4 .

Le sel anhydre $\text{CoCH}_3\text{AsO}_3$ obtenu par chauffage du sel trihydraté $\text{CoCH}_3\text{AsO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, amorphe à la diffraction X, donne un spectre infra-rouge identique à celui du composé hydraté, excepté la bande d'absorption autour de 3500 cm^{-1} , due aux molécules d'eau.

Figure 23



CHAPITRE V

INTERACTION ENTRE LES SOLUTIONS D'ACIDE METHYLARSONIQUE
ET LES SOLUTIONS DE NITRATE DE CADMIUM, DE PLOMB ET DE ZINC

Les cations réductibles Cd^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} permettent l'utilisation de la polarographie et de l'ampérométrie comme méthode d'analyse. D'autre part, contrairement aux études précédentes, les équilibres s'établissent rapidement, les mesures physico-chimiques s'effectuent en continu et à la température de 25°C . Toutefois, l'analyse chimique des éléments est faite après agitation des solutions pendant 24 heures.

Dans le domaine de réduction de ces cations (0 à -1 volt) les autres espèces chimiques en solution n'interfèrent pas; l'ampérométrie indique à chaque instant la concentration du cation en phase liquide.

A - LE CADMIUM

I - ADDITION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ A UNE SOLUTION DE $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Toutes les 20 minutes, nous ajoutons 0,20 ml de solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l. Dès les premières additions le pH et la conductance augmentent (Fig 24 a et b), puis deviennent sensiblement constants pendant la formation d'un précipité de couleur blanche; cette précipitation achevée pour $\text{As}/\text{Cd} = 1$, ils redeviennent croissants.

L'analyse chimique (Fig 24) montre la diminution régulière de la concentration du cadmium en solution (courbe c) et le passage en phase précipitée des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$; sauf au début des additions où il n'y a pas de précipitation.

Le dosage des précipités formés montre la présence d'un seul composé déterminé par le rapport $\text{As}/\text{Cd} = 1$.



II - ADDITION DE $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ A UNE SOLUTION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

Dans les mêmes conditions que précédemment, il est ajouté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l. Dès le début, il apparaît un précipité de teinte blanche qui provoque l'abaissement du pH et de la conductance (Fig 25 a et b); la fin de la précipitation pour $\text{As}/\text{Cd} = 1$ est caractérisée par la chute brutale du pH et le changement de pente sur la courbe b.

Les additions ultérieures de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ne provoquent que l'augmentation de la conductance.

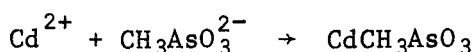
La concentration du cadmium (courbe c) demeure nulle jusqu'à $\text{As}/\text{Cd} = 1$, puis elle croît proportionnellement aux additions de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. L'arsenic (d) passe en phase solide et disparaît complètement de la solution pour $\text{As}/\text{Cd} = 1$.

Pendant toute la réaction la concentration des ions NO_3^- croît régulièrement.

Les dosages effectués sur la phase solide caractérisent un composé unique contenant les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cd^{2+} en quantités égales.

Interprétation

En milieu basique, l'interaction entre les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cd^{2+} conduit à la formation d'un composé de couleur blanche, possédant ces ions dans les proportions 1/1, représentée par l'équation:



La réaction est quantitative, immédiate à la température de 25°C et indépendante de l'ordre d'addition des réactifs.

III - NEUTRALISATION PAR NaOH D'UNE SOLUTION DE $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ET $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

L'addition de soude à des solutions de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ définies par le rapport As/Cd, provoque une seule précipitation pour les valeurs de ce rapport supérieures ou égales à 1 et la formation de deux précipités distincts pour As/Cd inférieur à 1. Deux cas se présentent:

III.A - Rapport As/Cd supérieur à 1

Les premières additions de $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$ à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de rapport moléculaire égal à 2, élèvent le pH et la conductance de la solution (Fig 26). A partir de la valeur 5,25 le pH se stabilise pendant la formation d'un précipité de couleur blanche jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 2$, ensuite, la courbe a du pH montre la neutralisation de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ qui se poursuit jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 4$. Des additions supplémentaires de soude ne provoquent que l'augmentation du pH.

La courbe b de la conductance présente deux cassures pour $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 0,50$ et 2 indiquant le début et la fin de la précipitation.

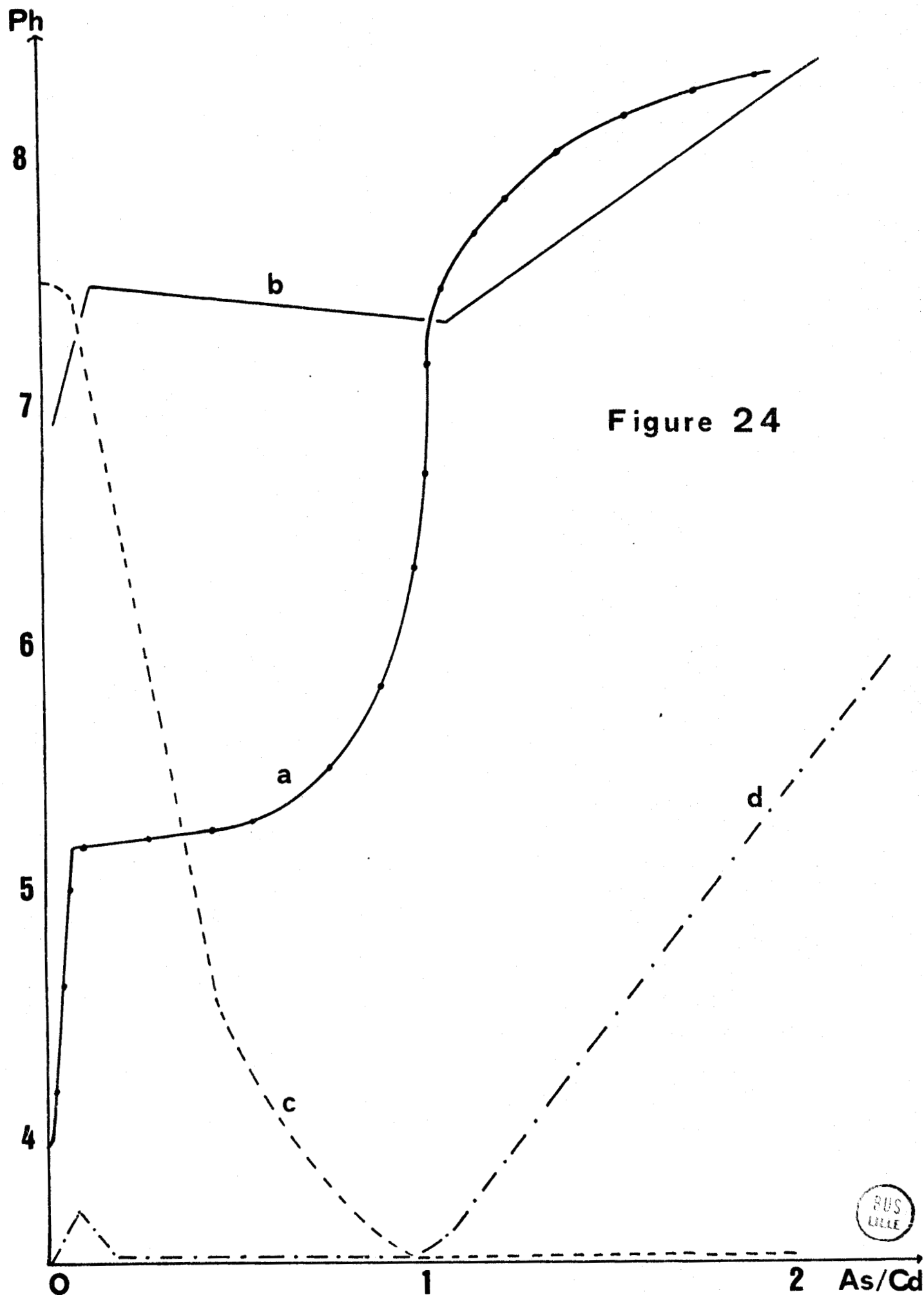


Figure 24



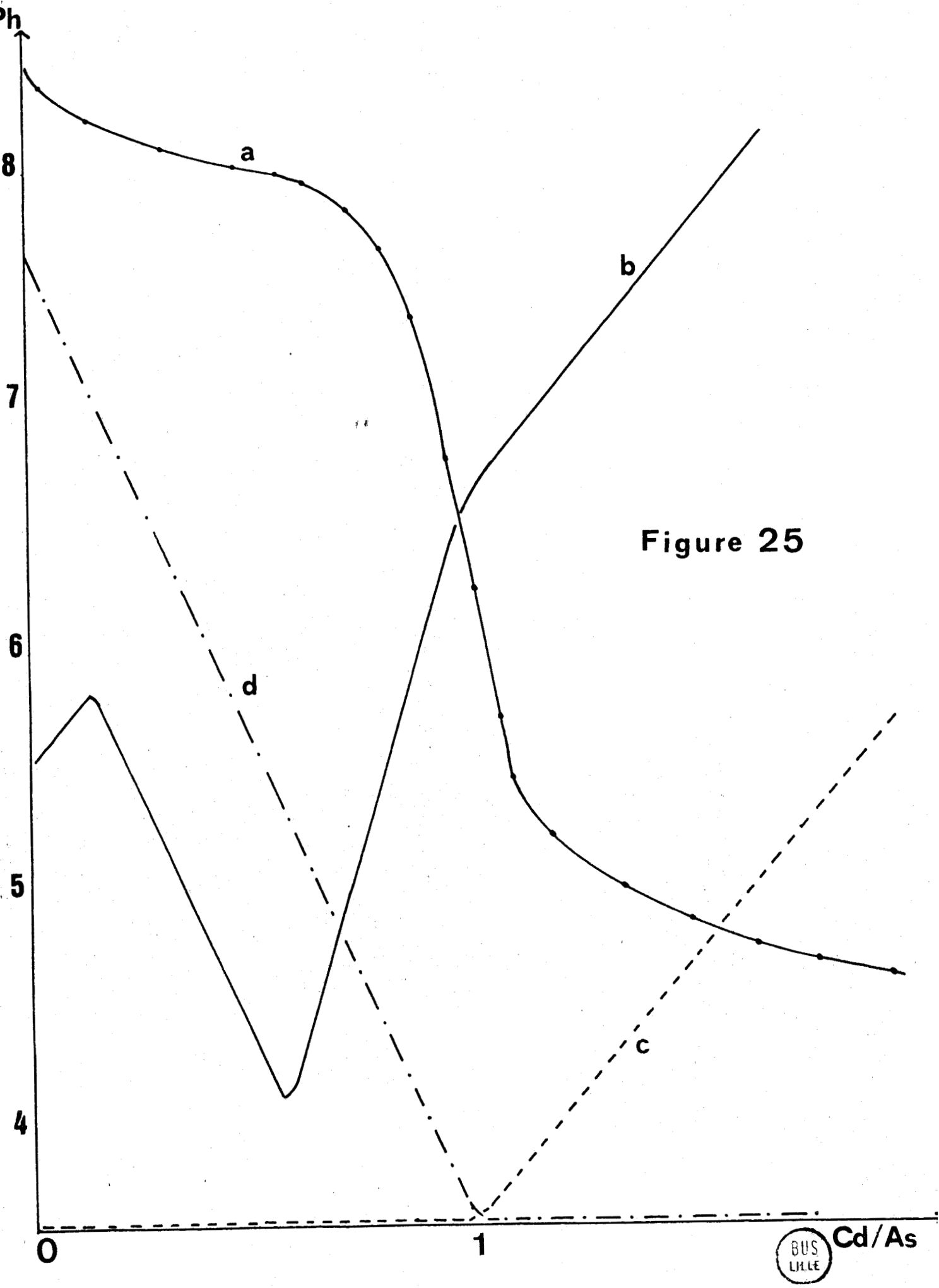
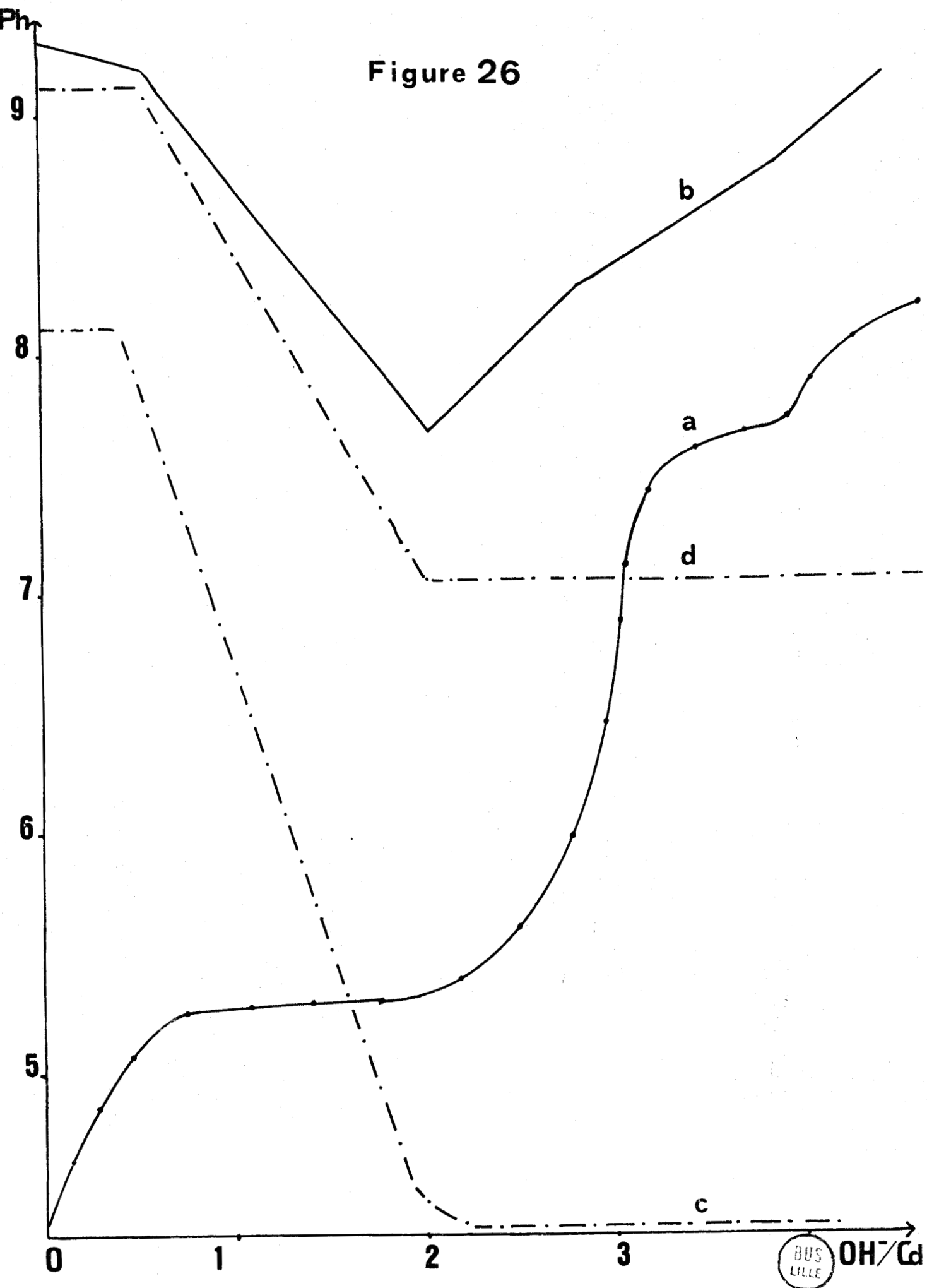


Figure 25

Figure 26



Les concentrations du cadmium (c) et de l'arsenic (d) d'abord constantes, décroissent régulièrement jusqu'à l'élimination du cadmium de la solution pour $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 2$. A partir de ce rapport, la teneur en arsenic de la solution reste constante.

Un seul composé existe en phase solide, caractérisé par la présence de l'arsenic et du cadmium dans un rapport égal à 1.

III.B - Rapport As/Cd inférieur à 1

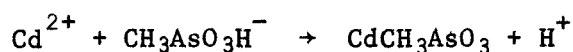
Comme précédemment, la soude ajoutée à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de rapport molaire égal à 0,50 augmente le pH (a) et la conductance (b) de la solution (Fig 27). Pendant la précipitation à $\text{pH} = 5,25$, ce dernier est constant et la conductance décroît jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 1$, ensuite ils s'élevèrent régulièrement. Dès la formation du second précipité de même teinte que le précédent, le pH se stabilise et la conductance diminue jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 2$.

L'analyse chimique (Fig 27) montre la disparition progressive de l'arsenic et du cadmium de la solution jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 1$; A partir de cette valeur, la concentration de l'arsenic devient nulle, celle du cadmium demeure sensiblement constante. Pendant la seconde précipitation, la concentration des ions Cd^{2+} diminue et s'annule pour $\text{OH}^-/\text{Cd}^{2+} = 2$.

Le premier composé formé contient Cd^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ dans les proportions 1/1, alors que le second possède du cadmium et des ions OH^- .

Interprétation des résultats

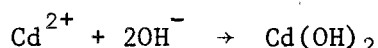
Au début, la soude provoque la neutralisation partielle de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et la formation de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$; à partir de $\text{pH} = 5,25$, il se forme le composé $\text{CdCH}_3\text{AsO}_3$ suivant l'équation:



Les ions H^+ ainsi libérés sont neutralisés par les ions OH^- ajoutés.

- Pour As/Cd supérieur à 1, tous les ions Cd^{2+} ont disparu de la solution, les nouvelles additions de soude neutralisent l'excès d'acide méthylarsonique.

- Par contre, dans le cas de rapports As/Cd inférieurs à 1, après consommation des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ par la formation de $\text{CdCH}_3\text{AsO}_3$, l'excès de cadmium précipite en milieu basique sous la forme d'hydroxyde de cadmium, représentée par l'équation suivante:



En résumé, pour un milieu excédentaire en ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, la soude neutralise cet excès, dans le cas inverse elle précipite $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ces deux réactions s'effectuant lorsque la formation de $\text{CdCH}_3\text{AsO}_3$ est totale.

IV - ETUDE DU COMPOSE $\text{CdCH}_3\text{AsO}_3$

Préparé à pH = 5,25 en présence d'un excès de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, ce composé de couleur blanche cristallise et donne une série de raies caractéristiques par diffraction X.

Son spectre infra-rouge possède deux bandes d'absorption importante, la première autour de 3500 cm^{-1} due à la présence de molécules d'eau, la seconde entre 1000 et 600 cm^{-1} indiquant le groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (Fig 28).

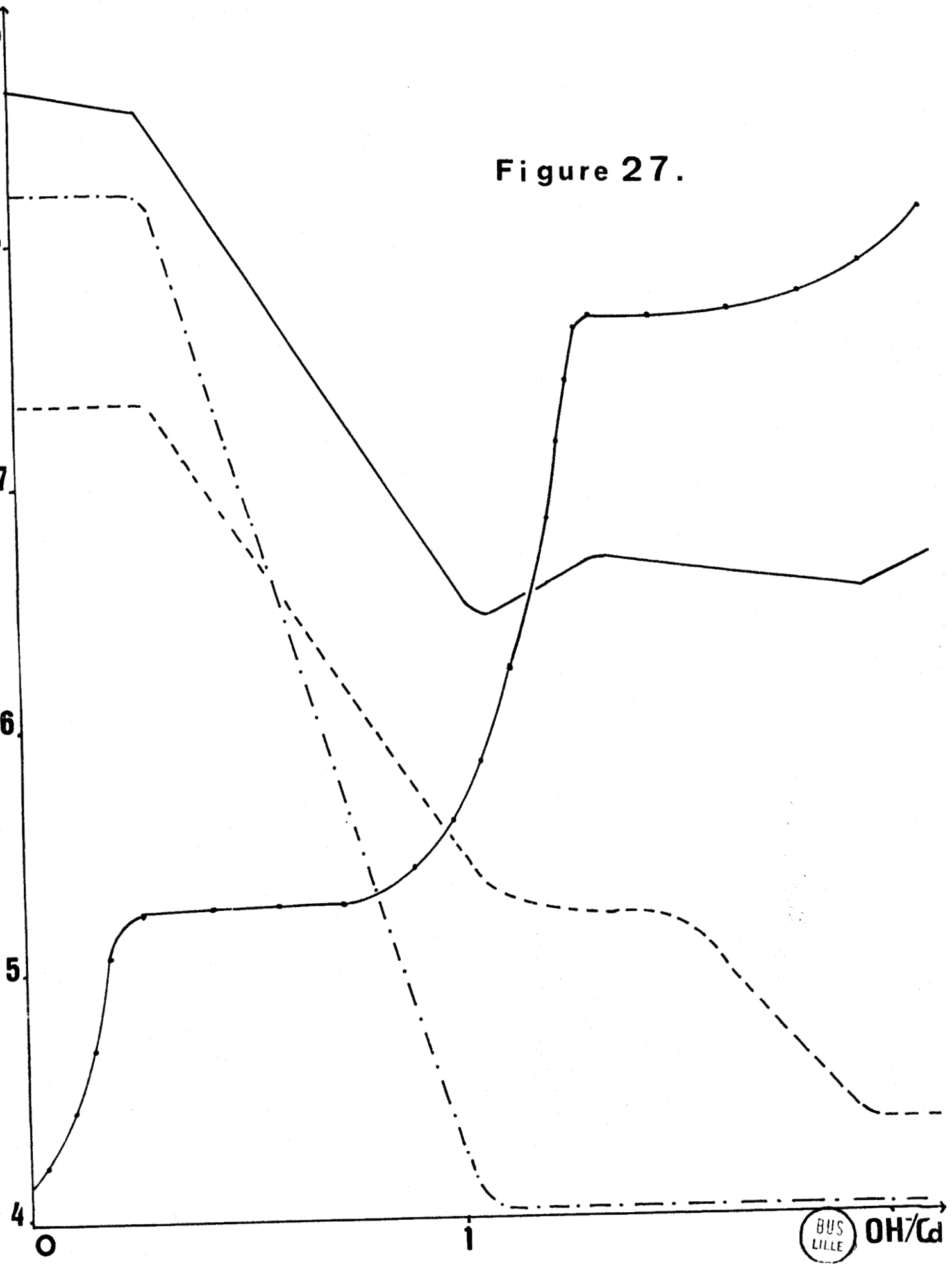
$\text{CdCH}_3\text{AsO}_3$ est stable et insoluble à pH supérieur à 5,10. L'addition d'acide le décompose avec libération des ions Cd^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, ces derniers en milieu acide forment $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$; cette décomposition s'écrit:



Son thermogramme montre qu'il perd une masse d'eau égale à 4 molécules entre 90 et 135°C. Ensuite de 135 à 235°C sa masse ne subit aucune variation. La molécule organique se décompose brutalement entre 235 et 270°C, et forme As_2O_3 et CdO , mis en évidence par diffraction X (Fig 28).

Le composé anhydre, obtenu par chauffage à 140°C du composé tétra-hydraté $\text{CdCH}_3\text{AsO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ donne un cliché de rayons X caractéristique.

Figure 27.



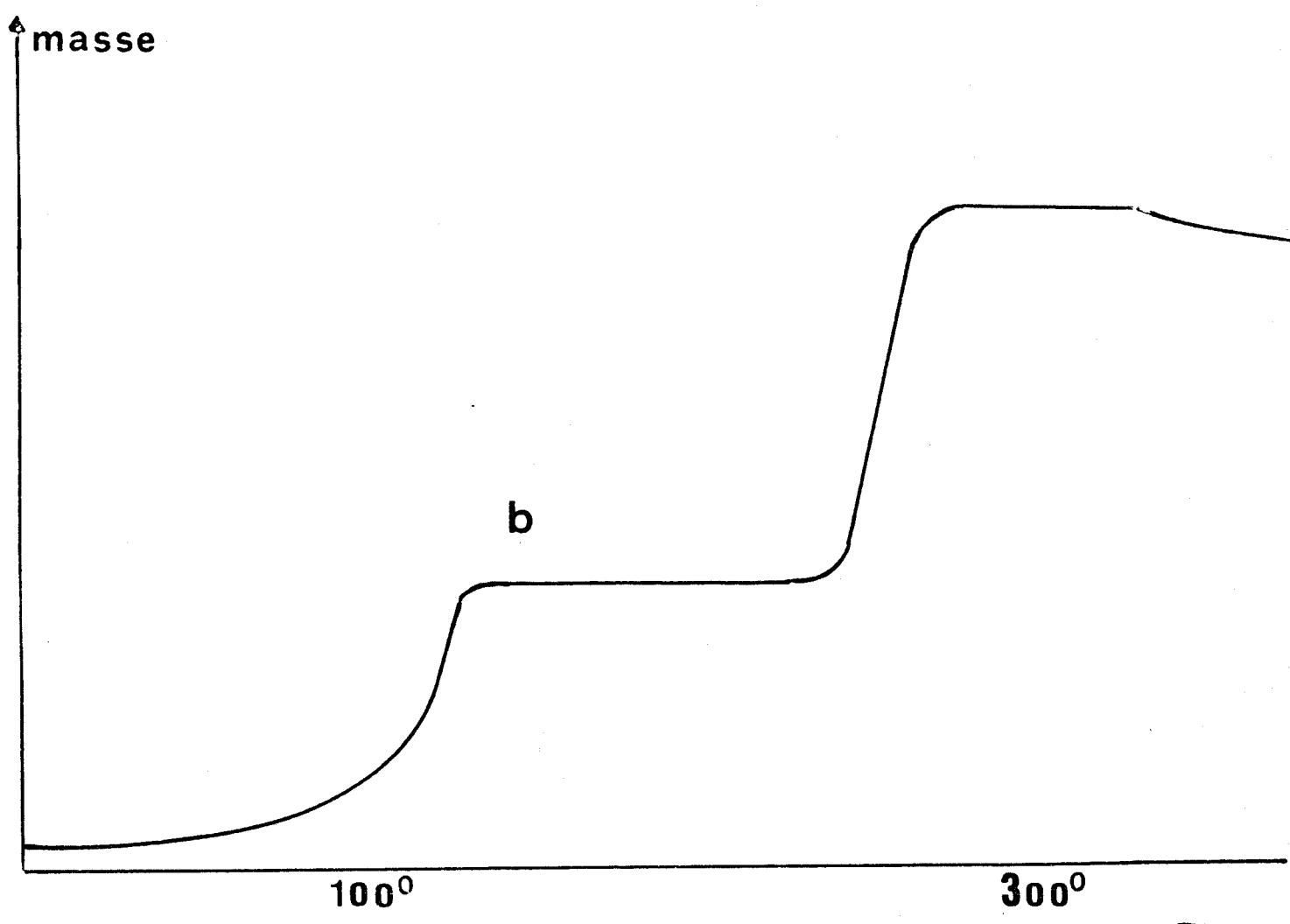
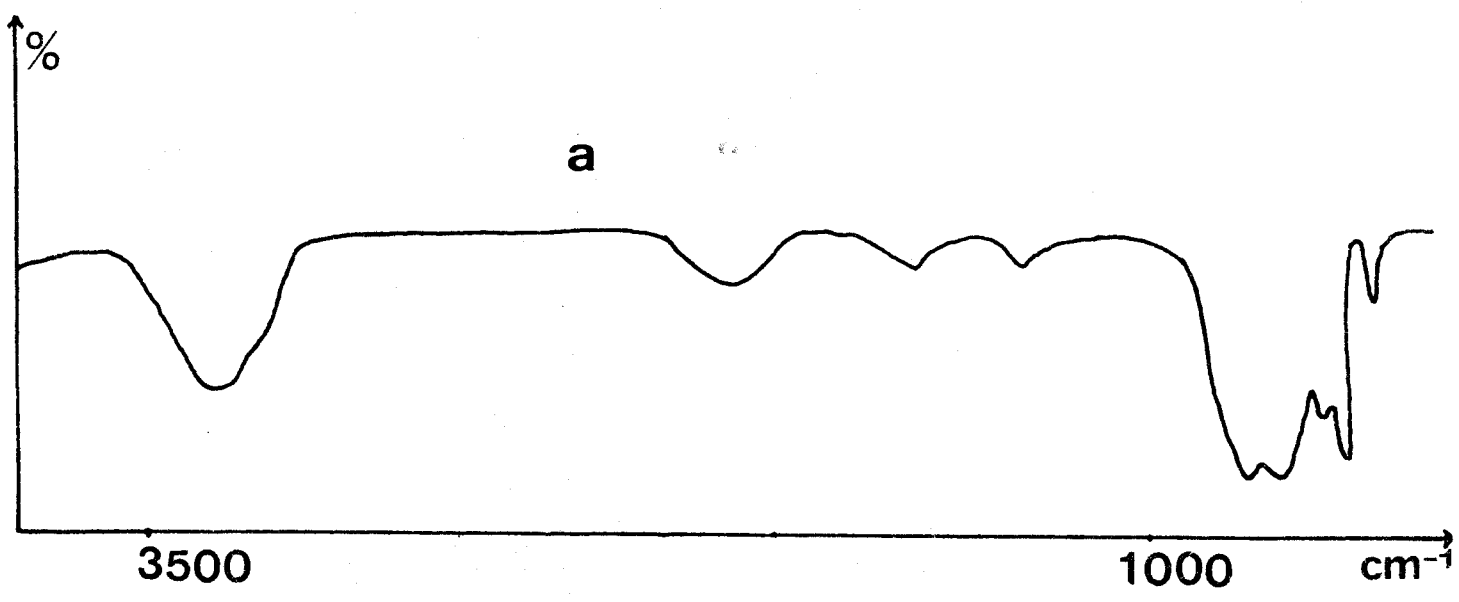


Figure 28



B - LE PLOMB

I - ADDITION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ A UNE SOLUTION DE $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

La figure 29 représente les variations du pH (a) et de la conductance (b) lors de l'addition, à intervalles réguliers, de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l, en fonction du rapport As/Pb.

Les courbes a et b montrent la croissance rapide du pH et de la conductance. Lorsque le pH atteint la valeur 6,20, il demeure constant; la conductance décroît pendant la formation d'un précipité de couleur blanche qui se poursuit jusqu'à As/Pb = 1. Ensuite ils redeviennent croissants. Les additions ultérieures de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ ne provoquent plus aucune précipitation.

La concentration des ions NO_3^- en solution ne varie pas. Jusqu'à As/Pb égal à 0,15 les ions Pb^{2+} demeurent en solution, de même que les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ajoutés, ils passent ensuite dans la phase précipitée. Pour la valeur As/Pb = 1 la concentration du plomb s'annule, l'arsenic ajouté apparaît alors intégralement en solution.

Le bilan analytique indique la formation d'un seul composé contenant les ions Pb^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ en quantités égales.

II - ADDITION DE $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ A UNE SOLUTION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

Dès l'addition de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l, il apparaît un trouble de teinte blanchâtre, puis les nouvelles additions de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ provoquent la formation d'un précipité décantant facilement. L'évolution du pH (a) et de la conductance (b) au cours de la réaction est représentée sur la figure 30, en fonction du rapport Pb/As. Le pH décroît pendant la précipitation puis accuse un saut brutal à la fin de celle-ci; ensuite il s'abaisse très lentement.

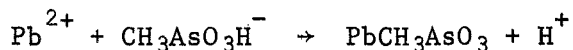
La courbe b présente une cassure pour le rapport Pb/As = 1 correspondant à la fin de la précipitation.

L'analyse chimique (Fig 30) de la solution indique la disparition simultanée du plomb et de l'arsenic et leur passage dans la phase solide jusqu'à élimination complète des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ pour Pb/As = 1. La concentration des ions Pb^{2+} augmente alors régulièrement. La teneur en NO_3^- de la solution ne change pas.

Les phases précipitées contiennent un composé unique constitué d'arsenic et de plomb dans les proportions 1/1.

Interprétation

Lorsque le pH de la solution est supérieur à 6,20, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ et Pb^{2+} réagissent ensemble pour former un composé défini par le rapport As/Pb = 1:



La libération des ions H^+ lors de la réaction précédente explique l'abaissement du pH de la solution.

III - NEUTRALISATION PAR NaOH D'UNE SOLUTION DE $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ET DE $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Les résultats précédents et les essais préliminaires montrent que, lors de l'addition de NaOH à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de rapport molaire variable, les courbes de pH et de conductance se classent suivant les valeurs de As/Pb. L'analyse chimique réalisée pour des rapports As/Pb différents, confirme cette hypothèse.

III.A - Rapport As/Pb supérieur à 1

Pour des rapports As/Pb allant de 1 à 16, les courbes physico-chimiques ont la même allure; la figure 31 représente les courbes du pH (a) et de la conductance (b) pour un mélange de rapport As/Pb = 2 en fonction de $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+}$.

Figure 29.

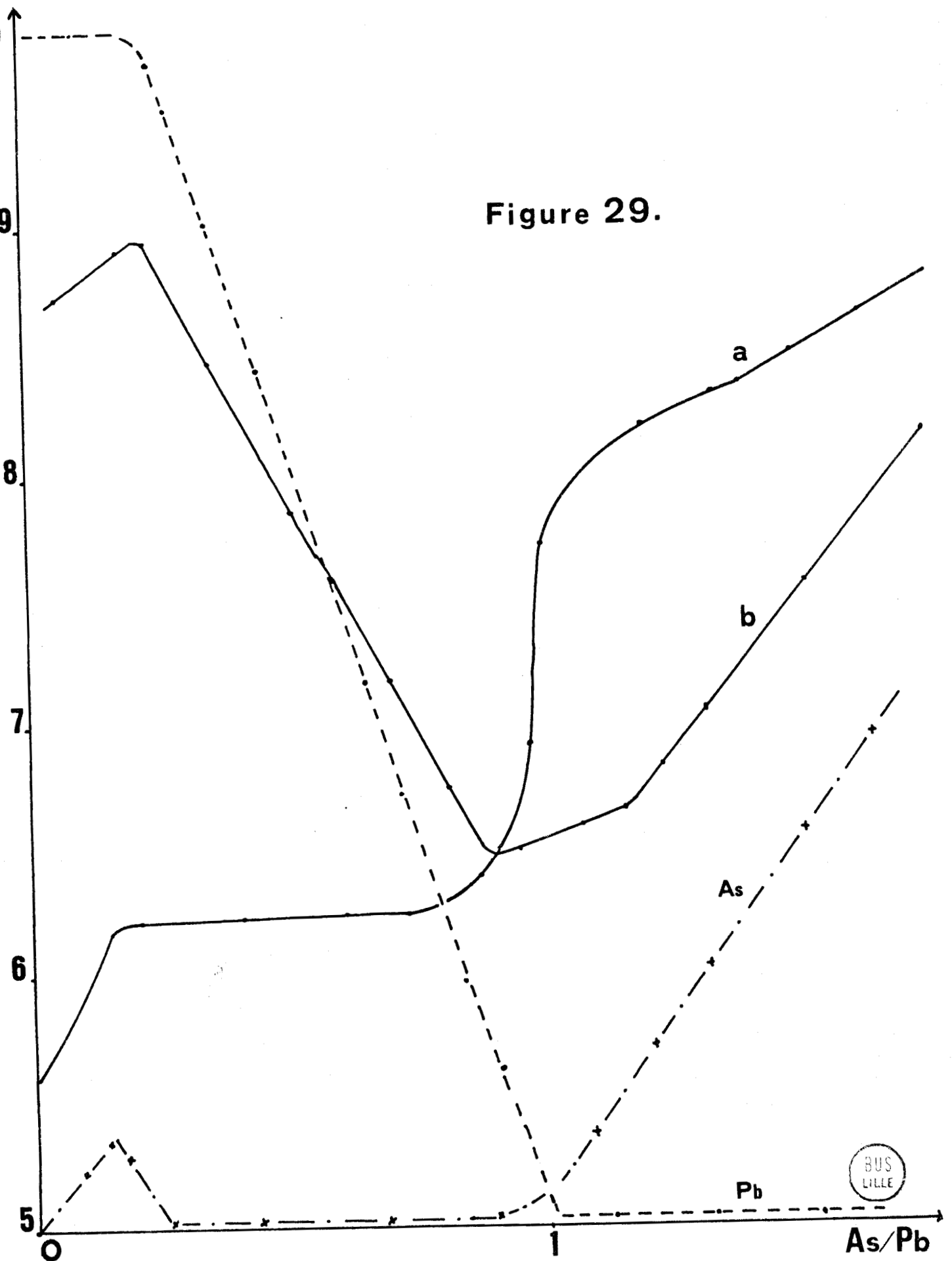
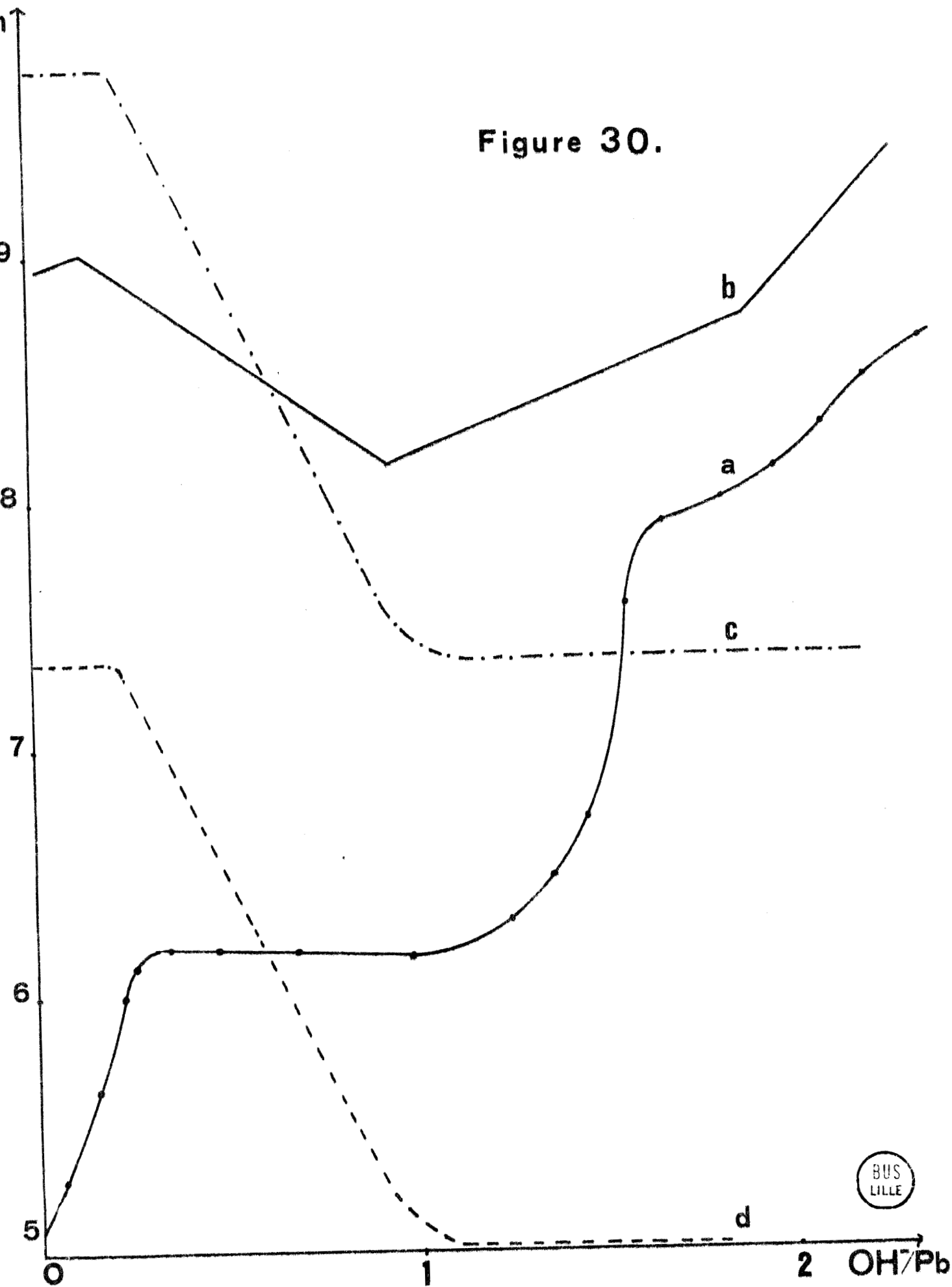


Figure 30.



BUS
LILLE

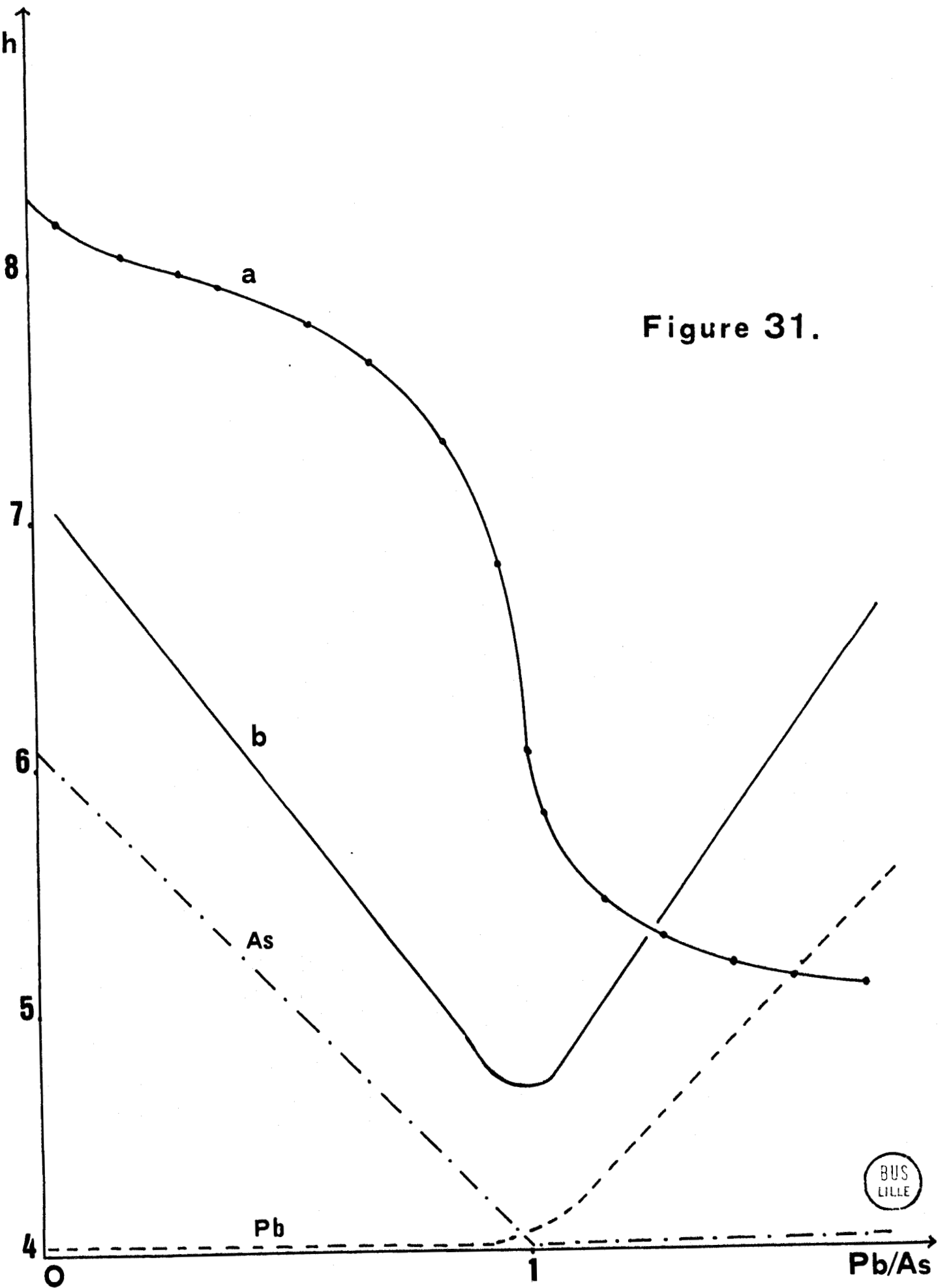


Figure 31.

BUS
LILLE

L'addition de soude neutralise la première acidité de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, le pH et la conductance augmentent régulièrement jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+} = 0,3$. A partir de cette valeur, il apparaît un précipité de couleur blanche, le pH se stabilise et la conductance décroît jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+} = 1$; les additions ultérieures de NaOH provoquent la neutralisation de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ et $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Pendant la précipitation, les concentrations de l'arsenic (Fig 31 c) et du plomb (d) diminuent jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+} = 1$, celle du plomb est alors nulle, celle de l'arsenic demeure constante. La teneur de la solution en ions NO_3^- ne varie pas au cours de l'addition de soude.

III.B - Rapport inférieur à 1

Les variations du pH (a) et de la conductance (b) au cours de la neutralisation par NaOH 0,2 M/l d'une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de rapport molaire égal à 0,5, sont représentées sur la figure 32 en fonction de $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+}$. D'autre part, les réactions étant plus lentes, les mesures de conductance s'effectuent à la température de 60°C.

Les premières additions de NaOH neutralisent partiellement $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et élèvent la conductance et le pH de la solution, jusqu'à l'apparition d'un précipité de couleur blanche qui s'accompagne d'une décroissance de la conductance, alors que le pH demeure stable.

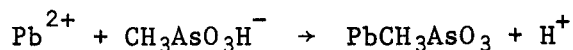
La fin de la précipitation, pour $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+} = 1$, est marquée par la nouvelle augmentation du pH et la cassure sur la courbe b. A pH = 7,50, il se forme un second précipité, de teinte blanche, qui décante difficilement. Cette formation s'achève pour $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+} = 2$; à ce moment, le pH qui était constant devient croissant, de même que la conductance.

Lors de la première précipitation, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Pb^{2+} passent simultanément dans la phase solide jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+} = 1$. Pour cette valeur, la concentration de l'arsenic est nulle, le plomb en excès demeure en solution, puis en milieu basique, sa concentration décroît et s'annule pour $\text{OH}^-/\text{Pb}^{2+} = 2$.

Le dosage des phases précipitées montre la présence de deux composés, le premier constitué des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Pb^{2+} dans des proportions égales, le second possédant les ions Pb^{2+} et OH^- dans un rapport 1/2.

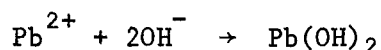
Interprétation des résultats

L'addition de soude neutralise dans les deux cas considérés l'acide méthylarsonique, ensuite, le pH ayant atteint la valeur 6,20 il se forme un précipité $\text{PbCH}_3\text{AsO}_3$ suivant l'équation:



- pour un rapport As/Pb supérieur à 1; les ions Pb^{2+} sont totalement consommés par la réaction précédente, l'excès des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ est neutralisé par la soude.

- dans le cas inverse, après disparition complète des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}^-$ de la solution, les ions Pb^{2+} précipitent en milieu basique et forment l'hydroxyde de plomb:

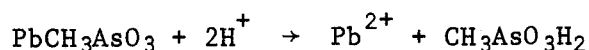


Ce dernier est mis en évidence dans la phase solide.

IV - ETUDE DU COMPOSE $\text{PbCH}_3\text{AsO}_3$

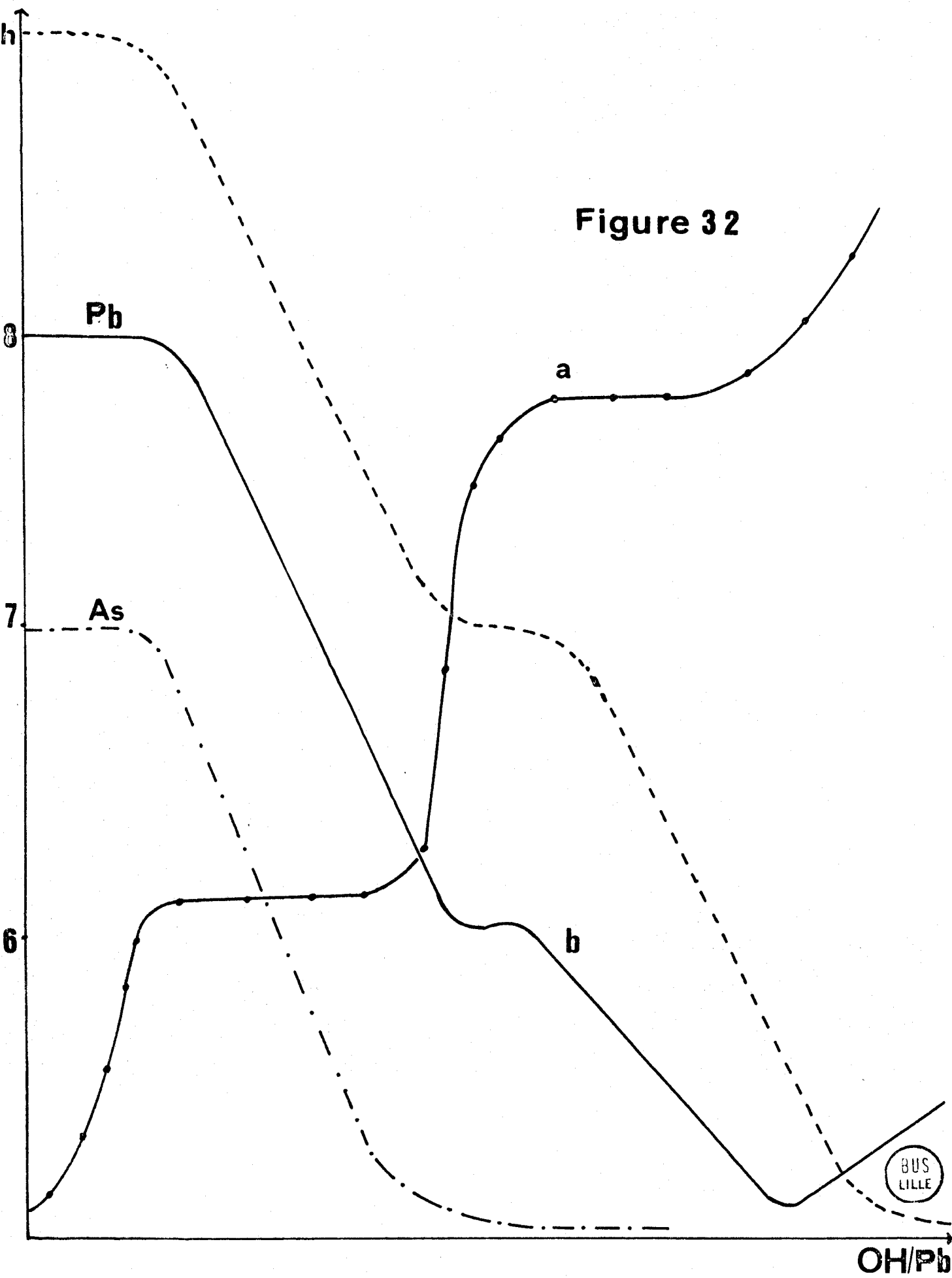
Le composé $\text{PbCH}_3\text{AsO}_3$ préparé à pH 6,20, cristallise et donne par diffraction X une série de raies caractéristiques. Son spectre infra-rouge (Fig 33 a) indique la présence de molécules d'eau (autour de 3500 cm^{-1}) et du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (entre 1000 et 600 cm^{-1}).

Il est insoluble dans l'eau, l'addition d'un acide le détruit et libère les ions Pb^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$; ces derniers en présence de H^+ forment $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, suivant l'équation:



Cette réaction lente nécessite une agitation prolongée.

Figure 32



L'évolution thermique du composé (Fig 33 b) montre qu'il est stable jusqu'à 80°C, température à laquelle il perd une masse d'eau correspondant à 3 molécules. De 120 à 230°C aucune perte ne se manifeste. La seconde perte s'effectue de 230 à 270°C; il s'agit de la décomposition de la molécule organique suivie de la formation de As_2O_3 et de PbO , mis en évidence par diffraction X.

C - LE ZINC

I - ADDITION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ A UNE SOLUTION DE $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

La figure 34 reproduit les variations du pH (a) et de la conductance (b) lors de l'addition de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l en fonction du rapport As/Zn. Les premières additions augmentent régulièrement la conductance et le pH; ayant atteint la valeur 6, le pH se stabilise pendant la formation d'un précipité de couleur blanche qui se poursuit jusqu'à As/Zn = 1. La fin de la précipitation est indiquée par la brusque élévation du pH et la cassure sur la courbe de la conductance.

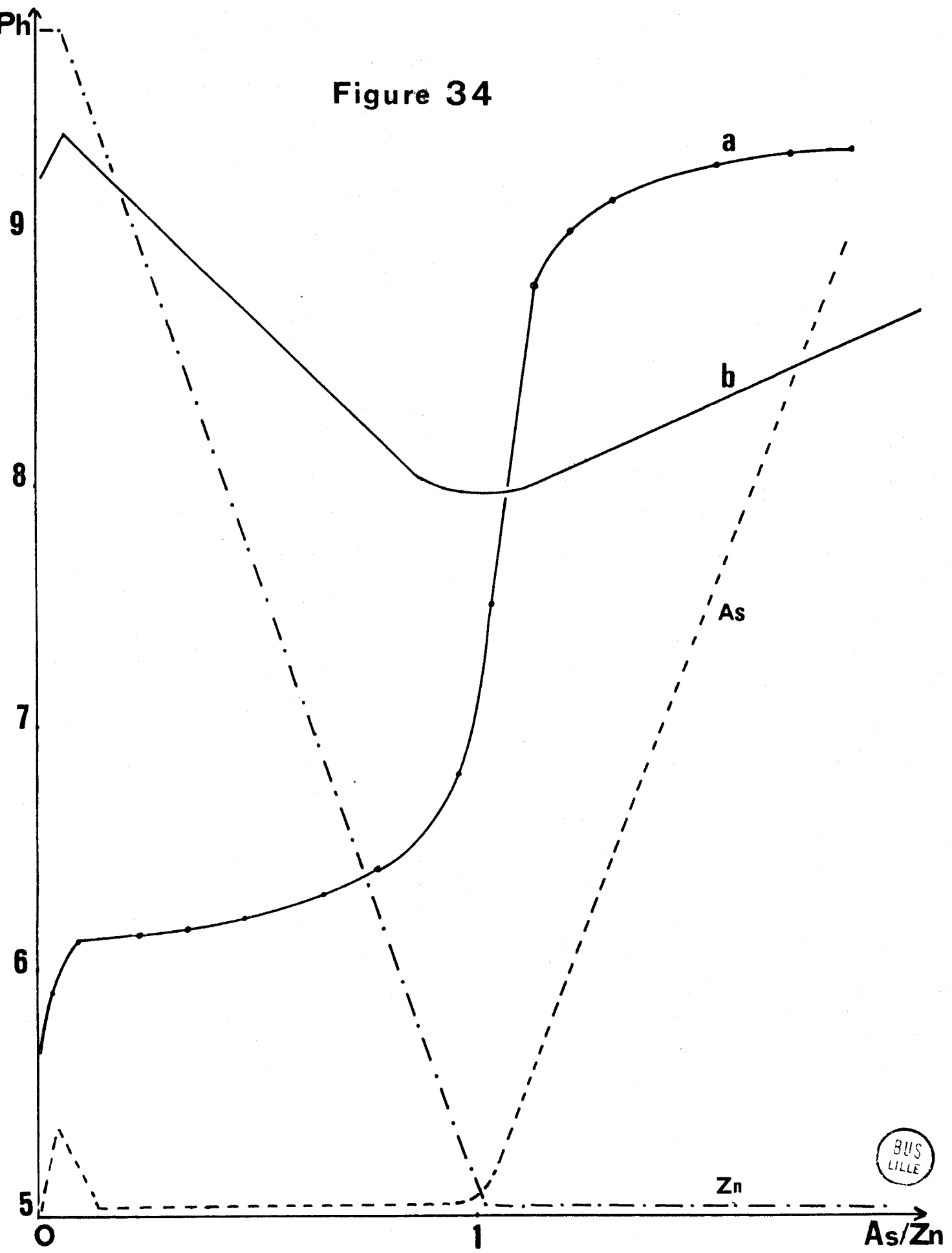
L'analyse chimique (Fig 34) montre qu'au début la concentration du zinc demeure constante, et que les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ajoutés apparaissent en solution. Pendant la précipitation, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Zn^{2+} passent simultanément dans la phase solide jusqu'à disparition complète du zinc pour As/Zn = 1; ensuite l'arsenic ajouté se retrouve intégralement en solution. Le bilan analytique de la phase précipitée montre la présence d'un seul composé contenant l'arsenic et le zinc dans un rapport 1/1.

II - ADDITION DE $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ A UNE SOLUTION DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

Dès les premières additions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $4 \cdot 10^{-2}$ M/l à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l, il se forme un précipité de teinte blanche. Les courbes de pH (a) et de la conductance (b) (Fig 35) sont décroissantes pendant cette précipitation, puis le pH, après un saut brutal pour Zn/As = 1, devient stable, la conductance décroît.

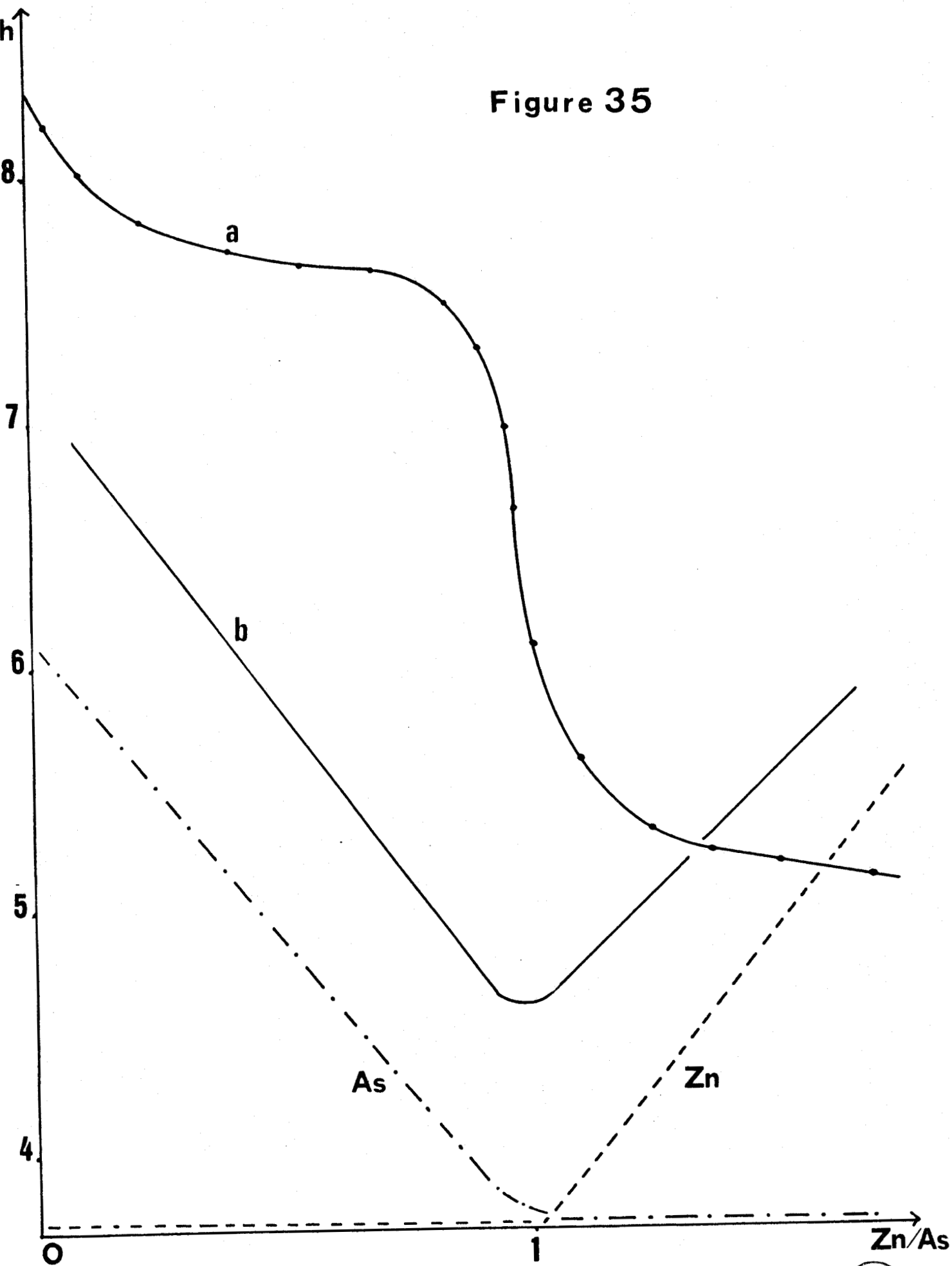
La concentration de l'arsenic diminue et les ions Zn^{2+} ajoutés passent directement en phase solide jusqu'au rapport Zn/As = 1 (Fig 35); pour cette valeur, la concentration de l'arsenic est nulle. Les additions ultérieures de

Figure 34



BUS
LILLE

Figure 35

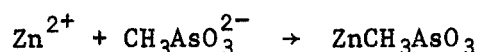


de $Zn(NO_3)_2$ ne provoquent plus aucune réaction mais l'augmentation progressive de la teneur en Zn^{2+} de la solution.

Les dosages effectués dans la phase précipitée indiquent la formation d'un composé unique constitué d'arsenic et de zinc en quantités égales.

Interprétation

L'interaction entre les ions $CH_3AsO_3^{2-}$ et Zn^{2+} à pH supérieur à 6, se traduit par la formation d'un composé possédant de l'arsenic et du zinc dans des proportions égales suivant l'équation:



réaction instantanée et indépendante de l'ordre d'addition des réactifs.

III - NEUTRALISATION PAR NaOH D'UNE SOLUTION DE $CH_3AsO_3H_2$ ET DE $Zn(NO_3)_2$

L'interaction entre Zn^{2+} et $CH_3AsO_3^{2-}$ présente des analogies évidentes avec celles rencontrées lors de l'étude du cadmium et du plomb. De la même façon, les courbes de pH et de la conductance obtenues pour des solutions de $CH_3AsO_3H_2$ et de $Zn(NO_3)_2$ de rapport molaire variable, au cours de la neutralisation par la soude, se classent en fonction de la valeur du rapport As/Zn.

III.A - Rapport As/Zn supérieur à 1

Les variations du pH (a) et de la conductance (b), en fonction du rapport OH^-/Zn^{2+} , pour un rapport As/Zn = 2, sont représentées figure 36. L'addition de NaOH 10^{-1} M/l augmente la conductance et le pH par suite de la neutralisation partielle de l'acide méthylarsonique. A pH = 6, il se forme un précipité de couleur blanche, jusqu'au rapport $OH^-/Zn^{2+} = 2$. Le pH constant jusqu'alors, s'élève de nouveau. La fin de la précipitation est caractérisée par la cassure de la courbe b.

L'analyse chimique montre qu'au début les concentrations de l'arsenic (courbe c) et du zinc (courbe d) sont constantes, puis elles décroissent pendant

la précipitation jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+} = 2$; pour cette valeur, les ions Zn^{2+} sont totalement passés en phase précipitée, la concentration de l'arsenic, égale à la moitié de sa valeur initiale, devient constante. Un seul composé se forme: il contient de l'arsenic et du zinc en proportions 1/1.

III.B - Rapport As/Zn inférieur à 1

Comme précédemment, l'addition de soude à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ définie par le rapport $\text{As/Zn} = 0,5$, neutralise $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$. Le pH (a) et la conductance (b) (Fig 37) sont croissants pendant cette première étape, puis pendant la précipitation qui s'effectue à pH constant et égal à 6, la conductance décroît rapidement. La fin de cette réaction est caractérisée pour $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+} = 1$, par l'augmentation du pH et la cassure de la courbe b.

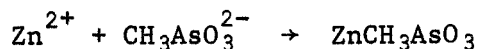
Lorsque le pH atteint la valeur 8, il se stabilise pendant la formation d'un second précipité de couleur blanche, qui décante difficilement. Cette réaction terminée, les additions ultérieures de NaOH ne provoquent plus que l'élévation régulière du pH et de la conductance.

Pendant la première précipitation, la totalité des ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (courbe c) et la moitié des ions Zn^{2+} (courbe d) passent en phase solide. La concentration du zinc diminue et devient nulle lors de la seconde précipitation.

Deux composés existent dans la phase solide, le premier constitué de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et de Zn^{2+} dans un rapport 1/1, le second ne possédant pas d'arsenic mais les ions Zn^{2+} et OH^- dans les proportions 1/2.

Interprétation des résultats

Quelle que soit la valeur du rapport As/Zn , il se forme, en milieu acide, le composé $\text{ZnCH}_3\text{AsO}_3$ suivant l'équation:



Pour un rapport As/Zn supérieur à 1, l'excès de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ est neutralisé par NaOH.

Par contre, pour un rapport inférieur à 1, les ions Zn^{2+} qui demeurent en solution, précipitent en milieu basique sous forme de $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



Figure 36

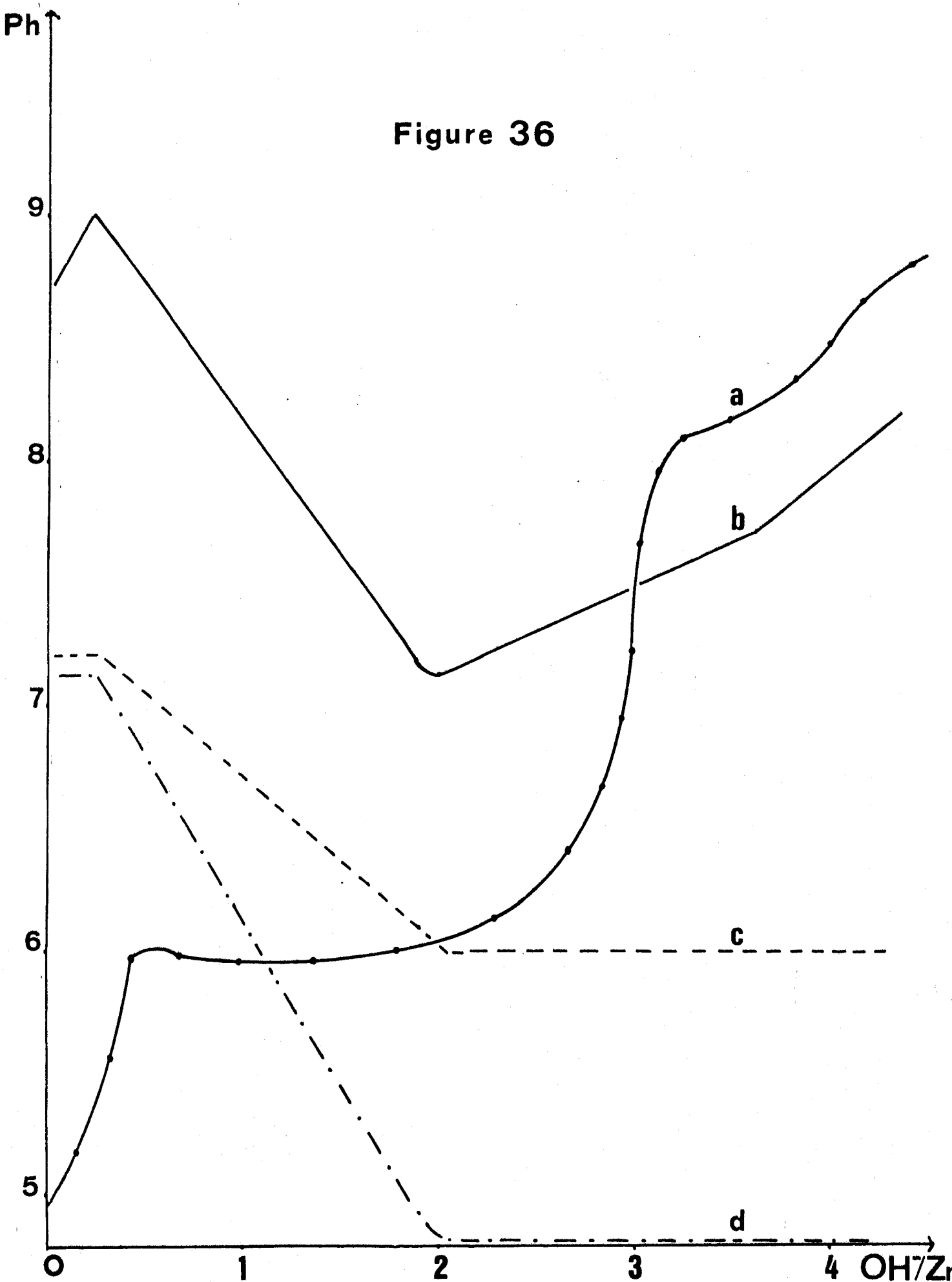
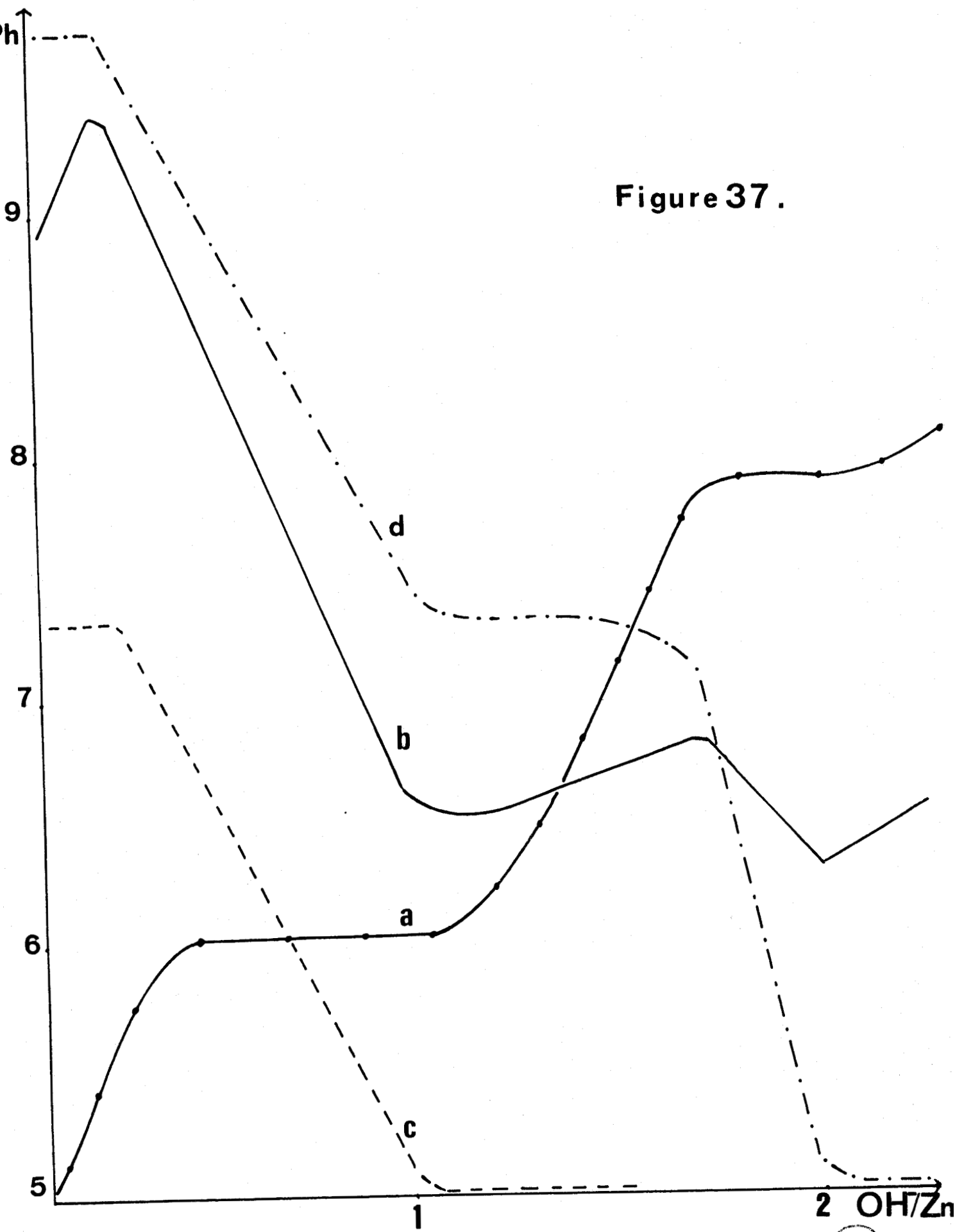
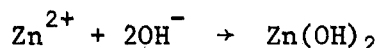


Figure 37.



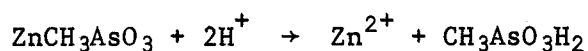


Ce dernier composé est mis en évidence par diffraction X et spectrophotométrie infra-rouge.

IV - ETUDE DU COMPOSE $\text{ZnCH}_3\text{AsO}_3$

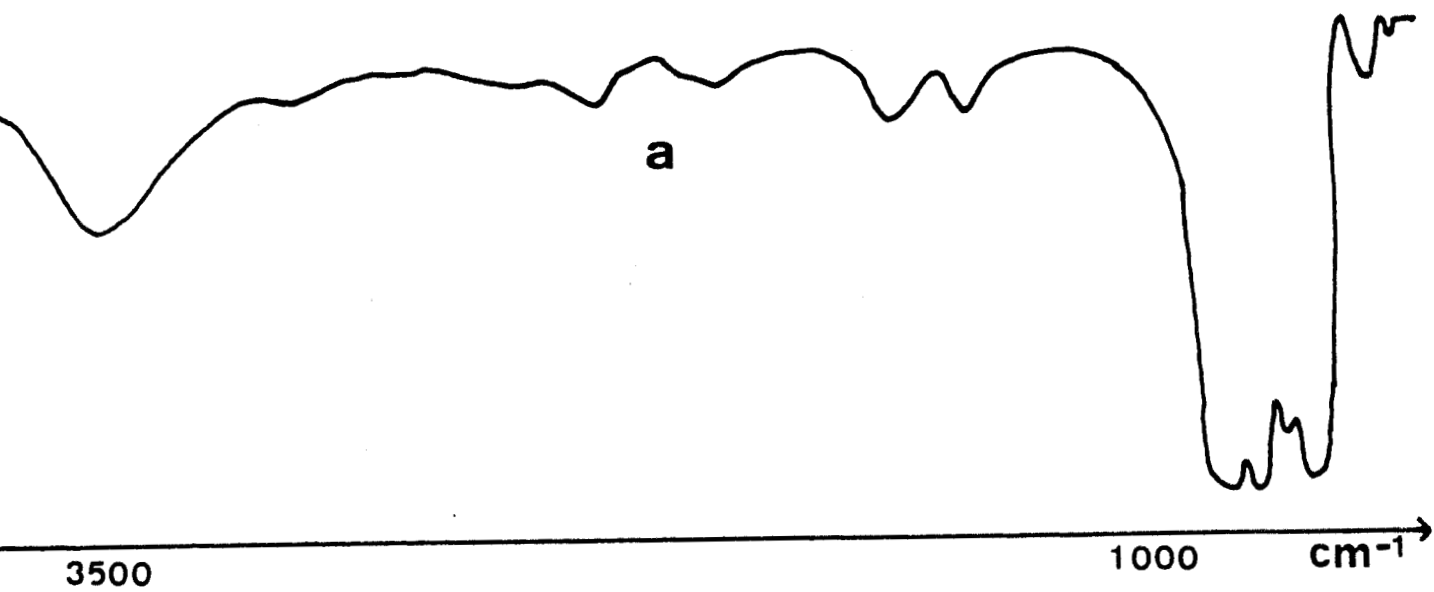
Préparé à pH = 6, en présence d'un excès de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, il cristallise et donne un cliché de rayons X caractéristique. Son spectre infra-rouge (Fig 38 a) révèle la présence de molécules d'eau et du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

Stable en milieu basique, l'addition d'acide le décompose, après agitation prolongée et libère les ions Zn^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$. Ces derniers en milieu acide donnent $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, l'équation suivante représente cette réaction:



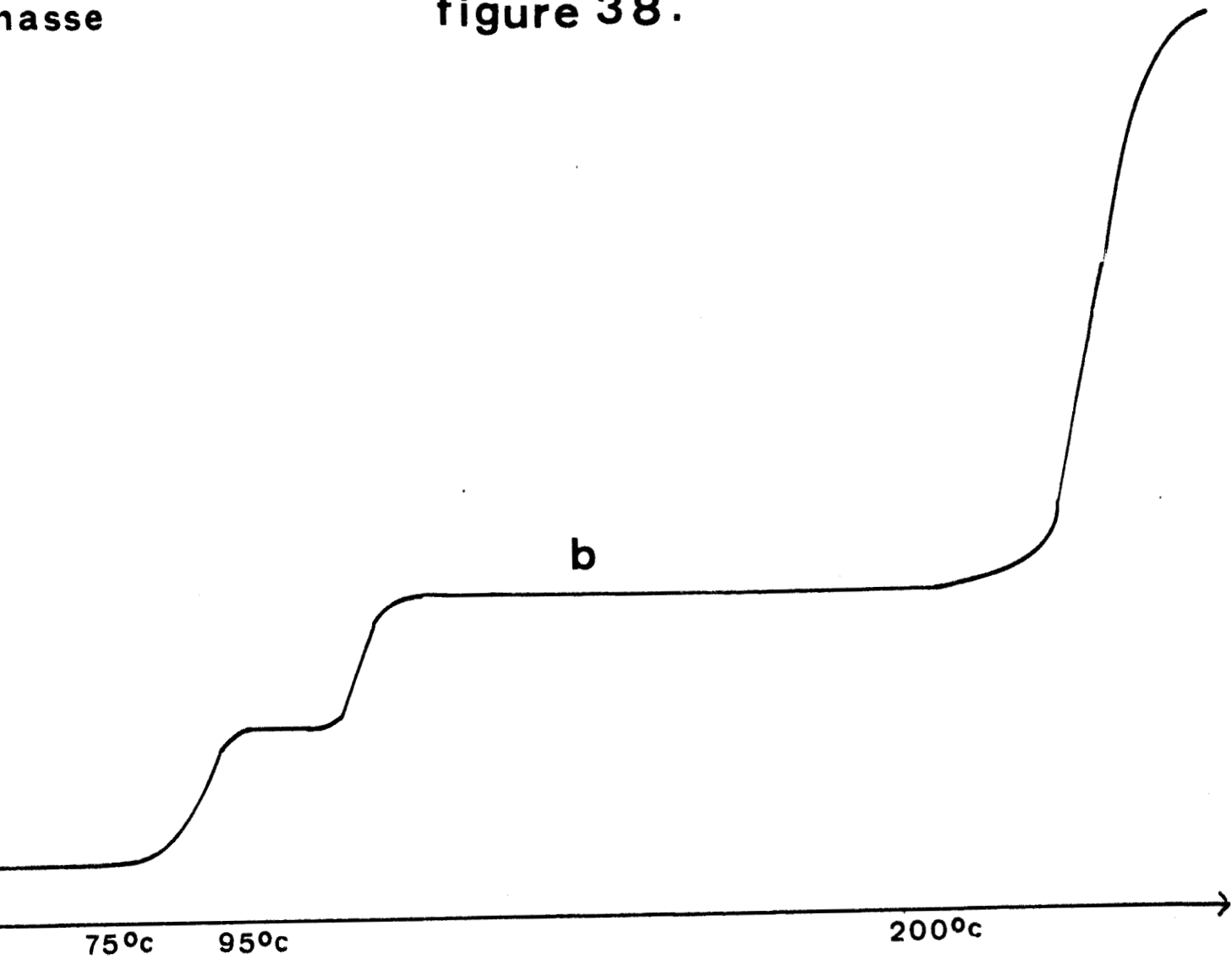
L'évolution thermique (Fig 38 b) montre sa stabilité jusqu'à 75°C, température à laquelle il perd une masse d'eau correspondant à 4 molécules. Cette perte s'effectue en deux étapes successives, la première entre 75 et 95°C, la seconde de 110 à 130°C. Aucune modification ne se manifeste entre 130 et 230°C: à cette température la molécule organique se décompose, le résidu contient As_2O_3 et ZnO , mis en évidence par diffraction X.

Les deux composés obtenus à 95°C et à 130°C à partir du composé tétrahydraté $\text{ZnCH}_3\text{AsO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cristallisent et donnent une série de raies caractéristiques par diffraction X. Il semble cependant qu'ils se réhydratent très facilement.



masse

figure 38.



CHAPITRE VI

INTERACTION ENTRE DES SOLUTIONS DE NITRATE DE CHROME (III)
ET D'ACIDE METHYLARSONIQUE OU DE METHYLARSONATE DE SODIUM

I - INTERACTION ENTRE LES SOLUTIONS DE $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ET DE $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

I.A - Addition de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ à une solution de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

A 100 ml d'une solution de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 2.10^{-3} M/l rendue acide par HNO_3 , il est ajouté, à intervalles réguliers, 0,20 ml d'une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ 4.10^{-2} M/l à la température de 25°C .

Le pH et la conductance (courbes a et b, fig 39) augmentent rapidement, dès les premières additions de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$, jusqu'à $\text{pH} = 2,80$. A partir de cette valeur, la teinte de la solution évolue: initialement bleue, elle vire au vert à $\text{As}/\text{Cr} = 1$. Pendant cette transformation, le pH demeure constant tandis que la conductance décroît. Pour des rapports compris entre 1,40 et 1,70 le pH est stable, la conductance diminue pendant l'apparition d'un précipité de teinte gris clair. Cette précipitation terminée, à $\text{As}/\text{Cr} = 3/2$, les courbes a et b augmentent linéairement.

La spectrophotométrie d'absorption permet le dosage des ions NO_3^- et Cr^{3+} à des longueurs d'onde respectivement égales à 303 nm et 625 nm. Au cours de la première réaction, il semble se former un composé soluble entre $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cr^{3+} , absorbant comme les ions Cr^{3+} à 625 nm mais avec un coefficient d'absorption plus élevé (c).

A la fin de la précipitation pour un rapport des réactifs égal à 1,70 le filtrat est incolore, ne contient plus de chrome et très peu d'arsenic; par la suite, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ajoutés apparaissent régulièrement en solution.

Pendant toute l'expérience la concentration des ions NO_3^- demeure constante.

L'analyse des produits précipités, séparés par centrifugation, montre la formation d'un seul composé contenant $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cr^{3+} dans les proportions 3/2.

I.B - Addition de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

Dès l'addition de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 4.10^{-2} M/l à une solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ 2.10^{-3} M/l, il se forme un précipité de couleur gris clair qui décante facilement.

La courbe a du pH (Fig 40) montre sa diminution lente et régulière jusqu'au rapport As/Cr = 2/3 où il s'abaisse brusquement, ensuite il devient sensiblement constant.

Il apparaît deux cassures sur la courbe de la conductance (b), la première pour Cr/As = 2/3 correspondant à la fin de la précipitation, la seconde pour Cr/As = 1 lorsque la solution est devenue de couleur verte et le précipité complètement dissous.

L'analyse chimique de l'arsenic (c) et du chrome (d) montre la disparition simultanée de ces éléments de la solution.

Puis, pour les valeurs de Cr/As comprises entre 2/3 et 1, $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ réapparaît en solution ainsi que tous les ions Cr^{3+} .

L'absorption de la solution (courbe e), nulle jusqu'au rapport Cr/As = 2/3, augmente rapidement jusqu'à Cr/As = 1, ensuite elle croît plus lentement et proportionnellement aux additions de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

Les dosages effectués sur les précipités formés indiquent l'existence d'un composé unique constitué d'arsenic et de chrome dans un rapport 3/2.

I.C - Méthode des variations continues

L'action de $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ sur les ions Cr^{3+} donne naissance selon toute vraisemblance à un composé de formule $|\text{Cr}_n(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_m|^{3n-2m}$ en milieu acide. La méthode des variations continues semble indiquée pour suivre cette formation. A la longueur d'onde 625 nm, les ions Cr^{3+} sont absorbants, le composé soluble précédent l'est aussi mais de façon plus importante.

Soit d l'absorption de ce composé, $\Sigma(\text{Cr}^{3+})$ celle des ions chrome en absence de combinaison.

La fonction $Y = d - \Sigma(\text{Cr}^{3+})$, différence entre la densité optique mesurée et celle des ions Cr^{3+} seuls, est proportionnelle à la concentration du composé formé.

La valeur maximale de cette concentration entraîne un maximum pour la fonction Y et réciproquement, la détermination sur la courbe d'absorption du maximum donne la concentration maximale de $|\text{Cr}_n(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_m|^{3n-2m}$.

Les solutions réalisées sont telles que la somme des concentrations de Cr^{3+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ est constante et égale à 2.10^{-3} M/l, soit:

Figure 39

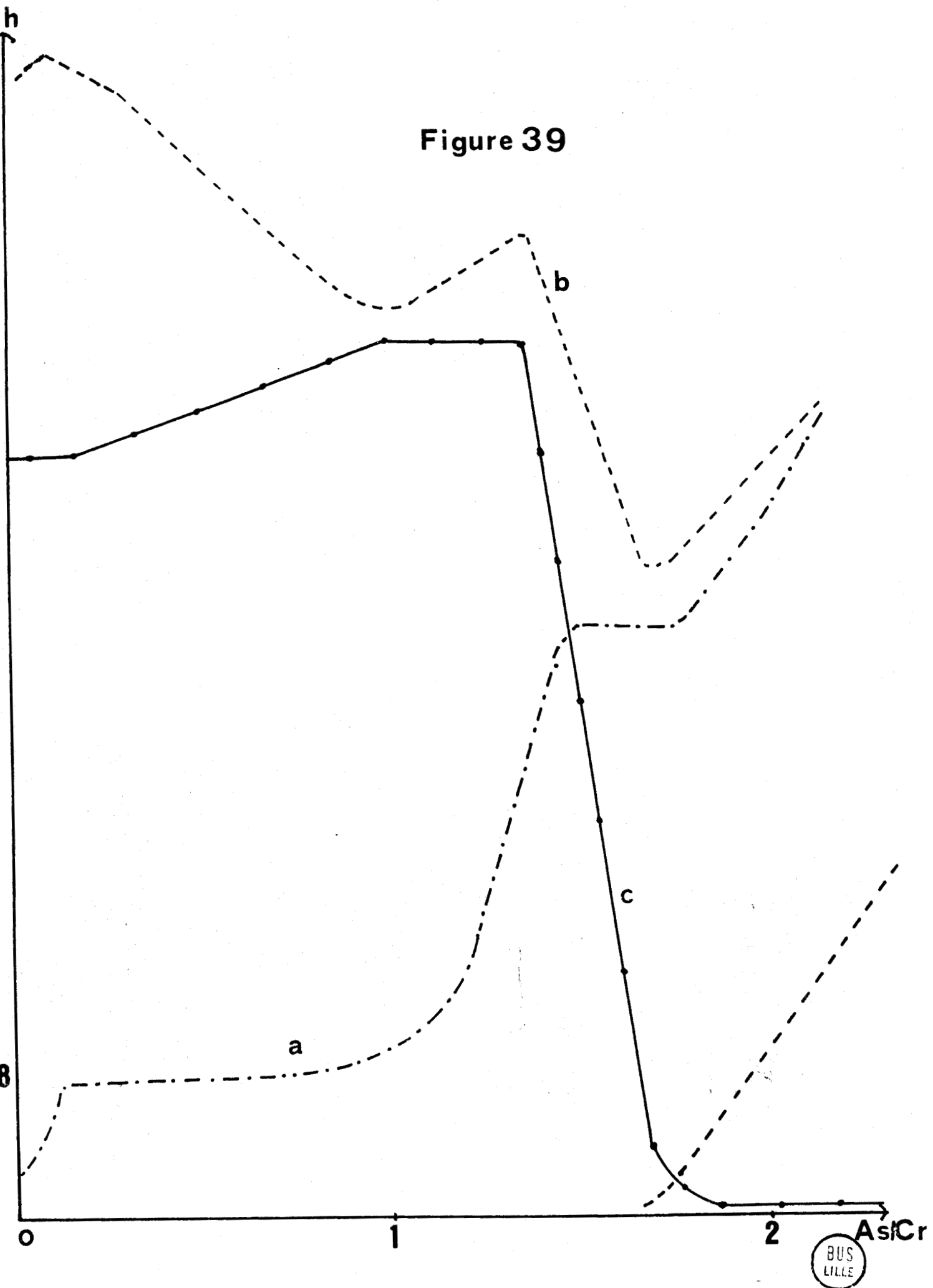
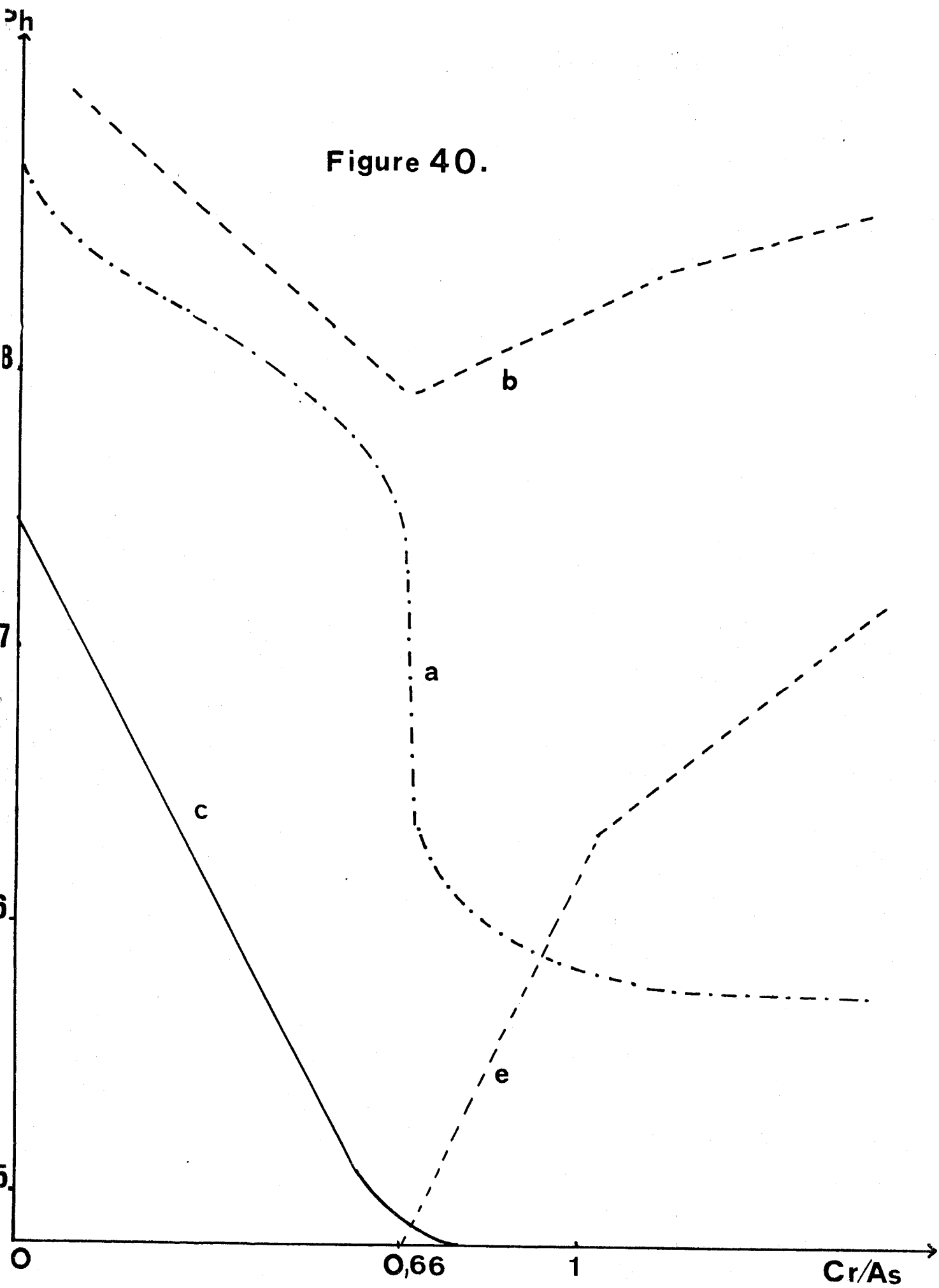
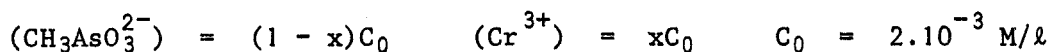


Figure 40.

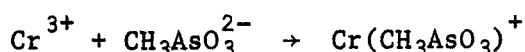




Sur la courbe $Y = f(x)$ (Fig 41), l'abscisse x pour laquelle la dérivé de la fonction Y par rapport à x est nulle permet la détermination des coefficients de la réaction; il est facile de montrer que $x_{\text{max.}} = \frac{n}{n + m}$. Expérimentalement ce point s'obtient par l'intersection des tangentes à la courbe aux points $x = 0$ et $x = 1$; on trouve $x_{\text{max.}} = 1/2$, c'est à dire $n = m = 1$, en considérant le composé comme mononucléaire.

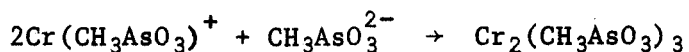
Interprétation des résultats

La méthode des variations continues permet de déterminer la formation d'un complexe entre Cr^{3+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ représentée par l'équation:

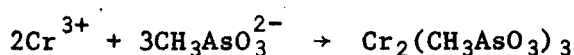


Cette réaction s'effectuant pour des rapports de réactifs As/Cr inférieurs à 1, est maximale pour cette valeur.

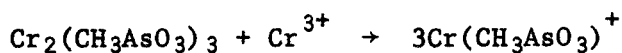
Lorsque le rapport As/Cr devient supérieur à 1, il se forme un composé insoluble contenant $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cr^{3+} dans les proportions 3/2 suivant:



Dans le cas de l'addition inverse, ce composé se forme directement:



$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3$ se dissout lors des additions supplémentaires de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ avec formation de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)^+$, cette dissolution se traduit par l'équation:



II - NEUTRALISATION PAR NaOH DE SOLUTIONS DE CH₃AsO₃H₂ ET DE Cr(NO₃)₃

CH₃AsO₃H₂ étant un diacide trop faible pour avoir une solution de pH peu élevé, il est nécessaire d'ajouter HNO₃ pour amener le pH à 2. Les mesures préliminaires et les résultats précédents permettent de classer les courbes physico-chimiques suivant les valeurs du rapport des réactifs.

II.A - Rapport As/Cr inférieur à 1

Les courbes de la figure 42 représentent les variations du pH (a) et de la conductance (b) lors de la neutralisation par NaOH 0,2 M/l d'une solution de CH₃AsO₃H₂ et de Cr(NO₃)₃ de rapport 0,60, en fonction de OH⁻/Cr³⁺.

Les premières additions de soude augmentent la conductance et le pH; lorsque ce dernier atteint la valeur 2,80, la solution initialement bleue devient de couleur verte, le pH se stabilise et la conductance décroît jusqu'à OH⁻/Cr³⁺ = 1,20. Entre cette valeur et 1,40, les ions OH⁻ ajoutés élèvent le pH à 7,20 où il demeure de nouveau constant pendant la formation d'un précipité de couleur vert clair. Cette précipitation se poursuit jusqu'à OH⁻/Cr³⁺ = 2; à ce moment, les additions supplémentaires de soude augmentent régulièrement le pH et la conductance.

Les mesures spectrophotométriques permettent de doser les ions Cr³⁺ et Cr(CH₃AsO₃)⁺. La courbe c montre que l'absorption de la solution, d'abord constante, augmente entre OH⁻/Cr³⁺ = 0,20 et 1,20. Elle se stabilise de 1,20 à 1,40, diminue pour les valeurs de ce rapport comprises entre 1,40 et 2, et enfin demeure fixe à cette dernière valeur.

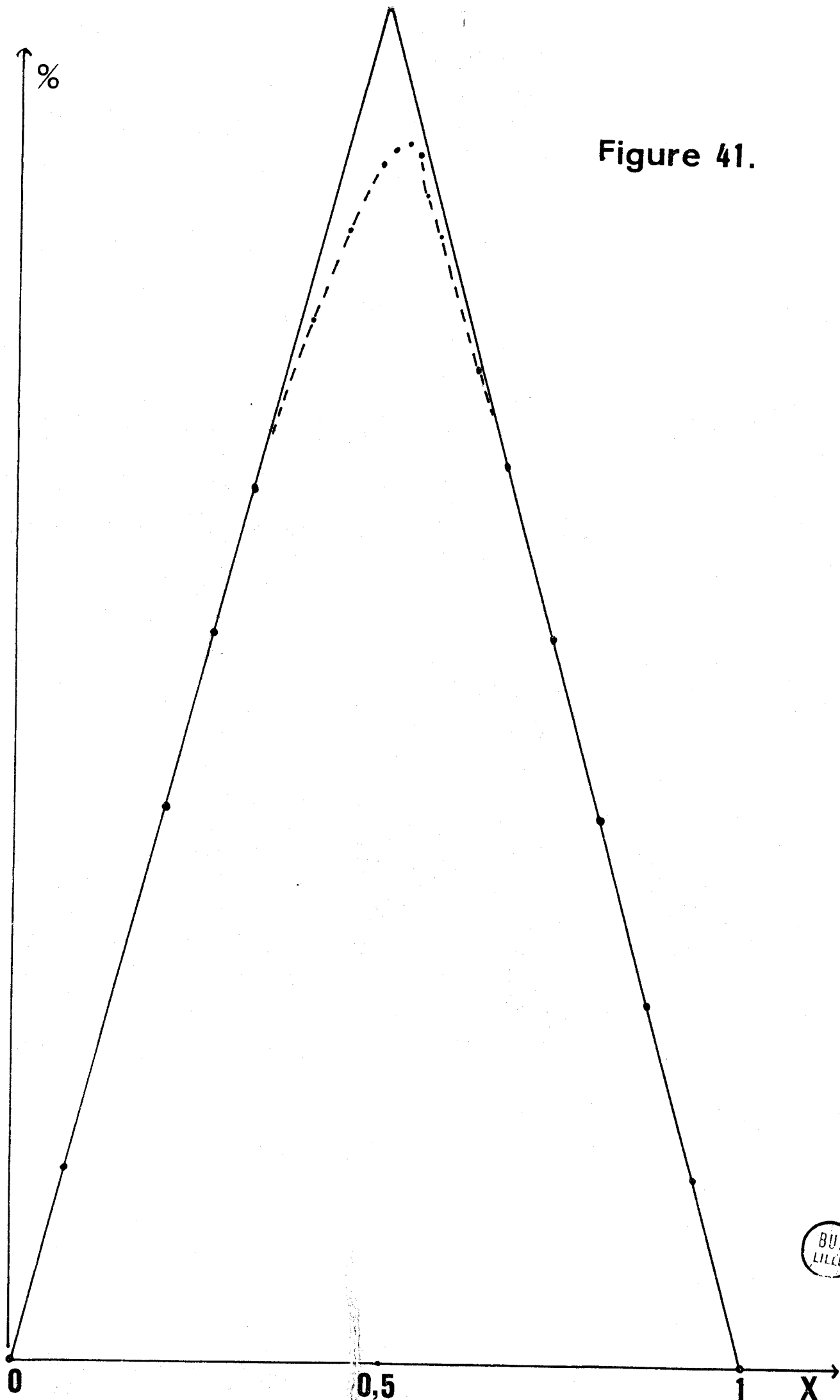
La concentration de l'arsenic en solution est nulle (courbe d) pour OH⁻/Cr³⁺ supérieur à 2.

Le dosage des phases précipitées met en évidence un composé unique contenant les ions CH₃AsO₃²⁻ et Cr³⁺ dans le rapport 1/1, ainsi que des ions OH⁻ mis en évidence par spectrophotométrie infra-rouge.

II.B - Rapport As/Cr supérieur à 1,5

L'évolution du pH (a) et de la conductance (b) sont reproduites sur la figure 43 au cours de l'addition de soude à une solution contenant CH₃AsO₃H₂ et Cr(NO₃)₃ dans un rapport molaire égal à 2. Au début, la conductance et le

Figure 41.



BUS
LILLE

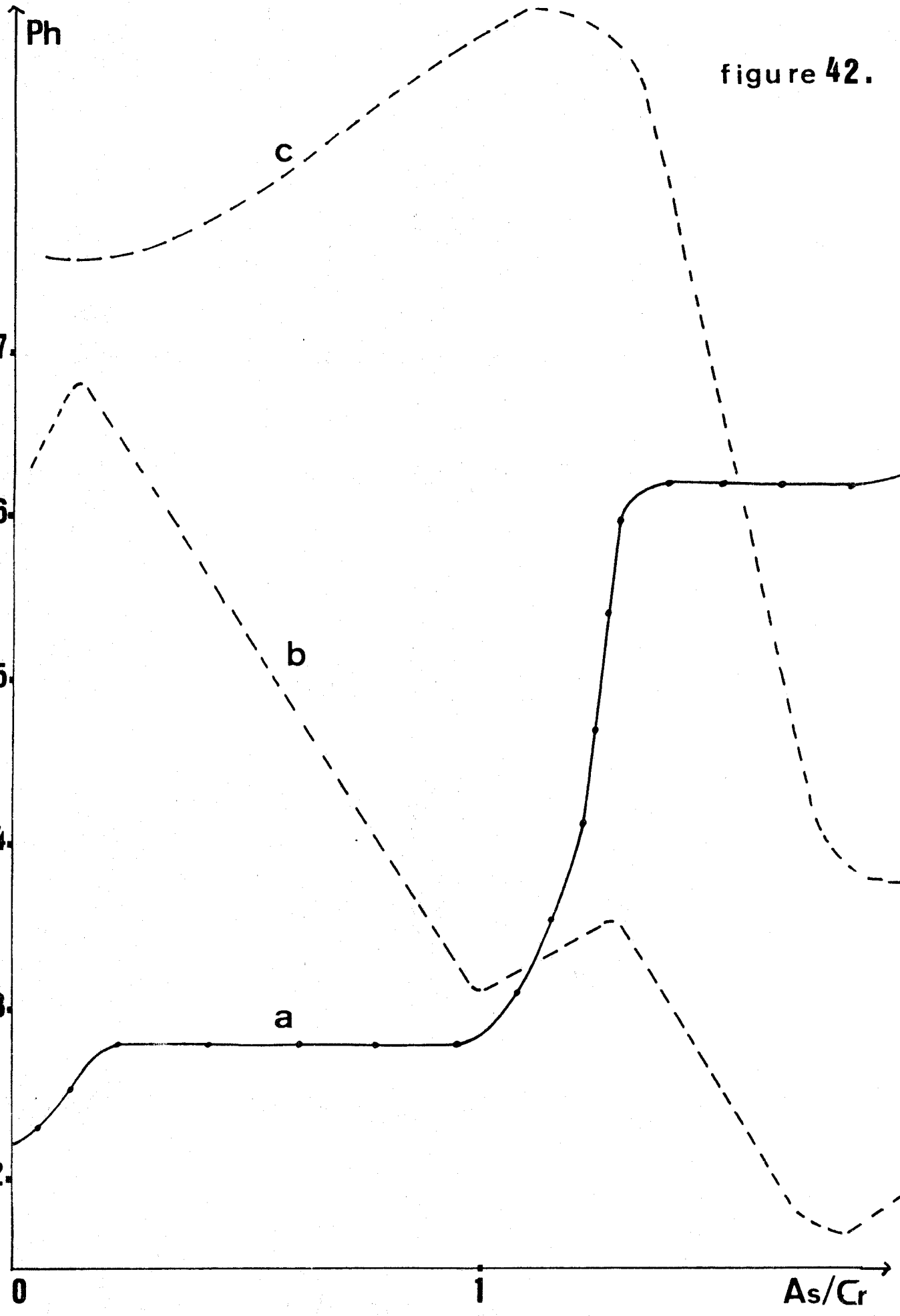
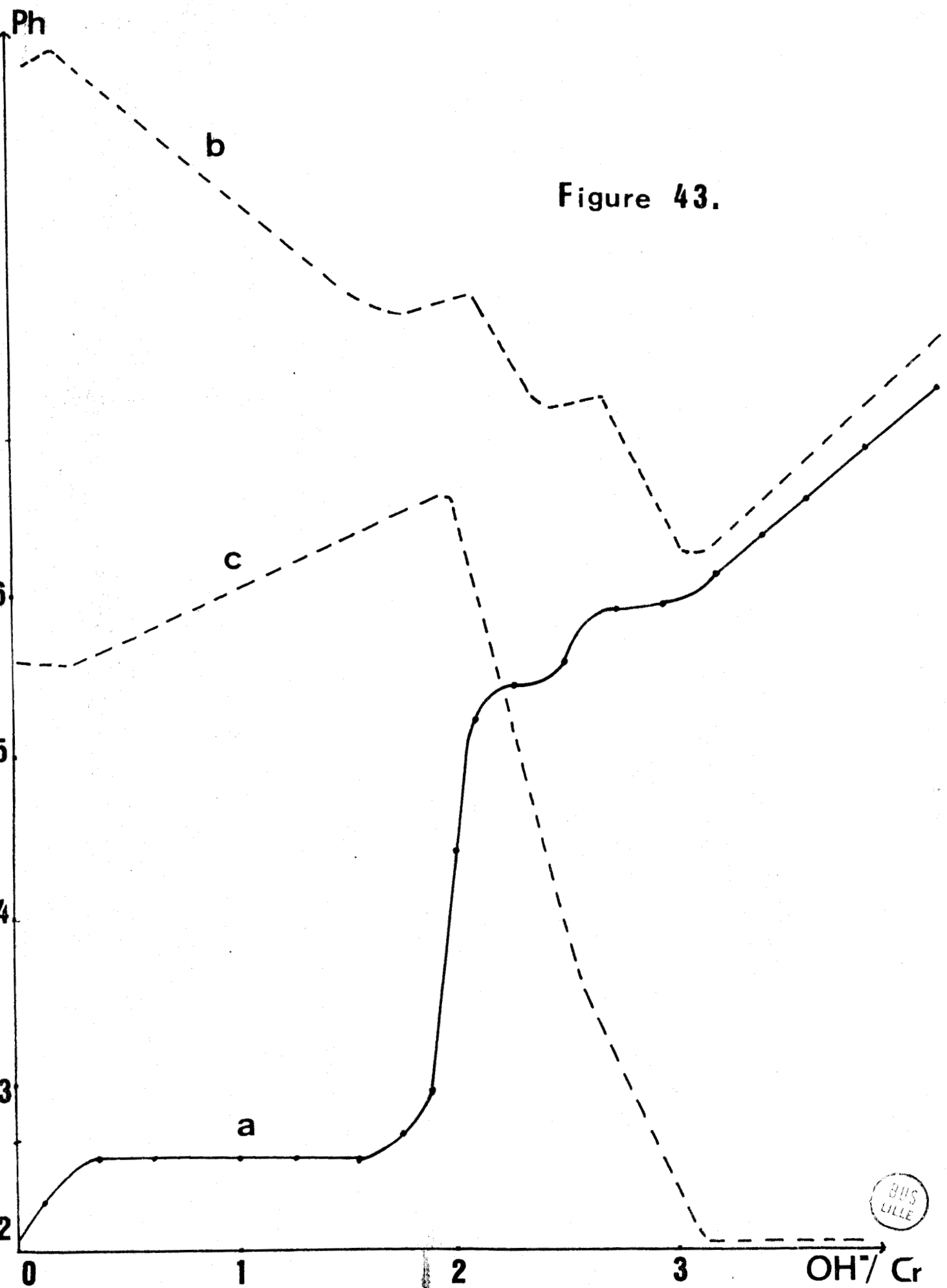


figure 42.



BUS
LILLE

pH s'élèvent. La solution, initialement de couleur bleue devient verte à partir de pH = 2,80 et durant cette évolution le pH demeure constant, la conductance décroît rapidement jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+} = 2$. A ce moment, le pH et la conductance augmentent de nouveau.

Pendant la précipitation qui s'effectue entre $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+} = 2,20$ et $2,40$, le pH est constant et la conductance décroissante. La brusque élévation du pH et la cassure sur la courbe de la conductance caractérisent la fin de la précipitation.

L'absorption de la solution (Fig c), constante jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+} = 0,20$, augmente pendant le changement de couleur de la solution, jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+} = 2$ où elle devient maximale. Pour les valeurs de ce rapport comprises entre $2,20$ et $2,40$, elle décroît très rapidement et s'annule. A ce moment le filtrat ne contient plus d'ions Cr^{3+} , la concentration de l'arsenic égale au quart de sa valeur initiale, conserve cette valeur jusqu'à la fin des additions de NaOH.

Un seul composé constitue la phase précipitée défini par le rapport $\text{As}/\text{Cr} = 3/2$.

II.C - Rapport As/Cr compris entre 1 et 1,50

Pour As/Cr compris entre 1 et 1,50, les équilibres s'établissent plus lentement et nécessitent l'élévation de la température de réaction. La figure 44 reproduit les courbes a et b du pH et de la conductance en fonction du rapport $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ pour un rapport de réactifs égal à 1,20 et à la température de 60°C . La courbe a présente trois paliers distincts:

- le premier à pH = 2,80 pendant l'évolution de la solution qui de couleur bleue devient verte.
- le second à pH = 6,50, il débute pour $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+} = 2,20$ et se poursuit jusqu'à 2,40; il correspond à la formation d'un précipité de couleur gris clair.
- le dernier à 7,20 marqué par la précipitation d'un produit de teinte vert clair; le rapport $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ varie de 2,50 à 2,70.

La courbe de la conductance est constituée de sept branches limitées par six cassures correspondantes au début et à la fin de chaque réaction.

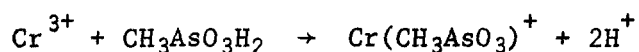
L'absorption (courbe c) est croissante jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+} = 2$, excepté pendant les premières additions de soude où elle demeure fixe, puis elle diminue et devient nulle pour $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+} = 2,70$. La concentration de l'arsenic en solution

demeure nulle pour toutes les valeurs du rapport $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ supérieures à 2,70.

L'analyse chimique des précipités formés met en évidence deux composés contenant les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cr^{3+} , le premier dans le rapport 3/2, le second dans les proportions 1/1.

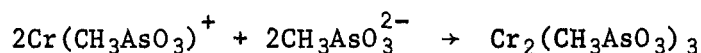
Interprétation

En milieu acide, à partir de $\text{pH} = 2,80$ et quel que soit le rapport des réactifs en présence, il se forme entre $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ et Cr^{3+} un complexe soluble $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)^+$ suivant l'équation:



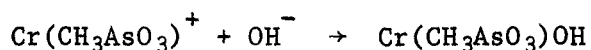
jusqu'à consommation totale d'une des espèces en solution. Les ions H^+ libérés sont neutralisés par la soude ajoutée, le pH reste constant.

A $\text{pH} = 6,50$, la précipitation correspond à la formation du composé défini par le rapport $\text{As}/\text{Cr} = 3/2$ schématisée par:



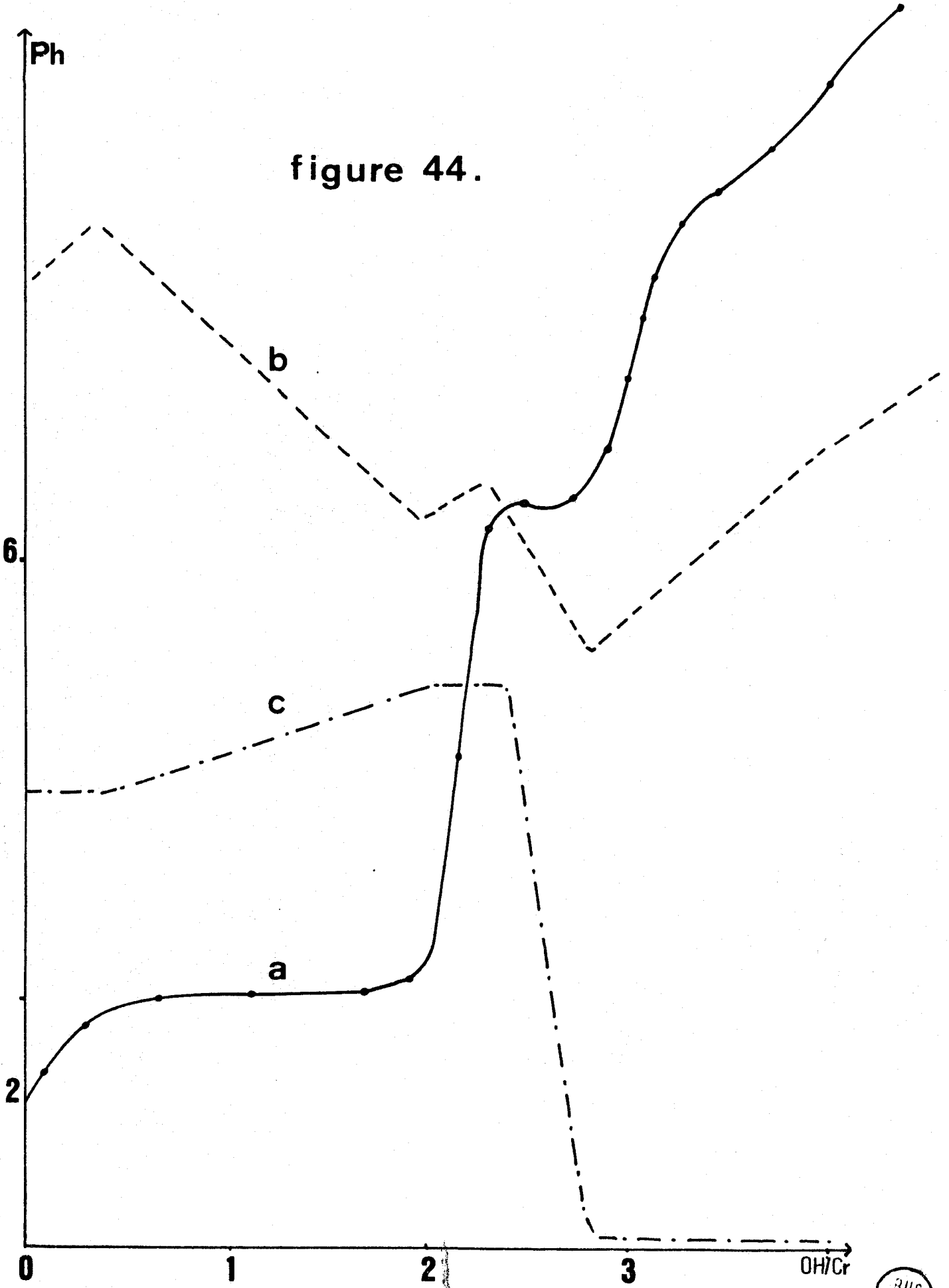
possible seulement lorsque le rapport As/Cr est supérieur à 1, donc en milieu excédentaire en ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

La dernière précipitation à $\text{pH} = 7,20$ conduit à la formation de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)\text{OH}$ représentée par l'équation:



En résumé, l'interaction entre les ions Cr^{3+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ conduit à la formation de trois composés, le premier soluble $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)^+$, les autres insolubles $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)\text{OH}$ et $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3$. Ils sont obtenus dans des conditions déterminées, soit de pH, soit de rapport des réactifs.

figure 44.

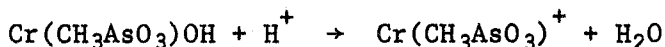


III - ETUDE DES COMPOSES FORMES

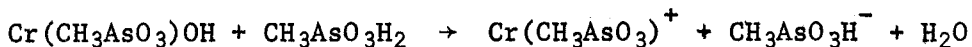
III.A - Composé Cr(CH₃AsO₃)OH

Préparé à pH = 7,20 en présence d'un excès d'ions Cr³⁺, ce composé vert clair, amorphe à la diffraction X, donne un spectre infra-rouge très complexe (Fig 45 a) qui permet cependant de caractériser la présence du groupement OH⁻ (autour de 3500 cm⁻¹) et de CH₃AsO₃²⁻ (entre 1000 et 600 cm⁻¹).

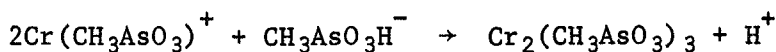
Ce composé est détruit par l'addition d'acide après agitation prolongée des solutions, suivant l'équilibre:



De la même façon l'addition d'acide méthylarsonique à ce produit le transforme suivant:



et



En réalité, ces deux équilibres sont immédiatement réalisés et il se forme Cr₂(CH₃AsO₃)₃.

L'évolution thermique de Cr(CH₃AsO₃)OH montre deux pertes importantes (Fig 45 b):

- la première entre 85 et 110°C due au départ de 6 molécules d'eau, mis en évidence par spectrophotométrie infra-rouge

- la seconde de 230 à 270°C, très brutale, correspondant à la décomposition de la molécule organique, suivie de la formation de As₂O₃ et Cr₂O₃ caractérisés par diffraction X.

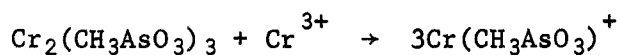
Le sel anhydre obtenu par déshydratation à 120°C du composé hexahydraté Cr(CH₃AsO₃)OH, 6H₂O est aussi amorphe à la diffraction X.

III.B - Composé Cr₂(CH₃AsO₃)₃

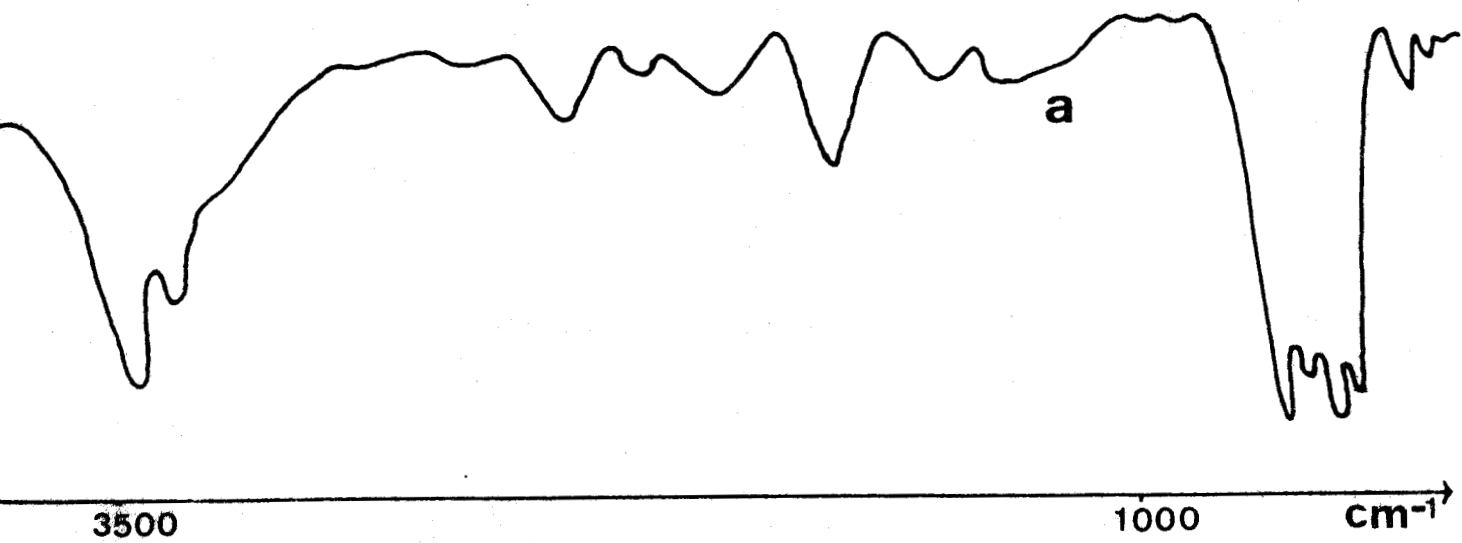
Obtenu à pH = 6,50, en présence d'un excès d'ions CH₃AsO₃²⁻, ce composé

amorphe à la diffraction X, présente un spectre infra-rouge (Fig 46 a) caractérisé par la bande d'absorption du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

L'addition d'une solution de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ rendue acide par HNO_3 au composé $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3$ le dissout avec formation du complexe soluble: $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)^+$ suivant la réaction:

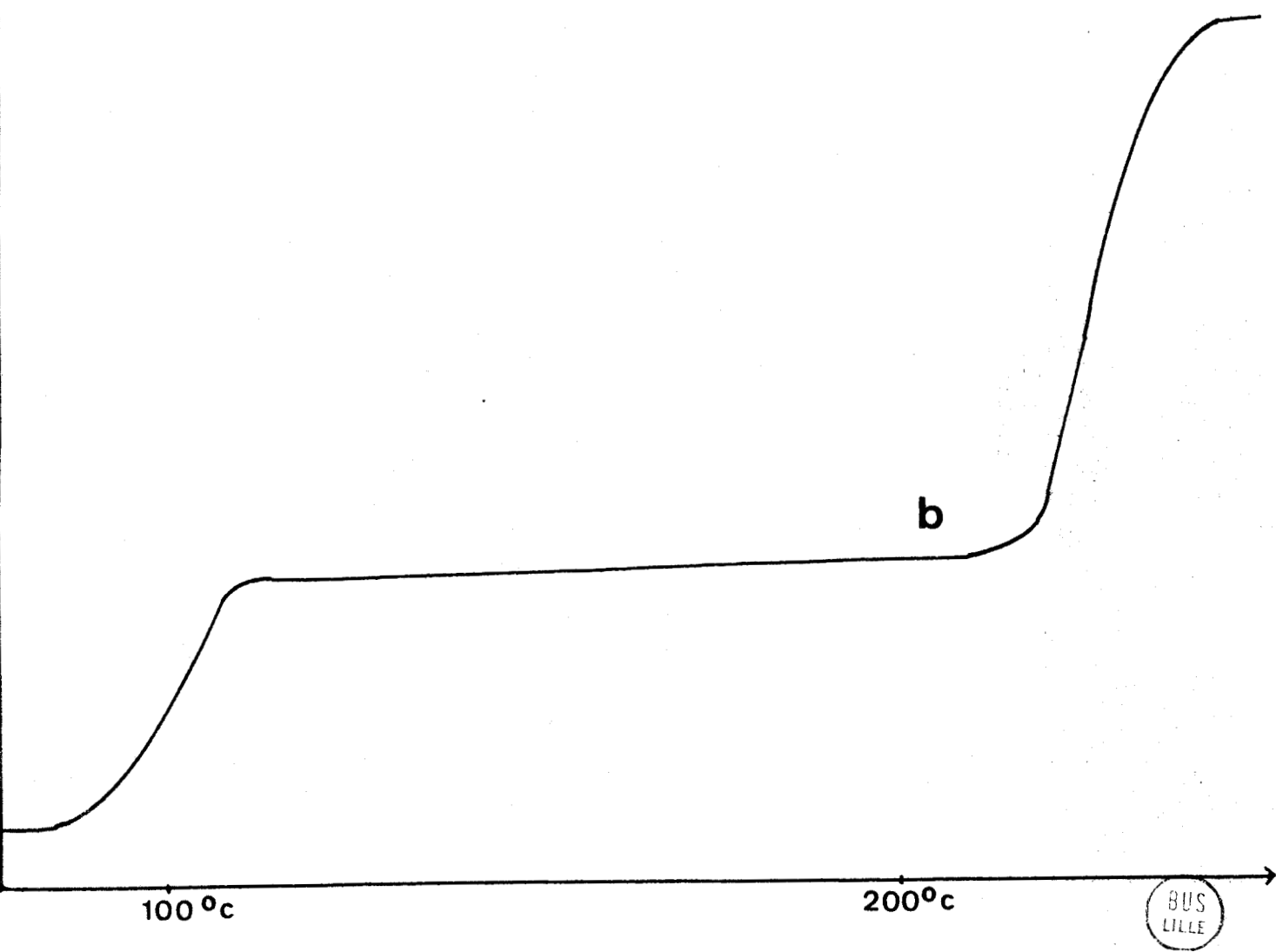


Le thermogramme de ce composé indique qu'il est stable jusqu'à 90°C , température à laquelle il perd une masse d'eau correspondant à trois molécules. Sa masse est invariante de 110 à 230°C . La destruction du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ s'effectue entre cette dernière température et 270°C ; elle s'accompagne de la formation de As_2O_3 et Cr_2O_3 (Fig 46 b).



asse

Figure 45



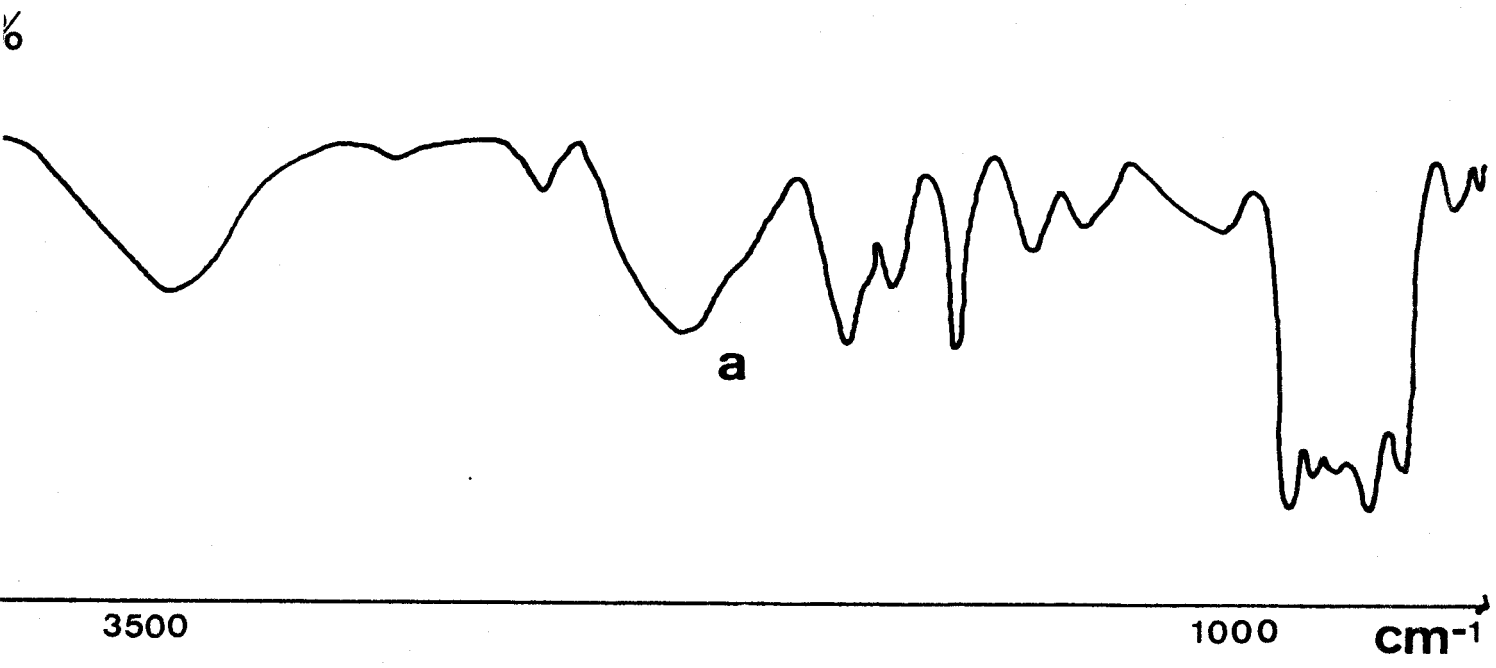
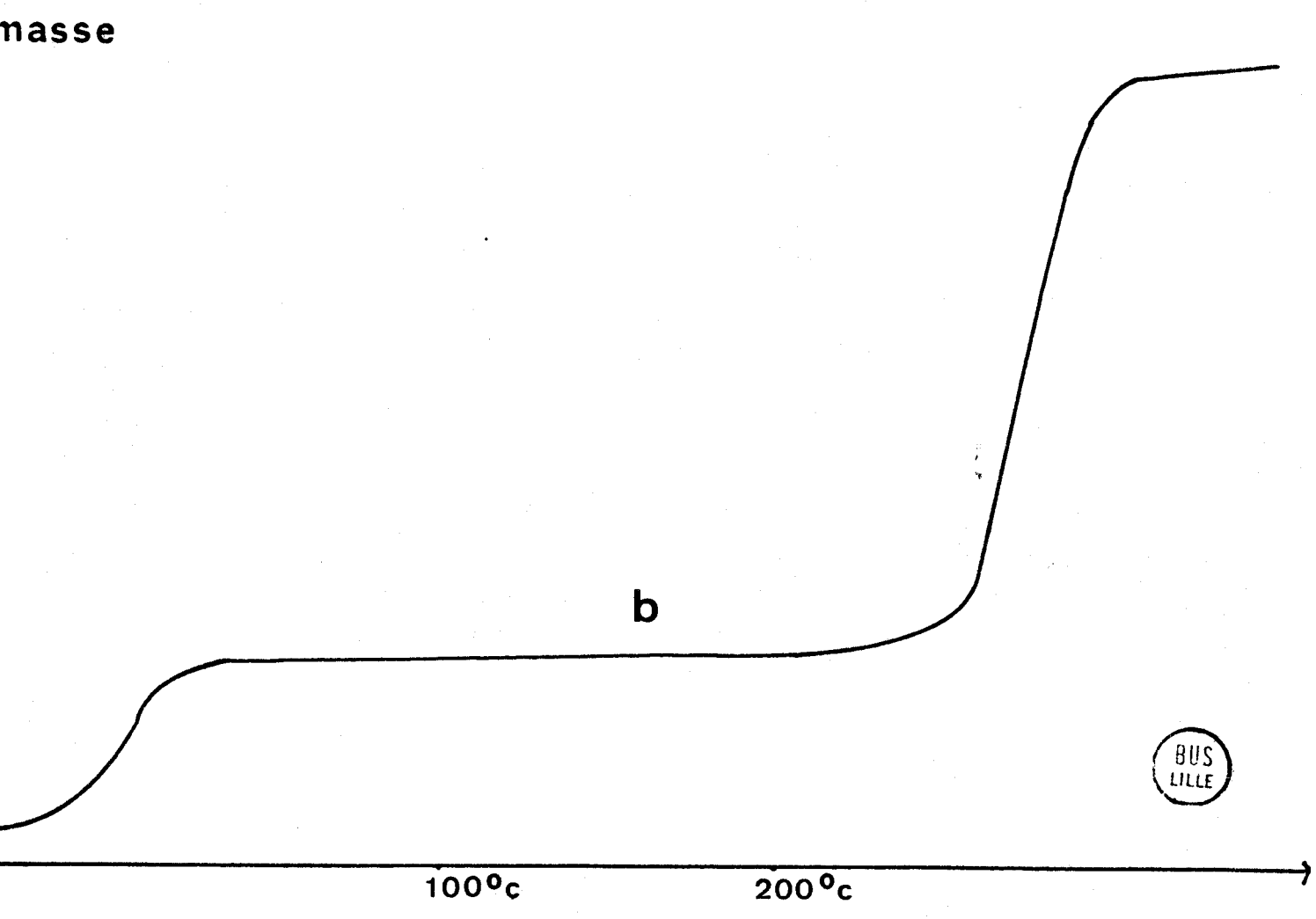


figure 46.



RESUME ET CONCLUSIONS

L'acide méthylarsonique de formule $\text{CH}_3 - \text{As} \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \rightarrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ possède deux

acidités dont les constantes thermodynamiques, déterminées par potentiométrie sont respectivement :

$$K_1 = 10^{-4,46} \quad \text{et} \quad K_2 = 10^{-8,30}$$

L'interaction de cet acide ou de son sel disodique avec des solutions de nitrate métallique conduit à la formation de plusieurs composés, en général insolubles.

La lenteur des réactions à la température ordinaire nécessite une agitation prolongée ou l'élévation de la température des solutions.

Selon les résultats obtenus, les réactions se classent en quatre groupes:

- Le cuivre: l'action de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ou de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2$ sur les ions cuivriques forme deux composés insolubles $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ et $\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$. L'addition de soude à différents mélanges $\text{Cu}^{2+} - \text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ précipite un troisième composé $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3(\text{OH})_2$ dans lequel les ions OH^- remplacent les ions NO_3^- .

La nature des composés obtenus dépend étroitement du pH de la solution ainsi que des rapports initiaux des réactifs en présence.

- Cobalt, Nickel: les ions Ni^{2+} et Co^{2+} se comportent de façon identique, un seul composé se forme en milieu basique et indépendamment de l'ordre d'addition des réactifs. Il contient les ions Ni^{2+} ou Co^{2+} et $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ en proportions égales: $\text{NiCH}_3\text{AsO}_3$ et $\text{CoCH}_3\text{AsO}_3$.

- Plomb, Cadmium, Zinc: les interactions entre les cations Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} et le groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$, contrairement aux études précédentes, sont rapides, même à la température de 25°C. De plus, ces cations étant facilement réductibles, l'évolution des réactions est suivie en continu par ampérométrie.

En milieu faiblement basique, ils précipitent pour donner: $\text{PbCH}_3\text{AsO}_3$, $\text{CdCH}_3\text{AsO}_3$ et $\text{ZnCH}_3\text{AsO}_3$.

L'addition de soude à des mélanges Cd^{2+} , Pb^{2+} ou Zn^{2+} - $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ne forme aucun autre composé.

- Chrome: l'action de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ sur le nitrate de chrome (III) conduit à la formation d'un composé soluble, absorbant à 625 nm. La spectrophotométrie permet de suivre cette formation et la détermination par la méthode de Job de la formule: $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)]^+$.

Lorsque le pH devient supérieur à 6,50, un composé précipite de formule $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3$. L'addition de soude à des mélanges Cr^{3+} - $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ provoque la formation d'un troisième produit: $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)(\text{OH})$ résultant du remplacement dans $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3$ du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ par 2OH^- .

Les composés solides formés, stables en milieu basique, sont détruits par attaque acide. Le tableau suivant résume les conditions de préparation et le pH de dissolution de chaque corps.

Cations	Formule du composé	Rapport initial des composants	pH de précipitation	pH de dissolution
Cu ²⁺	CuCH ₃ AsO ₃	As/Cu > 1,20	6,00	4,65
	Cu ₄ (CH ₃ AsO ₃) ₂ (NO ₃) ₂	As/Cu < 1	7,50	5,20
	Cu ₄ (CH ₃ AsO ₃) ₂ (OH) ₂	As/Cu < 0,80	8,00	évolution
Ni ²⁺	NiCH ₃ AsO ₃	ind.	7,50	7,10
Co ²⁺	CoCH ₃ AsO ₃	ind.	7,40	7,10
Cd ²⁺	CdCH ₃ AsO ₃	ind.	5,25	4,40
Pb ²⁺	PbCH ₃ AsO ₃	ind.	6,20	4,30
Zn ²⁺	ZnCH ₃ AsO ₃	ind.	6,00	4,70
Cr ³⁺	Cr ₂ (CH ₃ AsO ₃) ₂	As/Cr > 1	6,50	6,50
	Cr(CH ₃ AsO ₃)OH	As/Cr < 1	7,20	7,0

Etude des composés solides

Réalisés, soit en présence d'oxygène, soit en atmosphère inerte, les thermogrammes montrent la stabilité des composés pour des températures n'excédant pas 80 - 90°C. La déshydratation à ces températures conduit directement aux composés anhydres, stables jusqu'à 230°C. La molécule organique CH₃AsO₃Me se décompose de 230 à 270°C. Le résidu contient de l'anhydride arsénieux et un oxyde métallique. As₂O₃ s'oxyde en présence d'oxygène à 320°C et donne As₂O₅.

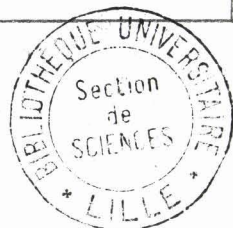
Comme l'acide méthylarsonique, plusieurs dérivés métalliques hydratés et anhydres cristallisent et donnent un diagramme de diffraction X.

Les bandes d'absorption des spectres infra-rouge des composés étudiés

révèlent la présence du groupement $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (de 1000 à 600 cm^{-1}) de classe de symétrie C_{3v} , et de molécules d'eau (autour de 3500 cm^{-1}). Cette dernière bande disparaît sur le spectre des dérivés anhydres. Cette méthode met en évidence la présence de groupements tels que OH^- et NO_3^- dans certains composés formés.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus par les études précédentes.

Composés	Diffraction X	bandes d'absorption			Temp. deshydratation	nombre moles d'eau	Résidu à 270°C
		$\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ 1000 - 600 cm^{-1}	H_2O 1500 cm^{-1}	Autre			
$\text{CuCH}_3\text{AsO}_3$	spectre	+	+	-	85°C	3	$\text{CuO} + \text{As}_2\text{O}_3$
$\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2(\text{NO}_3)_2$	spectre	+	+	NO_3^-	65°C	6	$\text{CuO} + \text{As}_2\text{O}_3$
$\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2(\text{OH})_2$	amorphe	+	+	OH^-	105°C	5-6	$\text{CuO} + \text{As}_2\text{O}_3$
$\text{NiCH}_3\text{AsO}_3$	amorphe	+	+	-	85°C	4	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$
$\text{CoCH}_3\text{AsO}_3$	amorphe	+	+	-	65°C	3	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$
$\text{CdCH}_3\text{AsO}_3$	spectre	+	+	-	90°C	4	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{CdO}$
$\text{PbCH}_3\text{AsO}_3$	spectre	+	+	-	80°C	3	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$
$\text{ZnCH}_3\text{AsO}_3$	spectre	+	+	-	75°C	4	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$
$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3$	amorphe	+	+	-	90°C	3	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)\text{OH}$	amorphe	+	+	OH^-	85°C	6	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$



BIBLIOGRAPHIE

1. THIOLLAIS; Bull. Soc. Chim. 3, 1936, p.70
2. PIETSCH; Mikrochim. Acta, 1958, p.220
3. BAUMGARTEL; Z. Anorg. U. Allgem. Chem. 307, 1960, p.255
4. KYRS, PISTEK et SELUCKY; Coll. Czech. Chem. Com. 32 (2), 1967, p.747
5. NEWBERRY; J. Chem. Soc. 127, 1929, p.1751
6. BALLARD; Pharm. J. 157, 1946, p.53
7. VERMA, BHUCHAR et DASS; Z. Anal. Chem. 149, 1956, p.401
8. MEYER; Ber. 16, 1883, p.1440
9. JOHNSON et GIBSON; J. Chem. Soc. 1931, p.2521
10. QUICK et ADAMS; J. Am. Chem. Soc. 44, 1922, p.807
11. GILTA; Bull. Sci. Acad. Roy. Belge 39, 1930, p.551
12. BAUD; C.R. 139, 1904, p.411
13. SKAGIDULLIN; Indian J. Phys. 22, 1948, p.64
14. BACKER et BOLT; Rec. des Trav. Chim. 1935, p.187
15. CHERNOKAL'SKII et AMAYUROVA; Zhur. Obschei. Khimii 9 (36), 1966, p.1677
16. PELIGOT; C.R.Acad. Sci. 53, 1861, p.209