

N° d'ordre: 87

50376
1973
92

50376

1973

92

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

par

Madame Naseem SAEED

Maître ès Sciences



PROPRIETES ACIDES ET COMPLEXANTES DE L'ACIDE VIOLURIQUE

Soutenue le 25 Juin 1973, devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT Président

P. DEVRAINNE
J. NICOLE Examineurs

M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I. U. T. Lille
M.	PANET Marius	I. E. E. A.
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie.

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie

M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BOSQ Denis	Mathématiques
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	I. E. E. A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COULON Jean	I. E. E. A.
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEPREZ Gilbert	Physique (I. U. T.)
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I. U. T.)
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I. E. E. A.
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I. U. T.)
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FONTAINE Jacques-Marie	I. U. T. Lille
M.	FOURNET Bernard	I. U. T.
M.	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie (E. N. S. C. L.)
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	LOUCHET Pierre	C. U. E. E. P.
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique (I. U. T.)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	I. E. E. A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	NICOLE Jacques	Chimie (E. N. S. C. L.)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques

M.	PECQUE Marcel	Chimie
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
M.	SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT
Professeur à l'Université de Lille I
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

A MES PARENTS

A MON MARI

TEMOIGNAGE D'AFFECTION

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Analytique du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L. que dirige Monsieur le Professeur TRIDOT.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans ses laboratoires et de nous avoir sans cesse aidé par ses conseils et ses encouragements. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur DEVRAINNE nous a fait l'honneur de participer à notre Jury et a bien voulu examiner notre travail. Nous lui présentons nos remerciements et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur NICOLE de nous avoir aidé dans la réalisation de ce travail. Nous lui présentons nos remerciements et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

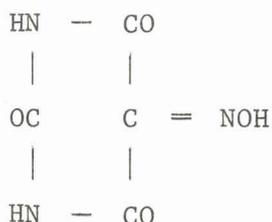
Nous remercions le Gouvernement Français de nous avoir attribué une bourse pour effectuer ces recherches.

Madame LEMAN, Monsieur GASPARD et Monsieur BENOIT ont effectué l'impression de ce mémoire avec une réelle diligence et beaucoup de minutie, nous tenons à les remercier.

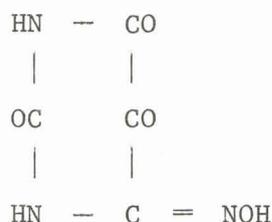
Nous remercions Madame CAZE de nous avoir apporté une aide matérielle pour la préparation de ce mémoire.

Tous nos camarades de laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

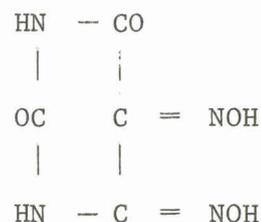
Nous pouvons rattacher à l'alloxantine trois oximes: l'acide violurique (I), l'acide isoviolurique (II) et la dioxime (III) et pourtant seul l'acide violurique a été préparé directement à partir de l'alloxanne.



(I)



(II)



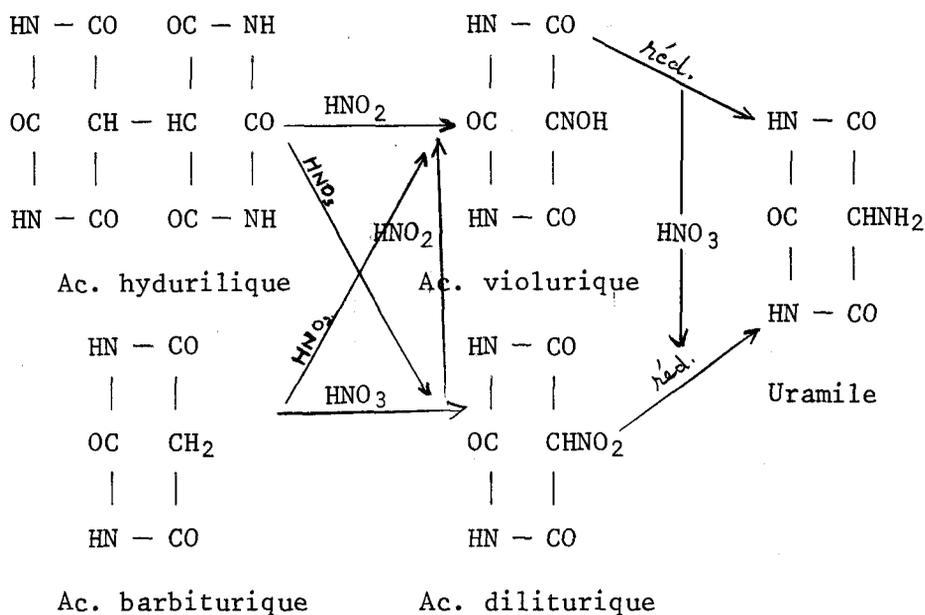
(III)

L'acide violurique a été obtenu pour la première fois par BAEYER (1) qui, en même temps, a déterminé ses relations avec plusieurs composés du même groupe comme le montre le schéma ci après.

Il s'obtient, dans la pratique, soit à partir de l'acide barbiturique ou de l'acide hydurilique par action de l'acide nitreux ou des nitrites (1, 2) soit à partir de l'alloxanne ou de l'alloxantine par réaction avec l'hydroxylamine (3, 4, 5).

Peu soluble dans l'eau à la température ordinaire, l'acide violurique se présente sous forme de cristaux légèrement jaunâtres et ses solutions, selon les solvants, sont incolores ou de teinte rose.

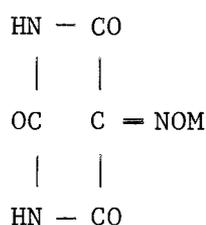
Quelques études sur ses propriétés acides et la détermination des constantes d'acidité ont été faites par pHmétrie (6, 8, 9), par spectrophotométrie U.V - visible (7, 8) et par conductimétrie (9). Elles



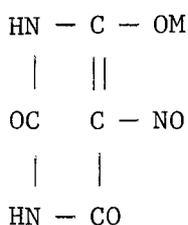
conduisent à considérer l'acide violurique comme un triacide à constantes séparées. Bien que peu coloré, l'acide violurique donne des sels doués de couleurs brillantes et variées et chacun d'eux existe sous plusieurs couleurs différentes et est susceptible de changer de teinte selon les conditions dans lesquelles il se trouve.

Cette variochromie a fait l'objet de nombreux travaux, principalement de HANTZCH (10) et de DUTT (11). Cette propriété n'a pas reçu d'explication satisfaisante; il est admis qu'elle est due partiellement à l'existence de formes tautomères et partiellement à l'existence de complexes internes. D'après HANTZCH (10), les sels incolores et bleus dérivent d'une forme hydroxylaminée (IV) et d'une forme nitrosoénolique (V) tandis que les sels jaunes et rouges correspondent aux liaisons métal - oxygène de la fonction oxime (VI) et métal - oxygène de la fonction cétonique (VII).

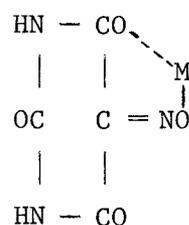
Les autres formes (sels verts ou bleu - violets) ne sont que des mélanges des espèces précédentes



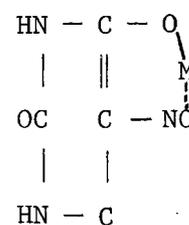
(IV)



(V)



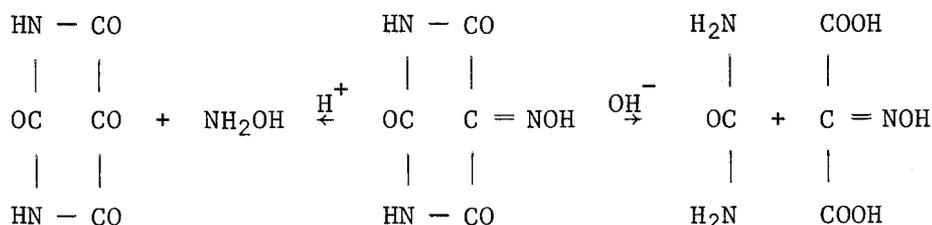
(VI)



(VII)

Deux autres explications ont été récemment avancées (9) admettant soit l'existence de phénomènes de condensation (dimérisation) soit l'influence du degré d'hydratation (2).

L'acide violurique est peu stable; en milieu acide, il y a détachement de la fonction isonitrosée ce qui conduit à l'hydroxylamine et à l'alloxanne; en milieu basique, il y a ouverture du cycle pyrimidinique pour donner l'urée et l'acide nitrosomalonique.



Un regain d'intérêt s'est manifesté ces dernières années pour cet acide, tout particulièrement dans le domaine des complexes métalliques (9, 12, 13) et dans l'utilisation de l'acide violurique en tant qu'indicateur métallochromique dans les titrages complexométriques, dans la chromatographie sur colonnes (14, 15) et dans les dosages des alcalins (16).

Il nous faut aussi signaler quelques études sur les composés solides isolés, principalement l'analyse thermogravimétrique (16) et l'analyse cristallographique (17).

Les travaux précédents nous semblent trop fragmentaires et surtout contradictoires, nous avons repris l'étude de l'acide violurique en solution aqueuse tant du point de vue de ses propriétés acides - bases

que du point de vue de ses propriétés complexantes, ceci dans le cadre d'un ensemble de travaux sur les dérivés pyrimidiniques.

Ce mémoire comprend six parties:

- I - Technique opératoire - Méthodes analytiques
- II - Détermination des constantes d'acidité - Préparation et étude des sels alcalins
- III - Etude des violurates de cuivre
- IV - Etude des violurates de nickel et de cobalt
- V - Etude des violurates ferreux

TECHNIQUES OPERATOIRES

METHODES ANALYTIQUES

TECHNIQUES OPERATOIRES

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée, déionisée sur colonnes de résines mixtes (anioniques + cationiques) puis bouillie pour éliminer le gaz carbonique et refroidie sous courant d'azote décarbonaté et sec. L'eau ainsi obtenue a une conductivité comprise entre 1 et $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ces solutions sont conservées à l'abri de CO_2 .

Les réactions se font dans un vase de titrage spécialement adapté pour maintenir une température constante grâce à une circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté régulé électroniquement.

Dans tous les cas, la température choisie est $25^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Le vase est pourvu d'un couvercle à rodages permettant, selon la technique utilisée, l'introduction des électrodes de pHmétrie, de potentiométrie ou de conductimétrie.

Les mesures de pH s'effectuent, suivant la précision demandée, avec un pHmètre-potentiomètre TACUSSEL TS 70 N (précision 0,01 unité de pH), ISIS 4000 (précision 0,005) ou RADIOMETER PHM 52 (précision 0,001). L'étalonnage des pHmètres se fait à l'aide des tampons phtalate acide de potassium (pH: 4,008) et borax (9,180).

Les résistances se mesurent avec un conductimètre de précision W B R, constitué par un pont de Wheatstone dans lequel le fil du pont est enroulé sur un tambour et réglé à l'aide d'un curseur rotatif. Un générateur 1000 Hz délivre une tension de 4 volts pour l'alimentation du pont de mesure. Un amplificateur logarithmique sert à indiquer l'équilibre du zéro du pont de mesure alternatif. Le domaine de mesure s'étend de 1 à $10^6 \Omega$, la précision étant de 0,2%.

Dans le cas particulier de la détermination des constantes d'acidité par conductimétrie, les mesures s'effectuent dans une cellule à circulation, les arrivées de courant étant placées de façon à minimiser l'effet Parker.

Les mesures spectrophotométriques, dans le domaine U.V. et visible, sont faites sur un spectrophotomètre JOUAN DF 170, la précision étant 0,1% en densité optique.

En ce qui concerne l'étude des composés solides, nous avons utilisé:

- L'analyse thermogravimétrique sur thermobalance ADAMEL à enregistrement graphique avec une vitesse de chauffe de 150°/heure.

- L'analyse thermique différentielle.

- La spectrophotométrie I.R. sur un appareil BECKMAN IR 33 dont la zone de balayage s'étend de 4000 à 600 cm^{-1} .

- L'analyse par rayons X en tant que moyen d'identification des composés isolés. Les clichés sont réalisés sur un appareil SIEMENS Kristalloflex IV avec une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre (1,5406 Å).

METHODES ANALYTIQUES

1 - SELS ALCALINS DE L'ACIDE VIOLURIQUE

Les sels alcalins sont dosés par échange d'ions:

- sur résine cationique (Amberlite IR 120 H), les ions Na^+ sont échangés contre des ions H^+ ; l'acide violurique est alors dosé par pH-métrie.

- sur résine anionique (Amberlite IRA 400 Cl) les ions $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3^-$ sont échangés contre des ions Cl^- qui sont dosés par argentimétrie.

2 - COMPOSES SOLIDES ISOLES

Les méthodes utilisées sont très connues et ne seront que très brièvement exposées:

Argent: dosage des halogénures (Cl^-) suivi par potentiométrie

Cuivre: par iodométrie à pH 3 en milieu bifluorure d'ammonium avec le thiodène comme indicateur.

Nickel - Cobalt: par complexométrie (E.D.T.A.), dosage en retour pour le nickel, tampon ammoniacal (pH 10) et noir eriochrome T comme indicateur; dosage direct pour le cobalt, tampon acétate (pH 5) et orangé de xylénol comme indicateur.

Fer: par le bichromate de potassium en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ avec diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

De plus, afin de vérifier les résultats analytiques, les divers composés sont envoyés au service de Microanalyse du C.N.R.S. pour le dosage des éléments C, N et O.

DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE

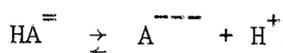
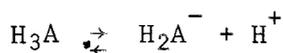
SELS ALCALINS

I - METHODE POTENTIOMETRIQUE

A - THEORIE

Les résultats antérieurs ont montré que l'acide violurique est un triacide à fonctions nettement séparées tout au moins en ce qui concerne les deux premières acidités ($k_1 \gg 10^5 k_2$) et que, dès lors, du point de vue acido - basique, il est possible de traiter cet acide comme un monoacide.

En symbolisant l'acide violurique par H_3A , les équilibres successifs sont:



Les relations de conservation de masse et de neutralité électrique de la solution lors du titrage d'un volume V_0 d'acide violurique de concentration C_0 par un volume V de soude de concentration C s'écrivent:

$$|H_3A| + |H_2A^-| + |HA^{=}| + |A^{3-}| = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$|Na^+| + |H^+| = |OH^-| + |H_2A^-| + 2|HA^{=}| + 3|A^{3-}|$$

$$|Na^+| = \frac{CV}{V_0 + V}$$

Dans le domaine de pH considéré (3 à 5), les concentrations des espèces OH^- , $HA^{=}$ et A^{3-} sont négligeables; les relations précédentes deviennent:

$$\frac{C_0V_0}{V_0 + V} = |H_3A| + |H_2A^-|$$

$$\frac{CV}{V_0 + V} + |H^+| = |H_2A^-|$$

ce qui donne la concentration de H_3A en tout point de la courbe de neutralisation:

$$|H_3A| = \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V} - |H^+|$$

La première constante d'acidité peut s'exprimer de 3 façons:

- en activités, c'est alors la constante thermodynamique

$$k_{T_1} = \frac{\{H_2A^-\}\{H^+\}}{\{H_3A\}}$$

- à la fois en activité pour H^+ (directement accessible par la mesure du pH) et en concentrations pour les autres espèces, c'est la constante mixte

$$k_{M_1} = \frac{|H_2A^-|\{H^+\}}{|H_3A|}$$

- en concentrations

$$k_{C_1} = \frac{|H_2A^-||H^+|}{|H_3A|}$$

Ces trois constantes sont reliées entre elles par l'intermédiaire des coefficients d'activité des espèces considérées, ce qui impose un milieu de force ionique donnée subissant peu de variations au cours du titrage. La force ionique initiale (milieu $NaNO_3$) est donnée par la relation:

$$I = \frac{1}{2} (|Na^+| + |NO_3^-|)$$

qui devient par la suite, en tenant compte de la dilution et de l'apparition d'espèces ioniques:

$$I' = \frac{IV_0}{V_0 + V} + \frac{1}{2} [|Na^+| + |H^+| + |H_2A^-|]$$

$$I' = \frac{IV_0}{V_0 + V} + |Na^+| + |H^+|$$

Les coefficients d'activité sont donnés par la formule de ROBINSON

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,5092 \sqrt{I'}}{1 + \sqrt{I'}} - 0,2 I'$$

L'analyse mathématique de la courbe de neutralisation permet d'atteindre directement les trois constantes k_T , k_M et k_C .

En passant aux logarithmes, nous obtenons:

$$pk = pH + \log \frac{|H_3A|}{|H_2A^-|}$$

$$pk = pH + \log \frac{\frac{(C_0V_0 - CV)}{V_0 + V} - |H^+|}{\frac{CV}{V_0 + V} + |H^+|}$$

$$pk = pH + \log \frac{(C_0V_0 - CV) - |H^+|(V_0 + V)}{CV + |H^+|(V_0 + V)}$$

ce qui, en divisant par C_0V_0 , devient:

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

Nous pouvons soit calculer les constantes en chaque point et prendre une moyenne, soit représenter graphiquement la relation précédente.

Il faut noter, toutefois, qu'il y a lieu d'effectuer les calculs dans la zone de neutralisation de 20% à 80% pour laquelle la concentration des ions H^+ est négligeable devant celles des espèces H_3A et H_2A^- , quel que soit le coefficient d'activité.

De meilleurs résultats sont obtenus si la correspondance $-\log C_H^+$ et pH est préalablement établie dans toute la zone de neutralisation.

B - RESULTATS

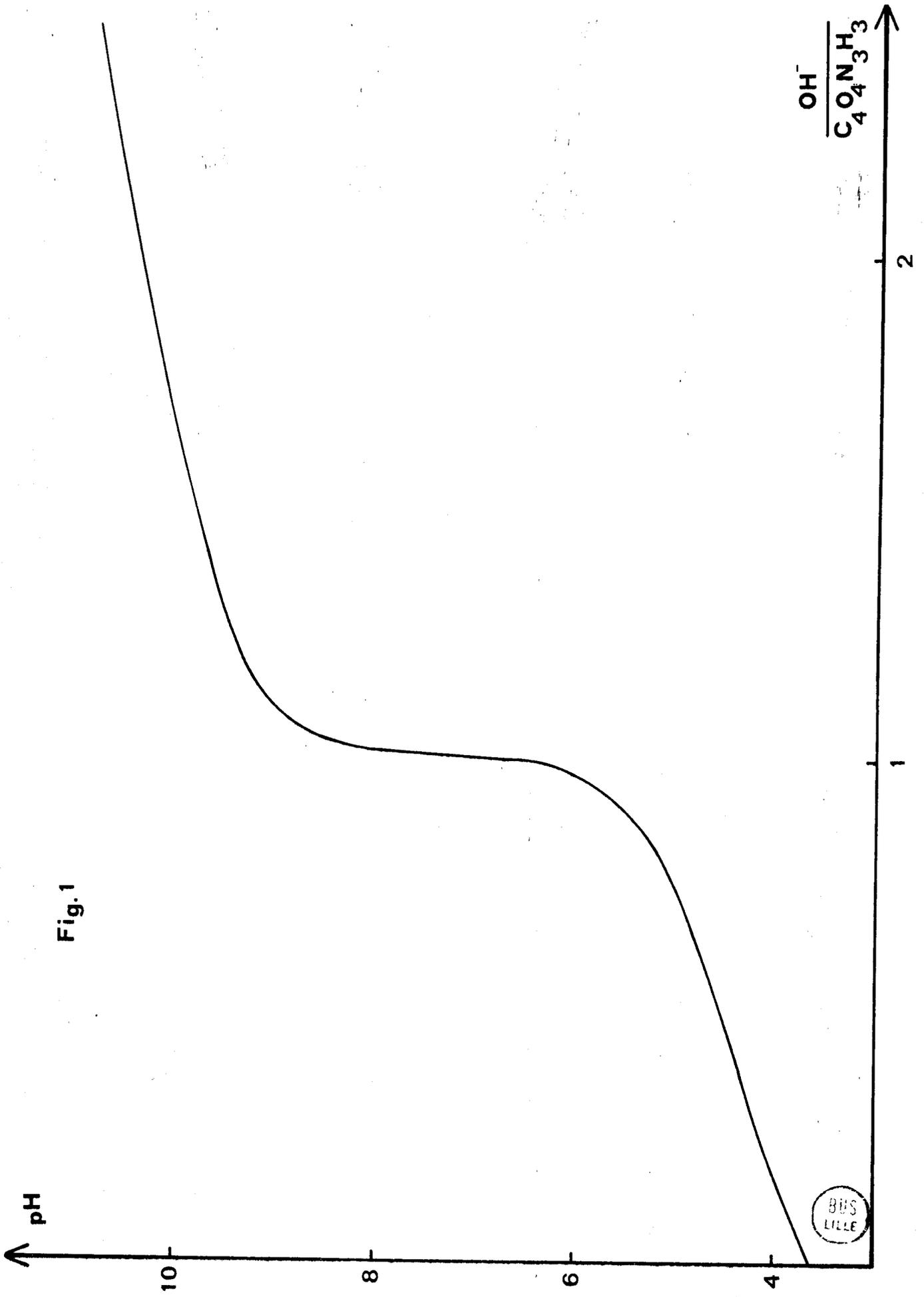
La figure 1 montre la neutralisation de l'acide violurique et la présence d'un seul saut de pH correspondant à la première acidité. Après cette brusque variation de pH, la seconde acidité commence à être neutralisée mais les valeurs de pH ne sont pas stables et ne peuvent servir à la détermination de la deuxième constante.

Nous avons déterminé, en chaque point, les valeurs des constantes pour deux concentrations en acide violurique ($1,25 \cdot 10^{-3}$ et $2,50 \cdot 10^{-3}$ M/l) et diverses forces ioniques allant de $2,5 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} (milieu NaNO_3) en calculant les coefficients d'activité par la formule de ROBINSON.

Le tableau suivant donne les valeurs moyennes des différentes constantes précédemment définies.

Concentration en acide $2,50 \cdot 10^{-3}$ M/l				
pk \ I	10^{-1}	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
pk _T	4,507	4,512	4,524	4,551
pk _M	4,406	4,428	4,429	4,485
pk _C	4,316	4,329	4,337	4,418
Concentration en acide $1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l				
pk _T	4,509	4,511	4,514	4,538
pk _M	4,406	4,417	4,430	4,473
pk _C	4,306	4,316	4,345	4,410

Fig.1



Dans une seconde étape, nous avons préalablement établi la courbe pH en fonction du cologarithme de la concentration en acide nitrique pour un milieu donné (NaNO_3 10^{-1} et $5 \cdot 10^{-1}$ M/l).

La courbe obtenue est divisée en plusieurs domaines qui se recouvrent et à l'intérieur desquels, à l'aide d'une méthode d'ajustement à une équation du second degré $A X^2 + B X + C$, on peut obtenir avec une précision supérieure à 1/2000 directement la concentration des ions H^+ connaissant le pH.

Les coefficients A, B, C diffèrent selon la force ionique:

$I = 10^{-1}$

Zone de pH: 4,114 - 5,250

A: - 0,0245187386

B: 1,14429781

C: - 0,23687155

Zone de pH: 3,455 - 4,310

A: - 0,032819368

B: 1,22643241

C: - 0,4353978

$I = 0,5$

Zone de pH: 3,924 - 5,128

A: - 0,118731213

B: 1,8815237

C: - 1,667454

Zone de pH: 3,163 - 4,004

A: 0,038117823

B: 1,23293484

C: - 0,36281153

Ceci a une importance considérable dans le cas de la formation de complexes avec libération d'ions H^+ dont la concentration n'est plus alors négligeable devant celles des autres espèces. Or, c'est la concentration de H^+ qui intervient dans la neutralité électrique, relation permettant de calculer les constantes de stabilité. Il devient aussi possible de travailler par addition d'acide fort à des mélanges métal - ligand à la place de

l'addition de bases. En contrepartie, il est nécessaire d'avoir une force ionique plus élevée, d'autant plus que le milieu sera acide.

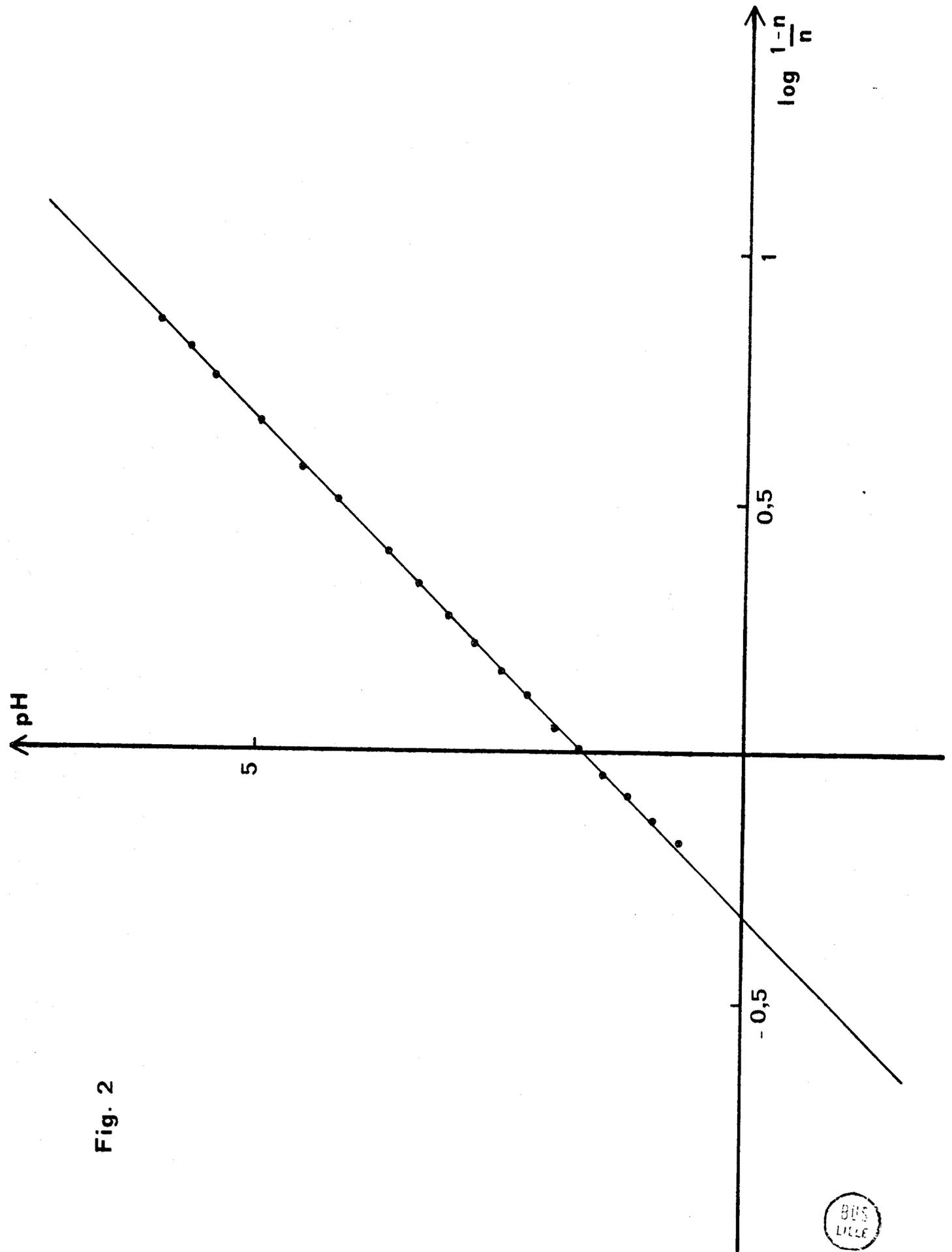
Nous avons déterminé les constantes mixtes en traçant la courbe pH en fonction de $\log (1-n)/n$ (Fig. 2). Nous trouvons respectivement:

$$I \ 10^{-1} \quad k_M = 4,6 \cdot 10^{-5} \quad pK = 4,337$$

$$I \ 5 \cdot 10^{-1} \quad k_M = 6,10 \cdot 10^{-5} \quad pK = 4,214$$

Ces valeurs serviront par la suite dans la détermination des constantes de stabilité des complexes de l'acide violurique.

Fig. 2



II - METHODE CONDUCTIMETRIQUE

Dès le début du 20^{ème} siècle, la méthode conductimétrique fut appliquée sur une vaste échelle pour étudier la dissociation des acides mais son développement ultérieur a nécessité d'une part l'amélioration des appareils de mesure, d'autre part une évolution de la théorie tenant compte des interactions ioniques.

Nous avons pensé utiliser cette technique pour la première acidité de l'acide violurique malgré les nombreux désavantages qu'elle présente par rapport à la pHmétrie ou à la spectrophotométrie (durée, influence de CO₂..) Les résultats obtenus sont toutefois au moins aussi précis que ceux obtenus par pHmétrie.

A - THEORIE GENERALE

Pour un monoacide HA en solution aqueuse, l'ionisation se traduit par un équilibre:



auquel s'applique la loi d'action de masse

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

f désignant les coefficients d'activité des espèces considérées.

En désignant par α , le degré de dissociation, les concentrations des espèces ioniques et non ioniques s'expriment en fonction de α et de la concentration totale C de l'acide et, introduites dans l'expression de k, conduisent à la relation:

$$k = \frac{\alpha^2 C f_{\text{A}^-} f_{\text{H}^+}}{(1 - \alpha) f_{\text{HA}}}$$

Les effets des attractions interioniques sur les coefficients d'activité sont connus au travers des travaux de DEBYE - HUCKEL. Par ailleurs, selon la théorie d'Arrhénius, le degré de dissociation α est le rapport Λ/Λ_0 dans lequel Λ représente la conductance équivalente à la concentration C et Λ_0 la conductance équivalente limite à la dilution infinie. Cette théorie d'Arrhénius suppose que la mobilité des ions est indépendante de la concentration ce qui a conduit à la loi d'Ostwald

$$k = \frac{C \Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

pour des coefficients d'activité égaux à 1. Or, il s'avère que ceci n'est jamais vérifié même en solution très diluée. Onsager a montré que la conductance équivalente est proportionnelle à la racine carrée de la concentration

$$\Lambda = \Lambda_0 - SC^{1/2}$$

dans laquelle S est fonction de la conductance équivalente limite Λ_0 et de 2 paramètres θ et σ .

$$S = \theta\Lambda_0 + \sigma$$

Ces paramètres θ et σ dépendent de la constante diélectrique D du solvant, du type d'électrolyte, de la température absolue T et de la viscosité η du solvant.

$$S = \frac{8,18 \cdot 10^5 \Lambda_0}{(DT)^{3/2}} + \frac{82}{\eta (DT)^{1/2}}$$

Pour un électrolyte du type 1/1 à 25°C, le terme θ est égal à $0,2299(\text{l mole}^{-1})^{1/2}$ en prenant pour valeur de la constante diélectrique $D = 78,36$; le paramètre σ est égal à $60,64(\text{l mole}^{-1})^{1/2}$ pour une viscosité du solvant égale à $8,903 \cdot 10^{-3}$ poise.

La détermination de la constante d'acidité k nécessite en conséquence la connaissance de Λ_0 , Λ et des coefficients d'activité.

La détermination de la conductance équivalente limite Λ_0 pour un électrolyte faible ne se fait pas directement mais par l'utilisation de la

loi d'additivité de Kohlrausch. Celle de la conductance équivalente Λ nécessite la mesure d'une résistance R ou de son inverse χ (conductance), la relation entre ces termes étant:

$$\Lambda = \frac{1000 \chi}{C}$$

Il faut passer par l'intermédiaire de la constante de cellule connue grâce à la connaissance des conductances spécifiques des solutions de chlorure de potassium ou d'acide chlorhydrique.

Les différentes méthodes utilisées par la suite ne diffèrent que par les expressions des coefficients d'activité et du degré de dissociation. Il faut ajouter que la détermination de la conductance du solvant est indispensable et vient en déduction sur toutes les mesures.

B - DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITE

1) Constante de cellule

La constante de cellule est déterminée par mesure de résistances de solutions de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique de concentrations et de conductances équivalentes et connues.

En principe, cette constante est indépendante des concentrations sauf en présence de l'effet Parker (arrivées de courant trop proches) qui se manifeste par une légère augmentation de la constante avec la concentration comme l'indique le tableau suivant.

Nous avons comme valeur la moyenne des résultats.

Constante de cellule: $0,9795 \text{ cm}^{-1}$

Concentration	Résistance	Λ	Constante
HCl 10^{-1}	25,149	391,32	0,984
HCl $5 \cdot 10^{-2}$	49,281	399,09	0,983
HCl $2 \cdot 10^{-2}$	119,78	407,24	0,976
HCl 10^{-2}	235,993	412,00	0,973
KCl 10^{-1}	76,366	128,96	0,985
KCl $2 \cdot 10^{-2}$	353,515	138,34	0,978
KCl 10^{-2}	692,08	141,27	0,978

2) Conductance équivalente du violurate monosodique

La connaissance de la constante de cellule permet d'obtenir la conductance équivalente Λ du sel monosodique en fonction de la concentration puis la conductance équivalente limite selon deux méthodes différentes.

La méthode de SHEDLOVSKY est basée sur la relation d'ONSAGER pour un électrolyte 1/1

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\theta\Lambda_0 + \sigma) C^{1/2}$$

que l'on met sous la forme

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + \sigma C^{1/2}}{1 - \theta C^{1/2}}$$

Les résultats obtenus, après déduction de la conductance spécifique de l'eau ($\chi = 4 \cdot 10^{-7}$) fournissent une valeur de $\Lambda_0 = 83,0 \pm 0,4$.

La méthode de BELCHER est une représentation graphique de Λ^{-1} en fonction de la racine carrée de la concentration.

3) Conductance équivalente limite de l'acide violurique

Elle se détermine à l'aide de la loi d'additivité de Kohlrausch

$$\Lambda_{HA} = \Lambda_{HCl} - \Lambda_{NaCl} + \Lambda_{NaA}$$

A 25°C, les conductances équivalentes de HCl et de NaCl sont connues

$$\Lambda_{HCl} = 426,04 - 156,70 \sqrt{C} + 165,5 C(1 - 0,2274 \sqrt{C})$$

$$\Lambda_{NaCl} = 126,42 - 88,53 \sqrt{C} + 89,5 C(1 - 0,2274 \sqrt{C})$$

$$\Lambda_{HA} = 299,62 - 68,17 \sqrt{C} + 76,5 C(1 - 0,2274 \sqrt{C})$$

Ceci s'applique aussi à la conductance équivalente limite

$$\Lambda_{0HA} = \Lambda_{0HCl} - \Lambda_{0NaCl} + \Lambda_{0NaA}$$

$$\Lambda_{0HA} = 299,62 + 83 = 382,62$$

C'est une valeur approchée de la conductance équivalente limite qui va servir dans les différentes méthodes, la vraie valeur étant obtenue par itérations successives.

4) Méthode approchée de détermination de k

Dans cette méthode, aucune correction de solvant n'est appliquée et la loi d'Ostwald est utilisée, en prenant un coefficient moyen d'activité f_{\pm} calculé selon la loi limite de DEBYE - HUCKEL

$$\log f_{\pm} = \frac{A\sqrt{C}}{1 + Ba\sqrt{C}}$$

La relation suivante s'obtient

$$f_{\pm}^2 \frac{\Lambda C}{\Lambda_0^2} = \left(\frac{1}{\Lambda} - \frac{1}{\Lambda_0} \right) k$$

et l'on porte $f_{\pm} \frac{2\Lambda C}{\Lambda_0^2}$ en fonction de $\frac{1}{\Lambda}$ qui conduit à une droite de pente k et d'abscisse à l'origine Λ_0^{-1} (Fig. 3).

5) Méthode de FUOSS - KRAUSS

La théorie générale s'applique dans cette méthode, en prenant pour expression du coefficient moyen d'activité la relation

$$-\log f_{\pm} = \frac{A\sqrt{C\alpha}}{1 + \delta\sqrt{C\alpha}}$$

avec

$$A = 0,4343 \frac{e^2}{2DkT} \left(\frac{8\pi N e^2}{1000DkT} \right)^{1/2}$$

$$\delta = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000DkT} \right)^{1/2} a$$

La modification intervenant dans la méthode de FUOSS et KRAUSS est l'apparition de la variable x égale à

$$x = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = C f_{\pm}^2 / k$$

En utilisant cette variable et la relation de DEBYE:

$$\Lambda = \alpha(\Lambda_0 - S\sqrt{C\alpha})$$

Les relations définies précédemment deviennent:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha - S \frac{\sqrt{k} x^{1/2} \alpha^{3/2}}{\Lambda_0 f_{\pm}}$$

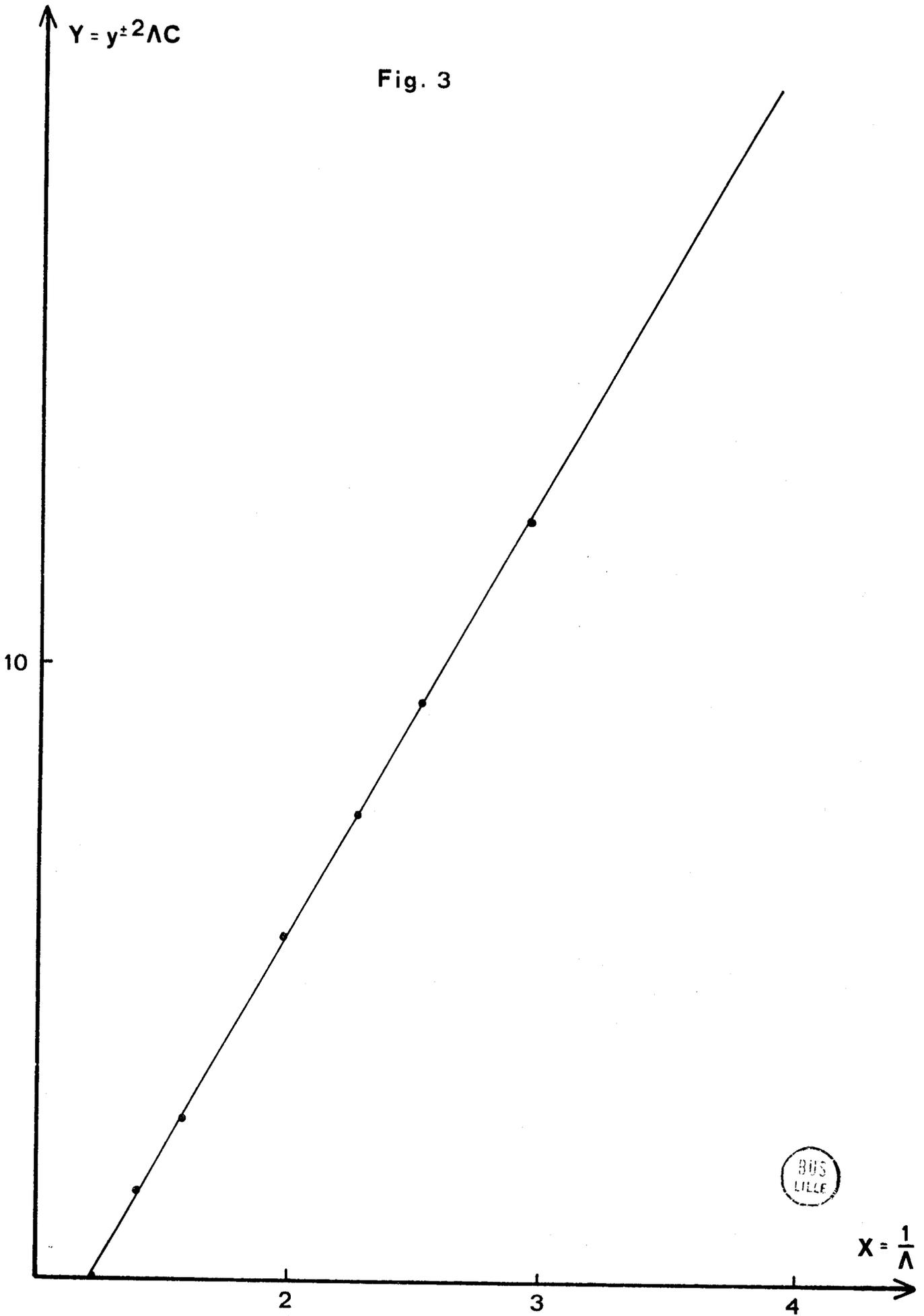
$$-f_{\pm} \log f_{\pm} = A \frac{\sqrt{k} \sqrt{\alpha x}}{1 + \delta\sqrt{C\alpha}}$$

La résolution de ces équations donne:

$$\sqrt{x} = \frac{\sqrt{1 - \alpha}}{\alpha}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 + 4x} - 1}{2x}$$

Fig. 3



BUS
LILLE

avec, pour x petit:

$$\alpha(x) = 1 - x + 2x^2 - 5x^3 \dots$$

Les valeurs de Λ_0 et de k sont obtenues en procédant par itération. Une première valeur de α est utilisée en prenant Λ/Λ_0 comme valeur initiale puis on obtient α' qui est:

$$\alpha' = \frac{\Lambda/\Lambda_0}{1 - \alpha\Lambda_0^{-3/2}\sqrt{C\Lambda}}$$

On prend pour Λ_0 la valeur trouvée par la méthode simplifiée quel que soit le nombre d'itérations puisque le résultat final ne dépend pas de Λ_0 .

Connaissant α , nous calculons \sqrt{x} qui, en fonction de $f_{\pm}\sqrt{C}$, donne une droite passant par l'origine, si la valeur de Λ_0 est correcte, et de pente $(\sqrt{k})^{-1}$

Une valeur trop élevée de Λ_0 donne une intersection positive sur l'axe \sqrt{x} ; il y a lieu de procéder par valeurs décroissantes jusqu'à ce que la droite passe par l'origine.

Les résultats obtenus (Fig. 4) donnent:

$$\begin{aligned}\Lambda_0 &= 382,11 \\ k &= 2,945 \cdot 10^{-5} \\ pk &= 4,5308\end{aligned}$$

6) Méthode de FUOSS

FUOSS utilise la méthode précédente en introduisant une nouvelle variable z définie par la relation:

$$z = S\Lambda_0^{-3/2}(C\Lambda)^{1/2} = S\Lambda_0^{-3/2}(1000x)^{1/2}$$

L'expression de α , avec cette variable, devient

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(z)}$$

avec

$$F(z) = 1 - z(1 - z(1 - z(1 \dots)^{-1/2})^{-1/2})^{-1/2}$$

Les valeurs de z et de $F(z)$ sont données par des tables.

L'introduction de ces nouvelles relations dans l'expression de k donne:

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{Cf_{\pm}^2 \Lambda}{F(z)k_F \Lambda_0^2}$$

En portant $F(z)/\Lambda$ en fonction de $C\Lambda f_{\pm}^2/F(z)\Lambda_0^2$ on obtient une droite (Fig.5) de pente $1/k_F$ qui donne une première valeur de Λ_0 , réintroduite dans les équations jusqu'à obtention d'une valeur constante. Pour celle-ci la méthode des moindres carrés fournit k_F .

En posant:

$$x = F(z)/\Lambda$$

$$y = C\Lambda f_{\pm}^2/F(z)\Lambda_0^2$$

Λ_0 et k_F sont les solutions de:

$$\Lambda_0 = \frac{[(\sum x)^2 - n\sum x^2]}{[\sum x\sum xy - \sum n^2\sum y]}$$

$$k_F = \frac{[(\sum x)^2 - n\sum x^2]}{[\sum x\sum xy - n\sum xy]}$$

n étant le nombre de points expérimentaux.

Les valeurs trouvées sont:

$$\Lambda_0 = 382,04$$

$$k_F = 2,946 \cdot 10^{-5}$$

$$pk_F = 4,5307$$

7) Méthode de SHEDLOVSKY

C'est une autre modification de la méthode de FUOSS et KRAUSS. SHEDLOVSKY propose la relation:

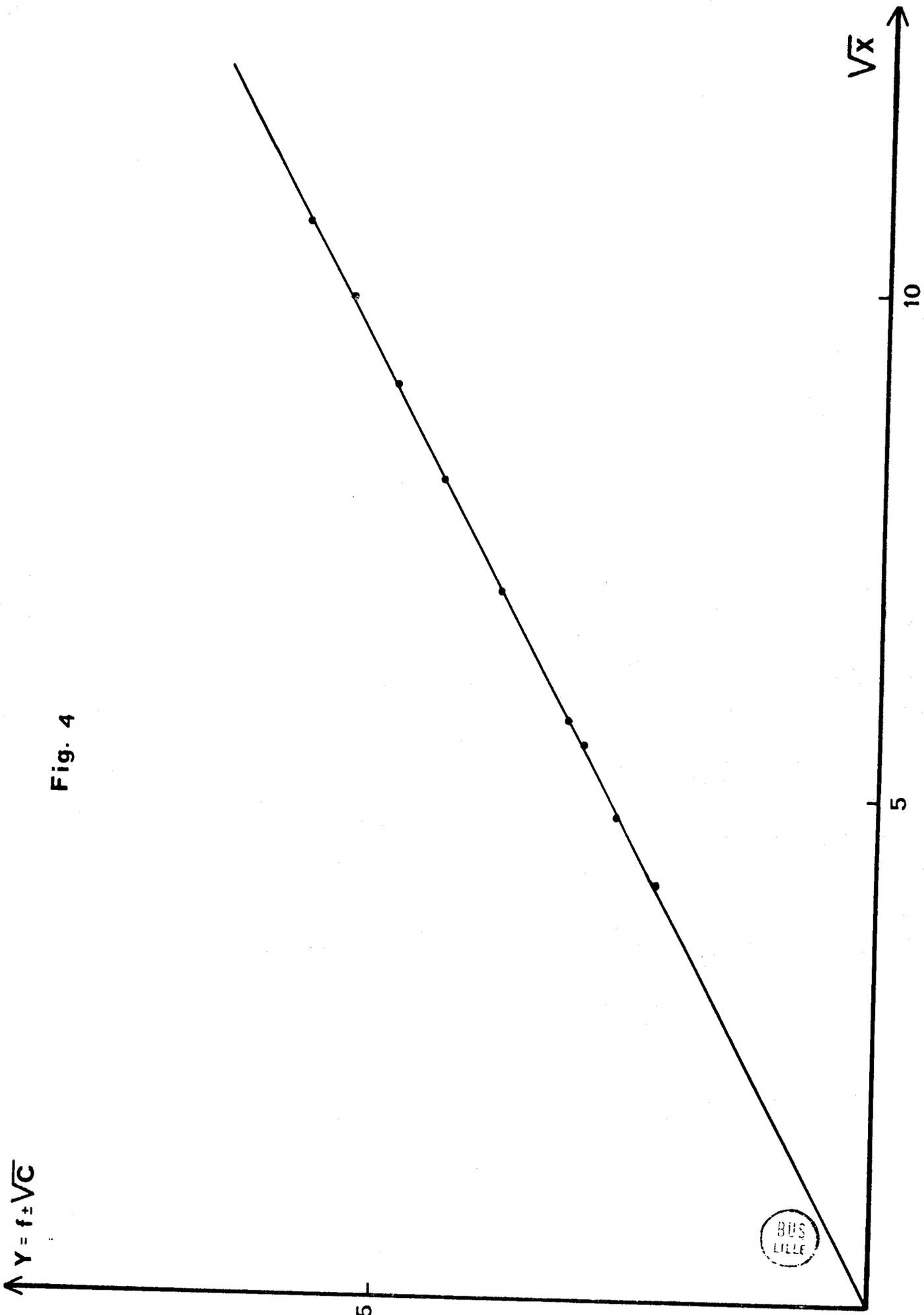
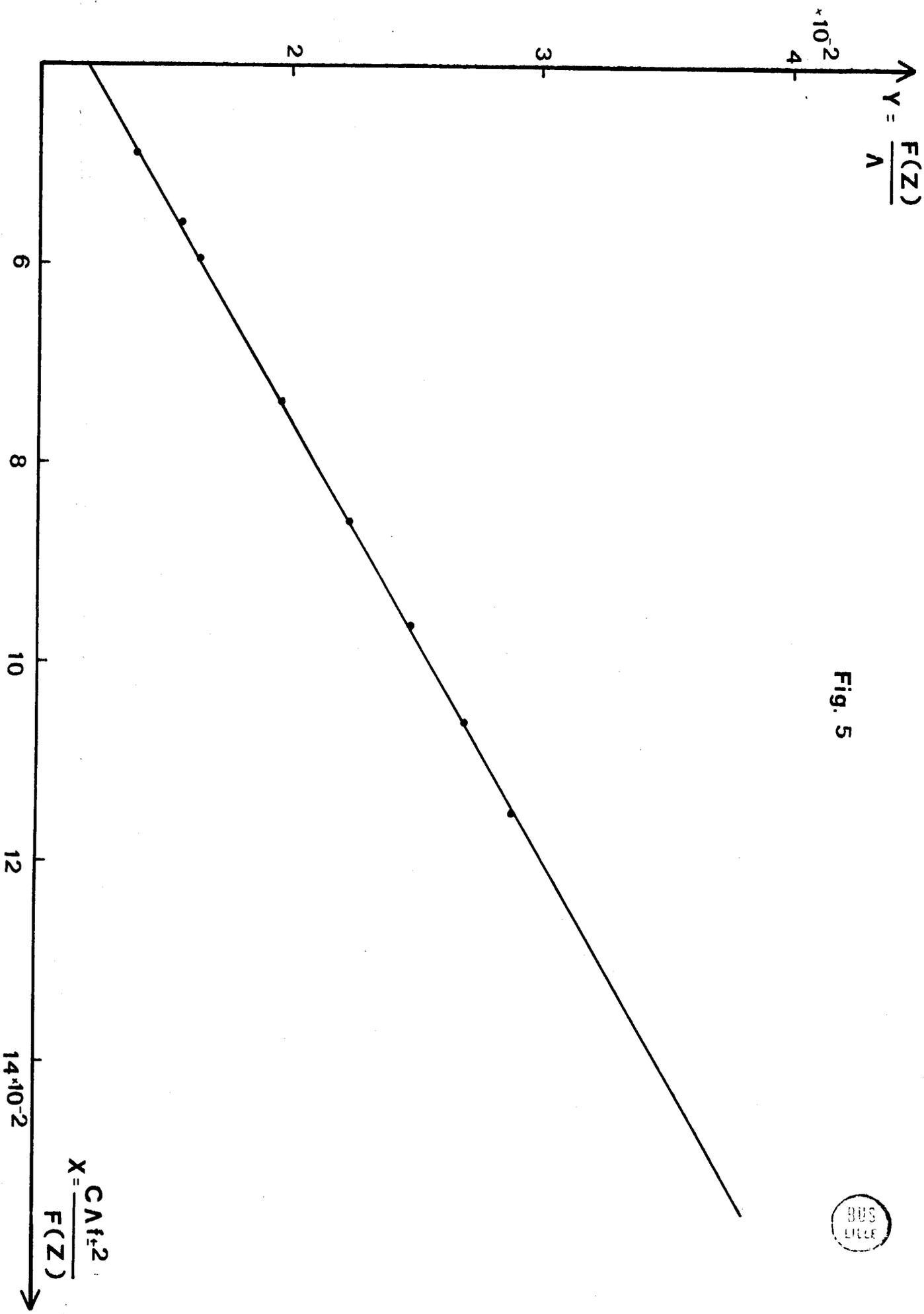


Fig. 4

BUS
LILLE

37217
508
LITRE

Fig. 5



$$\Lambda = \alpha' \Lambda_0 - S\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \sqrt{C\alpha'}\right)$$

α' : degré de dissociation

S: fonction d'Onsager

On peut exprimer α' :

$$\alpha' = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} + \frac{S(\Lambda) \Lambda \sqrt{C\alpha'}}{\Lambda_0^2} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} S(z)$$

La fonction S(z), dans laquelle z a la même signification que dans la méthode de FUOSS, est définie par:

$$S(z) = \left(\frac{z}{2} + \sqrt{1 + (z/2)^2}\right)^2$$

$$S(z) = 1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{8} - \frac{z^5}{128} + \frac{z^7}{1024} \dots$$

l'expression de k devient avec ces variables:

$$\frac{1}{\Lambda S(z)} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C\Lambda f_{\pm}^2 S(z)}{k_S \Lambda_0^2}$$

avec, suivant les concentrations

$$-\log f_{\pm} = A\sqrt{C\alpha'} \quad \text{ou} \quad A\sqrt{C\alpha'}/1 + A'\sqrt{C\alpha'}$$

En portant $(\Lambda S(z))^{-1}$ en fonction de $C\Lambda f_{\pm}^2 S(z)$, on obtient une droite de pente $1/k_S \Lambda_0^2$ (Fig.6) dont la valeur est:

$$k_S = 2,945 \cdot 10^{-5}$$

$$pk_S = 4,530_8$$

Relation entre les constantes obtenues par les méthodes de FUOSS et de SHEDLOVSKY

La différence entre k_F et k_S peut être trouvée en égalant les 2 expressions de la conductance équivalente Λ , ce qui donne une relation entre α et α' .

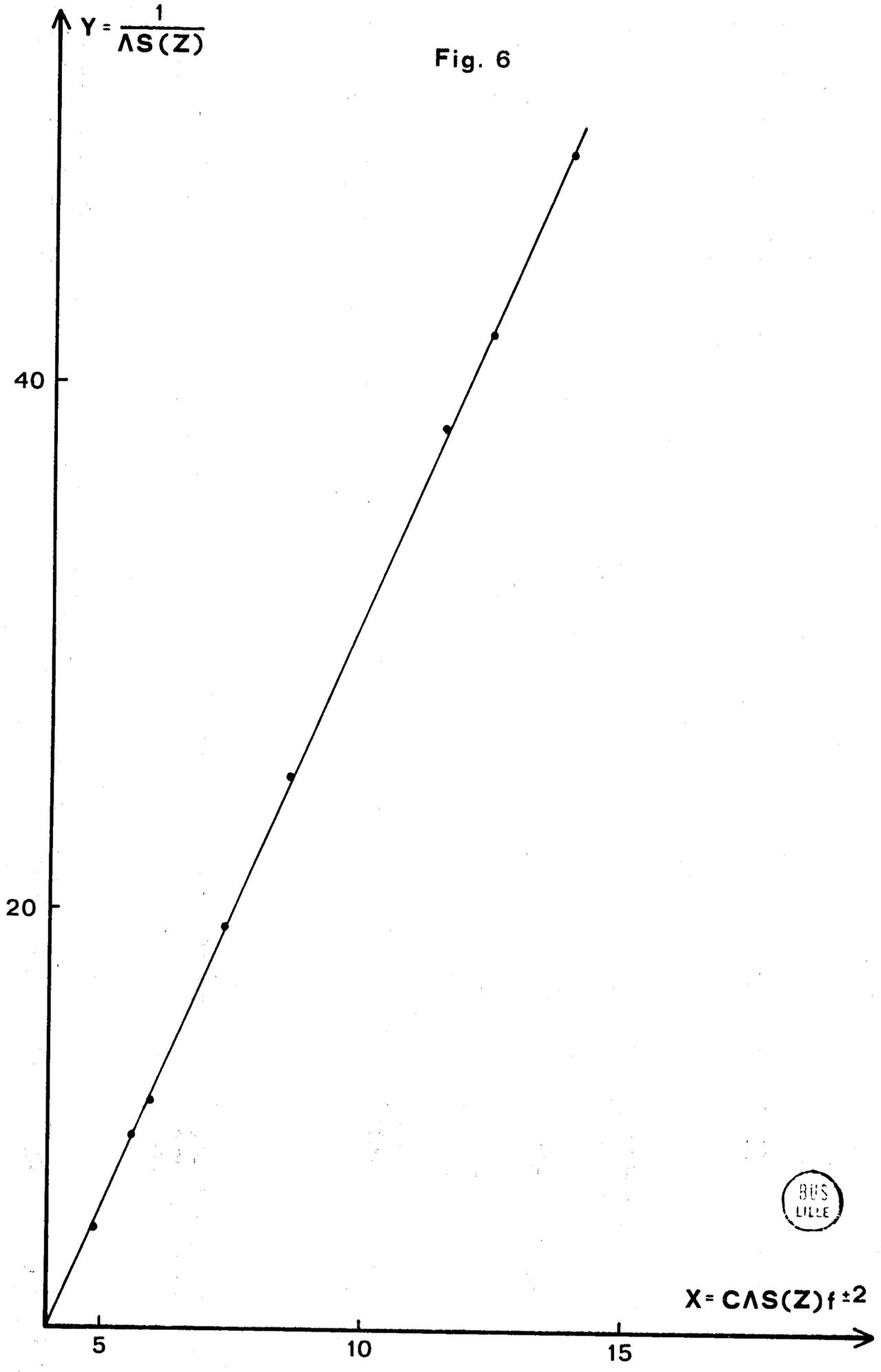


Fig. 6



$$\alpha = \alpha' |1 + z(F^{-3/2}S^{-1} - S^{-1/2})|$$

$$\alpha = \alpha'(1 + x)$$

La substitution dans l'expression de FUOSS conduit à:

$$\frac{1}{\Lambda S} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C\Lambda S f_{\pm}^2 (1+x)^2}{k_F \Lambda_0^2 + x/\Lambda_0}$$

Le développement en séries de $F(z)$ et $S(z)$ donne

$$x = z^2 + \alpha' C^{3/2}$$

ce qui, en faibles concentrations, permet d'obtenir la relation simplifiée:

$$\frac{1}{\Lambda S} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C\Lambda S f_{\pm}^2}{k_F \Lambda_0^2 + \frac{\alpha^2 C \Lambda}{\Lambda_0^4}}$$

La pente limite de la courbe d'équation ci-dessus est:

$$\frac{d(1/\Lambda S)}{d(C\Lambda S f_{\pm}^2)_{C=0}} = \frac{1}{k_F \Lambda_0^2} + \frac{\alpha^2}{\Lambda_0^4} = \frac{1}{k_S \Lambda_0^2}$$

d'où

$$\frac{1}{k_S} = \frac{1}{k_F} + \frac{\alpha^2}{\Lambda_0^4}$$

8) Méthode de WIRTH

L'expression de WIRTH corrige le fait que la conductivité des ions à concentrations finies est moindre que celle calculée par la loi limite. WIRTH pose:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0(1-z)}$$

avec

$$(1-Z) = w(z)$$

La substitution dans la loi d'Ostwald donne:

$$\frac{W(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C\Lambda f_{\pm}^2}{W(z)k\Lambda_0^2}$$

La représentation graphique de $\frac{W(z)}{\Lambda}$ en fonction de $C\Lambda f_{\pm}^2/W(z)\Lambda_0^2$ donne une droite de pente $1/k\Lambda_0^2$ (Fig. 7).

Les résultats sont:

$$\Lambda_0 = 382,04$$

$$k = 2,946 \cdot 10^{-5}$$

$$pk = 4,5307$$

9) Méthode de IVES

La méthode de IVES suit la théorie générale mais elle fait intervenir une conductance équivalente Λ_x égale à la somme des mobilités ioniques des ions à la concentration initiale C .

L'expression de la constante k est dans ce cas:

$$k = \frac{\Lambda^2 C f_{\pm}^2}{\Lambda_x (\Lambda_x - \Lambda)}$$

La conductance Λ_x est reliée à la conductance équivalente limite Λ_0 par l'équation d'Onsager relative aux mobilités ioniques

$$\Lambda_x = \Lambda_0 - S \left(\frac{\Lambda C}{\Lambda_x} \right)^{1/2} = \Lambda_0 - S C_i^{1/2}$$

d'où:

$$k = \frac{\Lambda^2 C f_{\pm}^2}{(\Lambda_0 - S C_i^{1/2})(\Lambda_0 - S C_i^{1/2} - \Lambda)}$$

avec

$$- \log f_{\pm} = A\sqrt{C_i}$$

$$k = \frac{\Lambda^2 C \cdot 10^{-2A\sqrt{C_i}}}{(\Lambda_0 - S C_i^{1/2})(\Lambda_0 - S C_i^{1/2} - \Lambda)}$$

En transformant cette relation, on obtient:

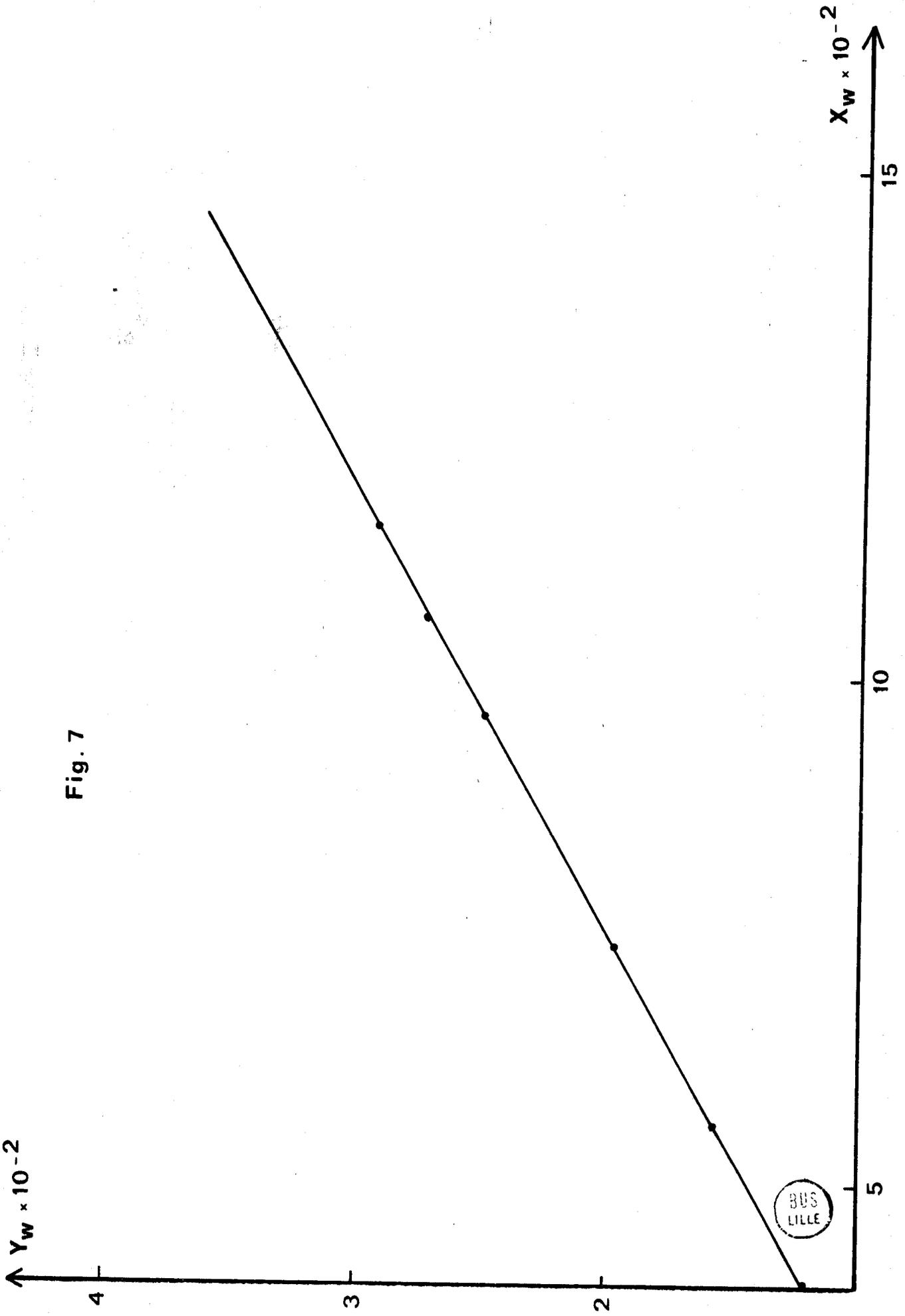


Fig. 7

$$\Lambda + SC_i^{1/2} = \Lambda_0 - \frac{\Lambda^2 C_i \cdot 10^{-2A\sqrt{C_i}}}{(\Lambda_0 - SC_i^{1/2})k}$$

La courbe représentative de la fonction $\Lambda + SC_i^{1/2} = f(\Lambda^2 C_i \cdot 10^{-2A\sqrt{C_i}}) / (\Lambda_0 - SC_i^{1/2})$ est une droite de pente $1/k$ et donnant Λ_0 pour $C = 0$ (Fig. 8).

Cette relation est vraie seulement pour de faibles concentrations à cause des coefficients d'activité. Pour des concentrations plus élevées, la courbe n'est plus une droite.

Il est plus intéressant de prendre une méthode de moindres carrés et non une représentation graphique.

En posant:

$$y = \Lambda + SC_i^{1/2}$$

$$x = \frac{\Lambda^2 C_i \cdot 10^{-2A\sqrt{C_i}}}{\Lambda_0 - SC_i^{1/2}}$$

$$m = 1/k$$

$$C = \Lambda_0$$

Il suffit de résoudre les équations simultanées

$$m \sum x + nC - \sum y = 0$$

$$m \sum (x)^2 + C \sum x - \sum xy = 0$$

n étant le nombre de points expérimentaux. Une première valeur de la conductance équivalente limite Λ_0 est obtenue puis on procède par itération.

10) Détermination de la conductance du solvant (Méthode de SHEDLOVSKY et KAY)

Pour éviter la détermination directe de la conductance du solvant, qui varie souvent d'une expérience à l'autre en dépit de toutes les précautions possibles pour éviter le gaz carbonique, SHEDLOVSKY et KAY développent une méthode qui permet de suivre toute variation de conductance du solvant

au fur et à mesure que la concentration de l'électrolyte augmente.

L'équation de base est:

$$\Lambda = \frac{L_s - L_0}{C}$$

$L_s/1000$ est la conductance spécifique de la solution (mesure)

$L_0/1000$ est la conductance spécifique du solvant.

Cette équation combinée avec

$$k^{1/2} = \alpha f_{\pm} C^{1/2} (1 - \alpha)^{-1/2}$$

$$\alpha = S(z) \Lambda \Lambda_0^{-1}$$

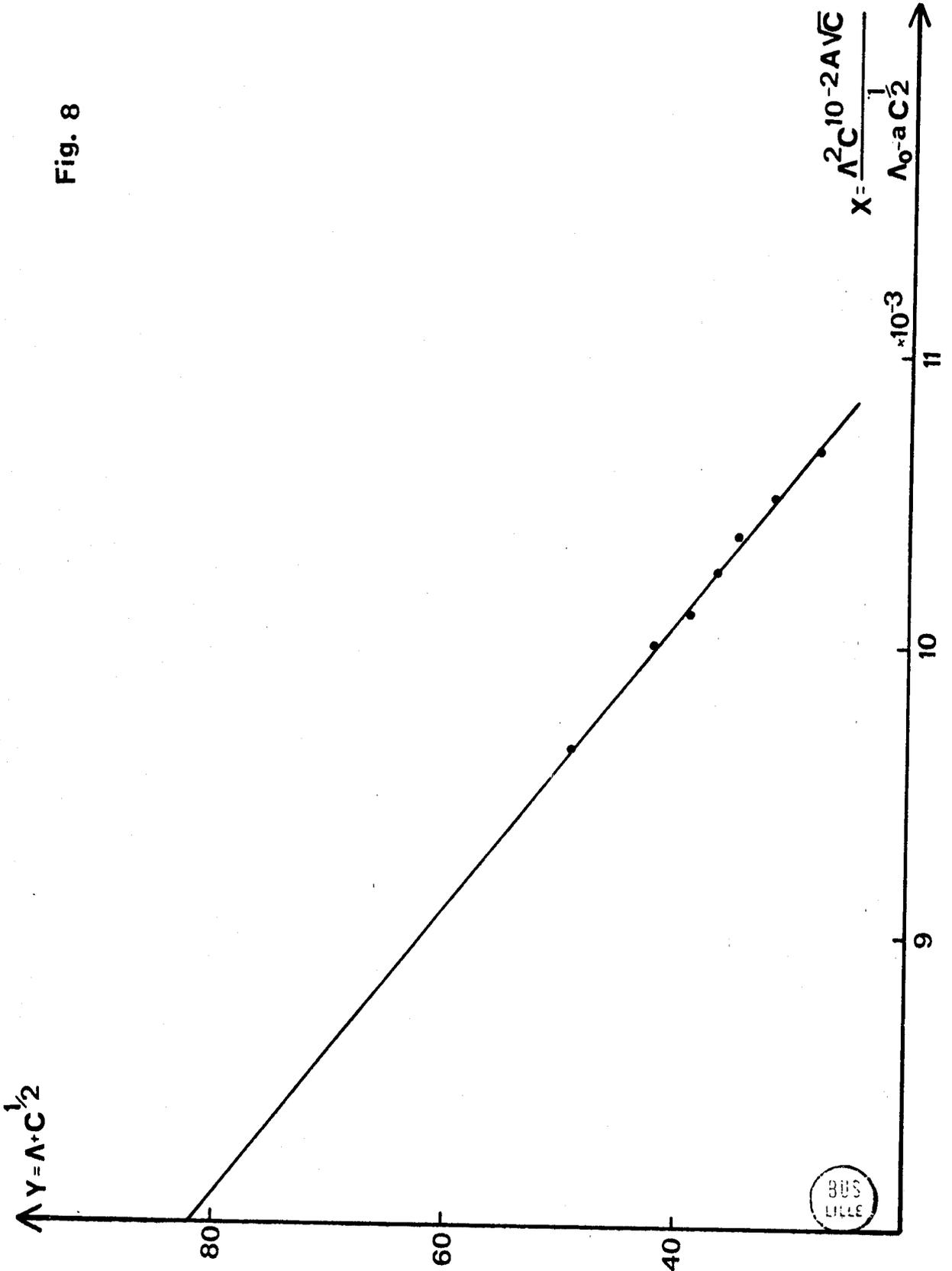
donne

$$L_s - L_0 = \frac{\Lambda_0 k^{1/2} C^{1/2}}{S(z) f_{\pm}} \left(1 - S(z) \frac{L_s}{C \Lambda_0}\right)^{1/2}$$

On porte la fonction L_s en fonction de $\left(1 - \frac{S(z)L_s}{C\Lambda_0}\right)^{1/2} \frac{C^{1/2}}{f_{\pm} S(z)}$ qui donne une droite de pente $\Lambda_0 k^{1/2}$ et d'ordonnée à l'origine L_0 .

Dans notre cas, le solvant a pour L_0 la valeur 10^{-8} . Toute variation de L_0 au cours des diverses expériences se traduit par un ensemble de points sur des droites parallèles et non plus sur une seule droite.

Fig. 8



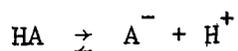
III - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

La spectrophotométrie U.V. et visible est moins précise que la pHmètrie et la conductimètrie mais très intéressante pour les composés peu solubles ou présentant des constantes d'acidité très grandes ou très faibles à condition qu'existe une absorption dans ce domaine de longueurs d'onde.

A - THEORIE

Dans le cas de composés à constantes d'acidité séparées, les espèces, formées en fonction du pH, ont en principe des coefficients d'extinction différents et suivent la loi de BEER tout au moins dans un certain domaine de concentrations.

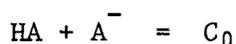
Considérons l'équilibre suivant:



En désignant par ϵ_{HA} et ϵ_{A^-} les coefficients d'extinction des deux espèces et par ℓ la longueur du trajet optique, la densité optique est, pour toute valeur de pH:

$$D = \ell [\epsilon_{\text{HA}} |\text{HA}| + \epsilon_{\text{A}^-} |\text{A}^-|]$$

De plus, nous avons aussi:



En milieu acide, c'est à dire pour $\text{pH} < \text{pk} - 2$, la forme prépondérante est HA et l'absorption est due uniquement à cette forme

$$D_{\text{HA}} = \ell \epsilon_{\text{HA}} |\text{HA}|$$

$$D_{HA} = \ell \epsilon_{HA} C_0$$

En milieu basique, c'est à dire pour $\text{pH} > \text{pk} + 2$, l'espèce ionisée A^- est largement prédominante et absorbe seule.

$$D_{A^-} = \ell \epsilon_{A^-} C_0$$

Il s'ensuit immédiatement que:

$$\epsilon_{HA} = \frac{D_{HA}}{\ell C_0}$$

$$\epsilon_{A^-} = \frac{D_{A^-}}{\ell C_0}$$

En reportant dans l'expression générale de la densité optique les relations précédentes, on obtient:

$$D = \ell \left[\frac{D_{A^-}}{\ell C_0} |A^-| + \frac{D_{HA}}{\ell C_0} |HA| \right]$$

$$|A^-| = C_0 - |HA|$$

$$D = \frac{D_{A^-}}{C_0} (C_0 - |HA|) + \frac{D_{HA}}{C_0} |HA|$$

$$D = D_{A^-} + (D_{HA} - D_{A^-}) \frac{|HA|}{C_0}$$

ce qui conduit à

$$\frac{|HA|}{C_0} = \frac{D - D_{A^-}}{D_{HA} - D_{A^-}} = \alpha_0$$

$$\frac{|A^-|}{C_0} = 1 - \frac{D - D_{A^-}}{D_{HA} - D_{A^-}} = \alpha_1$$

$$\frac{|A^-|}{C_0} = \frac{D_{HA} - D}{D_{HA} - D_{A^-}}$$

De l'expression de la constante $k = \{H^+\} \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}$ on a

$$\text{pk} = \text{pH} + \log \frac{\alpha_0}{\alpha_1}$$

d'où

$$\text{pk} = \text{pH} + \log \frac{D - D_{A^-}}{D_{HA} - D}$$

La représentation graphique du pH en fonction de $\log \frac{D - D_{A^-}}{D_{HA} - D}$ doit être une droite d'ordonnée à l'origine égale au pk.

Par ailleurs, la densité optique varie en fonction du pH puisque proportionnelle aux concentrations des espèces HA et A⁻. La dérivée de D par rapport au pH montre que la densité optique est indépendante du pH dans la mesure où les coefficients d'extinction de A⁻ et HA sont égaux, ce qui signifie que, lorsque les espèces présentent un spectre d'absorption différent, il existe des points isobestiques. De même, utilisant la dérivée seconde, il apparaît que la courbe de variation de la densité optique en fonction du pH présente un point d'inflexion pour la valeur du pH égale au pk.

B - RESULTATS

1) Première acidité

L'utilisation de la relation précédente nécessite la connaissance des coefficients d'extinction donc de la densité optique des espèces seules, du pH en tout point de la neutralisation pour une force ionique bien déterminée.

Ce dernier point est très aisément réalisable en utilisant des solutions tampons dans lesquelles les proportions relatives d'acide et de base conjuguée varient mais dont la concentration totale est constante. Comme la force ionique varie avec les proportions de l'acide et de la base du tampon, il est nécessaire de compenser cette variation par addition d'un sel neutre. Nous avons utilisé un tampon acétate défini par Bates, à une force ionique 10⁻¹ mole/l maintenue constante par addition de chlorure de potassium.

De plus, il est nécessaire que la concentration initiale d'acide violurique soit faible pour éviter toute variation de pH par réaction sur le tampon acétate.

Le tableau suivant donne, pour un volume final de 100 ml, les quantités des diverses solutions à utiliser, le coefficient d'activité de la base acétate et le pH théorique obtenu.

Solutions utilisées

A: acétate de sodium 10^{-1}M/l

chlorure de potassium 10^{-1}M/l

B: acide chlorhydrique $2 \cdot 10^{-1} \text{M/l}$

chlorure de potassium 10^{-1}M/l

C: chlorure de potassium 10^{-1}M/l

Coefficient de CH_3CO_2^- calculé selon la relation

$$-\log \gamma_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = \frac{0,5115\sqrt{I}}{1 + (4,5 \times 0,3291)\sqrt{I}}$$

La concentration d'acide violurique est $2 \cdot 10^{-4}$ mole/l et la densité optique est mesurée en cuves de 2 mm.

La figure 9 donne les spectres d'absorption pour différentes valeurs de pH comprises entre 1,086 et 6,850.

Ces valeurs extrêmes sont obtenues à partir de solutions d'acide chlorhydrique M/10 et du tampon phosphate KH_2PO_4 et Na_2HPO_4 . Ces valeurs de pH permettent d'obtenir les densités optiques de l'acide violurique et de la base conjuguée.

Cette figure montre que l'ion violurate a deux maxima d'absorption situés à 310 nm et 220 nm tandis que l'acide violurique absorbe à 250 nm. Il faut noter la présence de deux points isobestiques à 230 et 280 nm.

Les valeurs de la densité optique dans la zone de pH allant de 3,892 à 5,599 ainsi que celles à pH 1,086 et 6,850 permettent d'obtenir la valeur de la première constante d'acidité, constante mixte faisant intervenir l'activité de H^+ et les concentrations des espèces violurate. La figure 10 représente le pH en fonction de $\log (D - D_A^-)/(D_{\text{HA}} - D)$; il s'agit bien d'une droite de pente -1 qui fournit la valeur $4,66 \cdot 10^{-5}$ pour la première acidité (pk 4,33). Cette valeur diffère notablement des valeurs

Fig.9

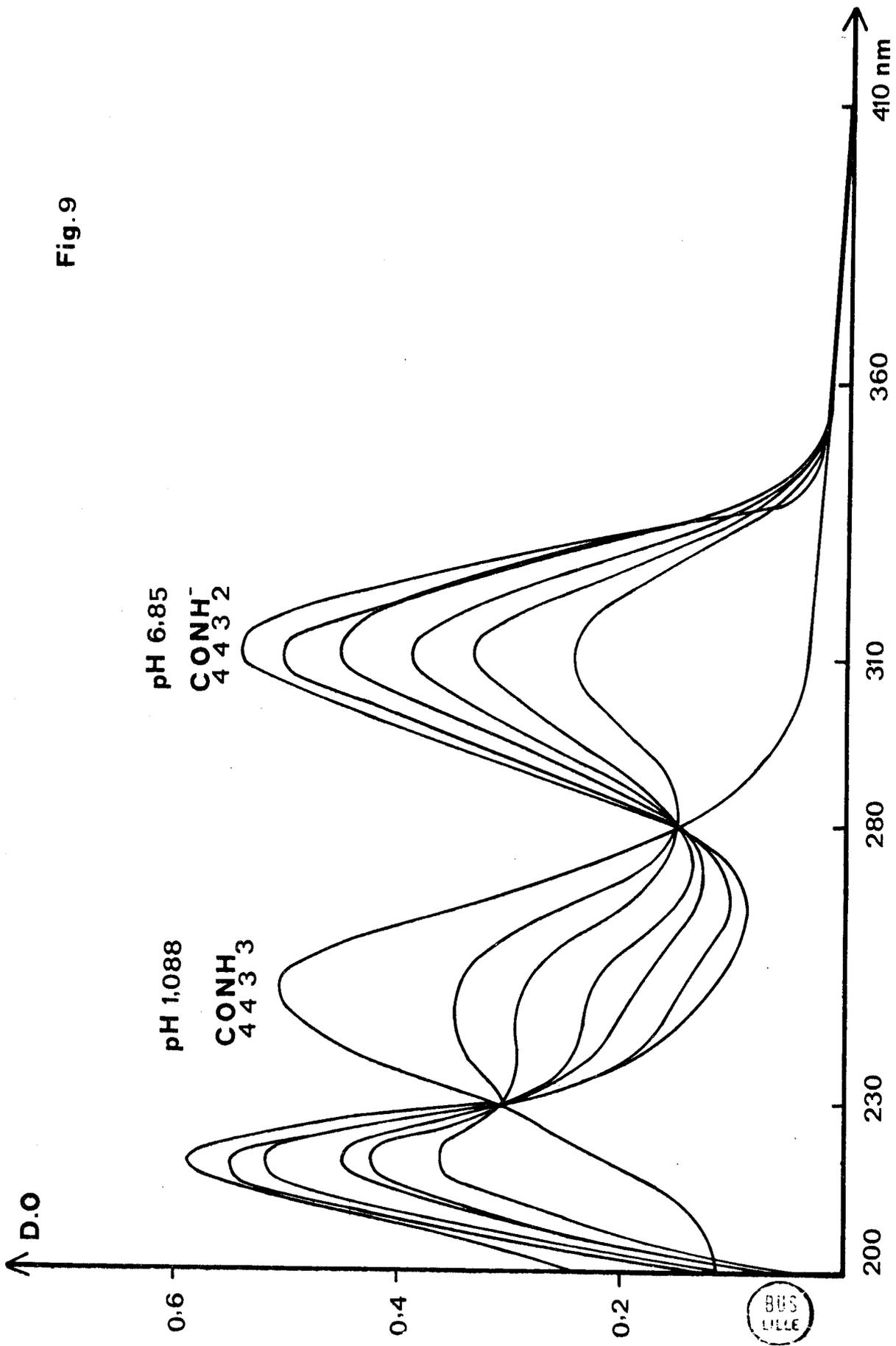
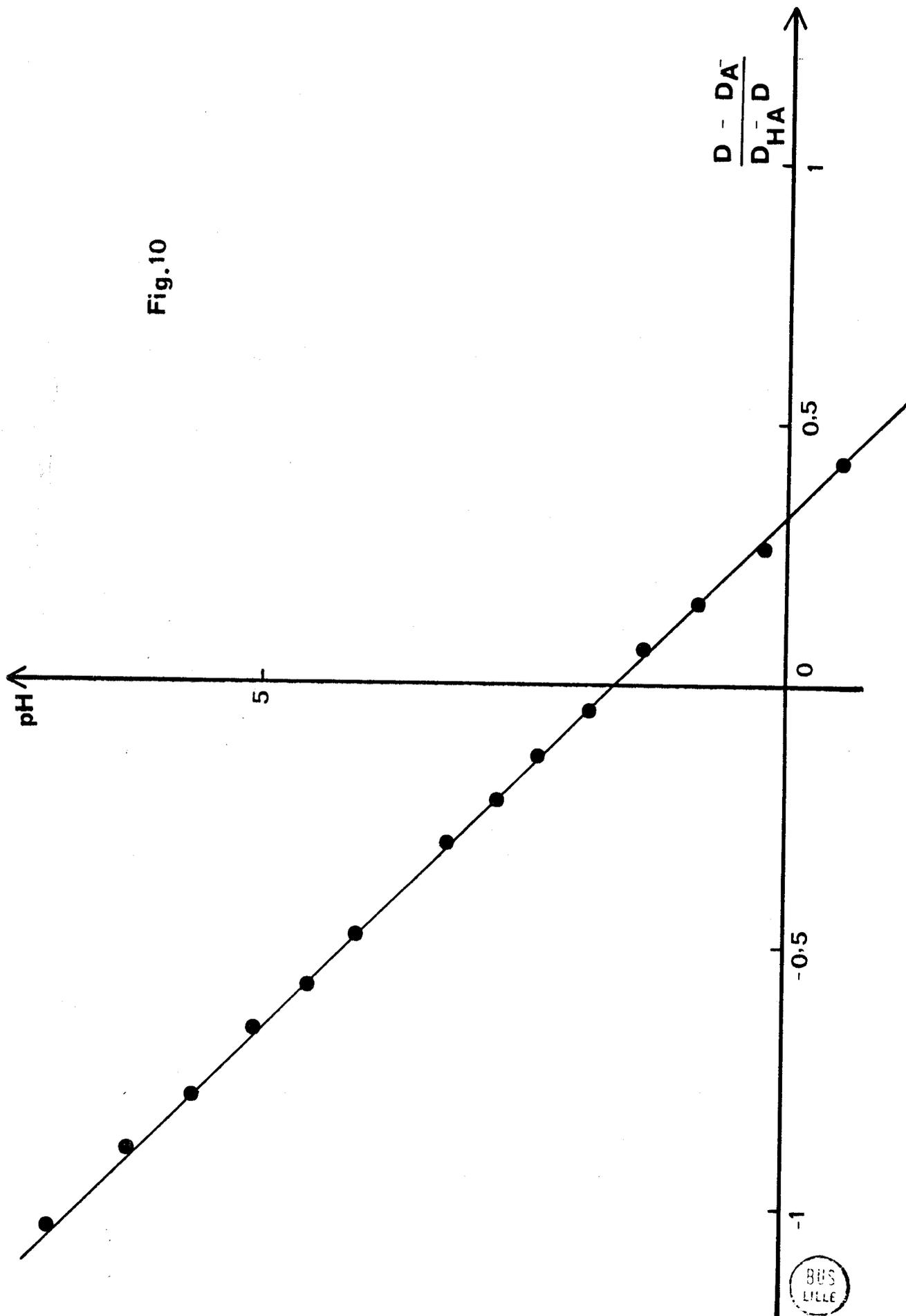


Fig.10



BUS
LILLE

Sol. A	Sol. B	Sol. C	γ_{A^-}	pH théorique
40	2	18	0,7759	5,600
40	2,5	17,5	0,7759	5,491
40	3	17	0,7759	5,399
40	3,5	16,5	0,7759	5,319
40	4	16	0,7759	5,248
40	4,5	15,5	0,7759	5,183
40	5	15	0,7759	5,123
40	5,5	14,5	0,7759	5,067
40	6	14	0,7759	5,014
40	6,5	13,5	0,7759	4,963
40	7	13	0,7759	4,915
40	7,5	12,5	0,7759	4,868
40	8	12	0,7759	4,822
40	8,5	11,5	0,7759	4,777
40	9	11	0,7759	4,733
40	9,5	10,5	0,7759	4,689
40	10	10	0,7759	4,646
40	10,5	9,5	0,7759	4,602
40	11	9	0,7759	4,559
40	11,5	8,5	0,7759	4,514
40	12	8	0,7759	4,470
40	12,5	7,5	0,7759	4,424
40	13	7	0,7759	4,377
40	13,5	6,5	0,7759	4,328
40	14	6	0,7759	4,278
40	14,5	5,5	0,7759	4,225
40	15	5	0,7759	4,169



des constantes mixtes trouvées par potentiométrie à la même force ionique mais cet écart est dû au fait que le milieu est nettement différent (acétate de sodium + chlorure de potassium au lieu de nitrate de potassium).

2) Deuxième et troisième acidité

La détermination de ces deux acidités nécessitent des solutions tampons différentes:

- borate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pour la zone de pH allant de 8,5 à 10,80.
- phosphate disodique Na_2HPO_4 pour la zone 10,80 - 12.
- soude à des concentrations allant jusqu'à 1 mole/l.

Pour la seconde acidité, la force ionique est voisine de 10^{-1}M/l mais varie légèrement selon le tampon.

Les solutions d'ions violurate passent de la teinte rose violacée à une teinte rouge. Les maxima d'absorption se déplacent très légèrement. La courbe de la densité optique en fonction du pH (Fig.11) donne une valeur de constante d'acidité ($-\log k_2$) égale à 9,62.

Pour la troisième acidité, en milieu uniquement sodique, la force ionique est maintenue à 1 M/l. Les valeurs de pH sont des valeurs en concentrations et non pas en activité. La teinte des solutions vire à l'orangé et tend assez rapidement vers l'incolore, ce qui impose des mesures immédiatement après l'addition de l'acide violurique.

La figure 12 montre que le pic d'absorption situé vers 310 nm tend à se déplacer vers de plus faibles longueurs d'onde. De plus, il décroît d'autant plus que le milieu est plus alcalin, phénomène lié à une dégradation probable de l'acide violurique. Par contre, il apparaît un maximum assez faible vers 250 nm ainsi que de pseudo-points isobestiques à 278 et 230 nm. Le fait qu'il n'existe pas de points isobestiques définis est lié à la dégradation. La figure 13 (densité optique en fonction du pH) donne une valeur de 13,44 pour la troisième constante à force ionique 1 M/l

Fig.11

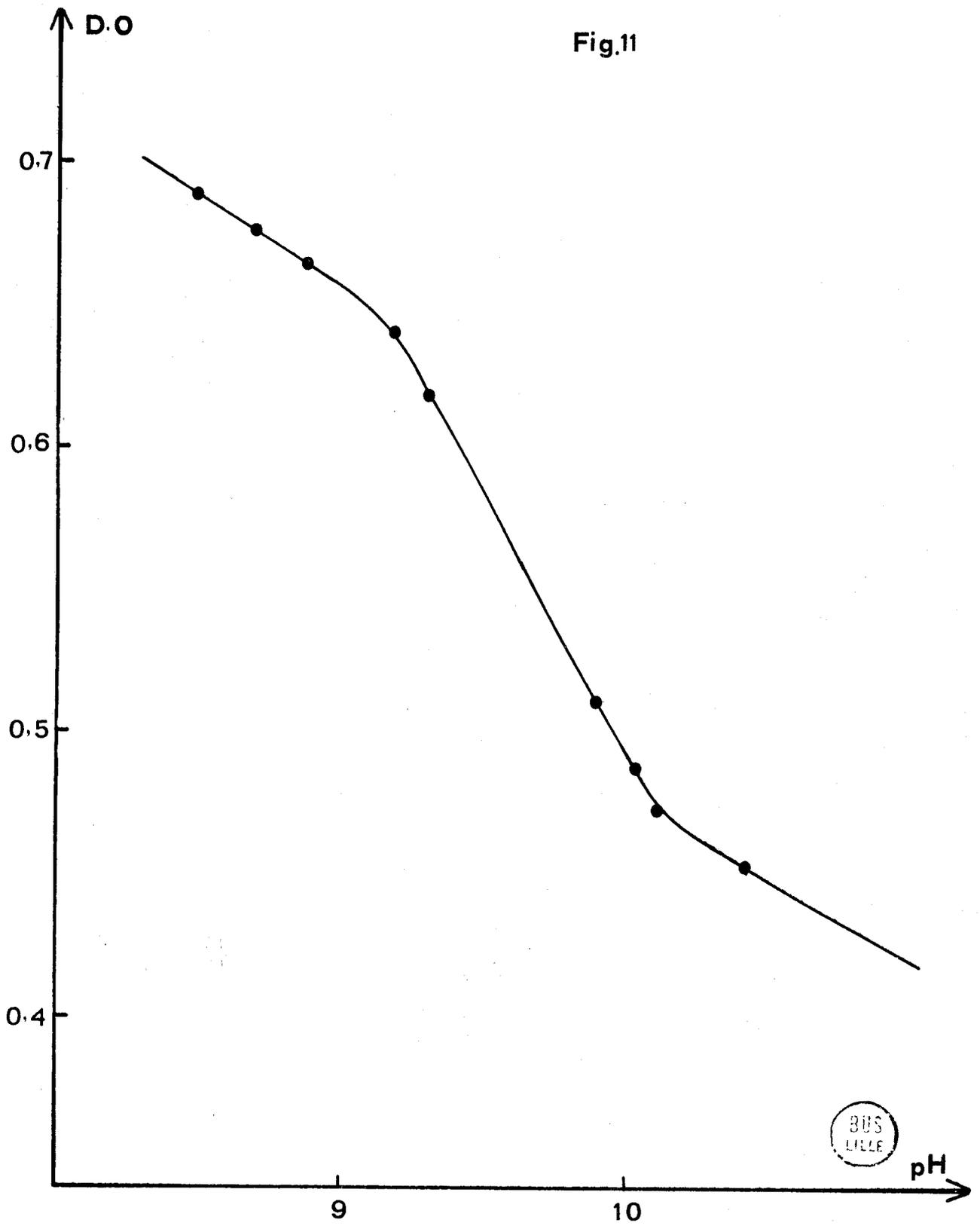


Fig.12

pH 12 -13.90

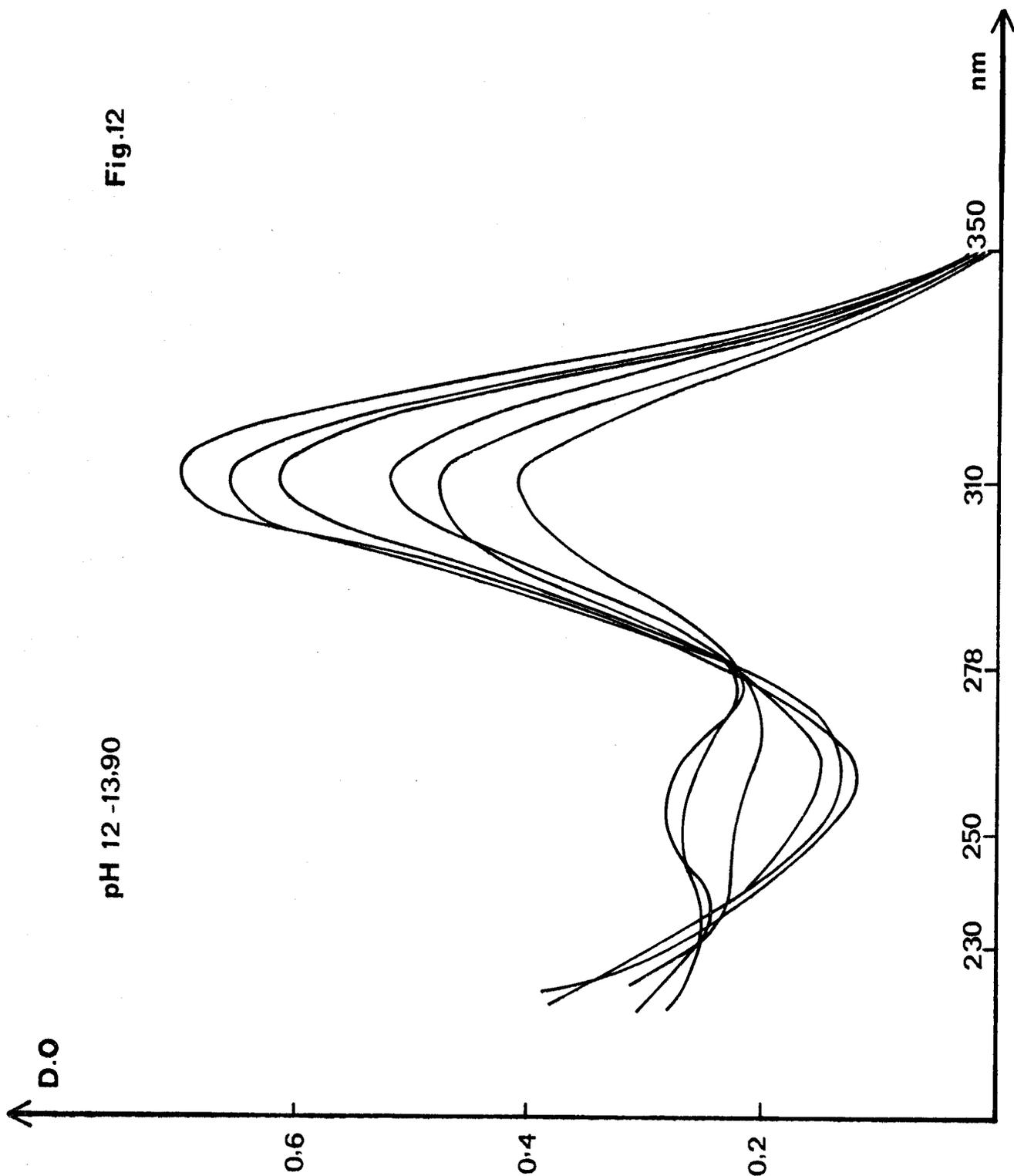
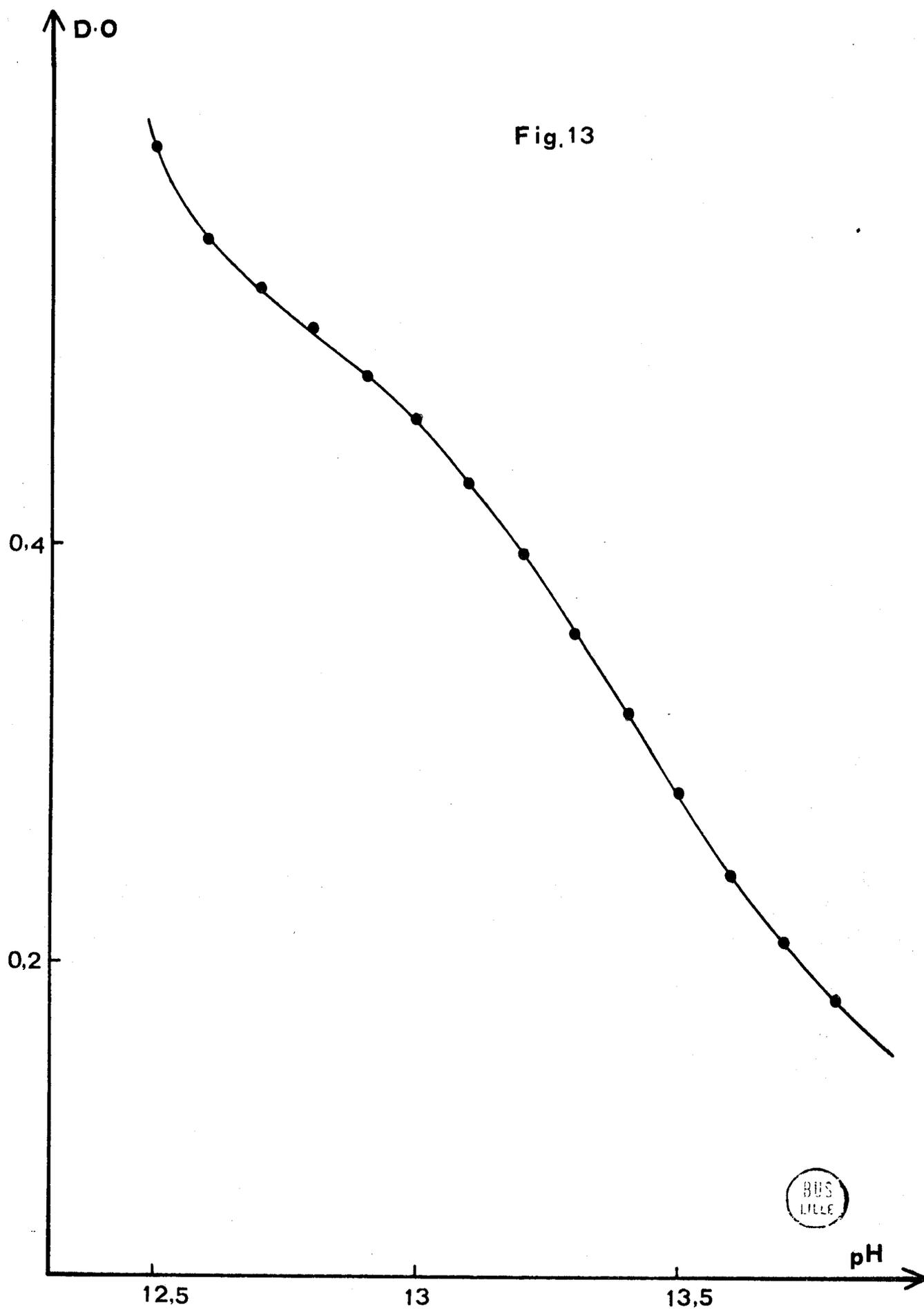


Fig.13



BUS
LILLE

ETUDE DES SELS SODIQUES

DE L'ACIDE VIOLURIQUE

Les travaux antérieurs (2, 9) montrent l'existence de trois acidités et donnent la préparation de trois sels normaux de l'acide violurique ainsi que celle d'un sel contenant deux moles d'acide violurique pour un atome de sodium, $C_4O_4N_3H_3$, $C_4O_4N_3H_2Na$.

Nous avons effectivement trouvé, par spectrophotométrie, trois acidités dont la dernière est très faible. Nous avons cherché à confirmer par une autre méthode, la conductimétrie, l'existence de ces acidités.

La figure 14 montre la neutralisation de l'acide violurique $5,01.10^{-3}$ mole/l par une solution de soude. Elle indique l'existence de deux points singuliers pour des rapports NaOH/Acide égaux respectivement à 1 et 2, ce qui vérifie les deux premières acidités. Par contre, rien ne permet de détecter la troisième qui se confond avec la conductance des ions OH^- . Il faut noter que le début de courbe est semblable à celle d'un acide faible, du type acide acétique. Nous pouvons en déduire immédiatement qu'en solution aqueuse, deux sels sodiques peuvent être préparés mais que le troisième a une forte tendance à l'hydrolyse.

PREPARATION DES SELS

Le sel monosodique s'obtient très facilement par neutralisation progressive d'une solution aqueuse d'acide violurique par la soude, celle-ci étant toujours en quantité inférieure au rapport 1/1. L'addition d'éthanol, en quantité au moins égale au volume de solution aqueuse, laisse déposer par refroidissement des cristaux de teinte rose violacée qui sont lavés à l'alcool puis séchés sous vide.

Pour les deux autres sels, nous avons préféré utiliser l'action de l'éthylate de sodium sur l'acide violurique en milieu éthanol anhydre. En excès d'éthylate de sodium, un sel de teinte rose rouge apparaît. L'analyse par échange d'ions montre qu'il s'agit, non du violurate trisodique,

mais du violurate disodique. Lorsque la quantité d'éthylate utilisée est plus faible, nous obtenons la présence simultanée du violurate monosodique et du violurate disodique. Il faut noter que la présence d'eau, en faible quantité, conduit systématiquement au violurate monosodique. Compte tenu des difficultés d'obtention des sels supérieurs, nous nous sommes intéressés uniquement au premier de ceux-ci, $C_4O_4N_3H_2Na$.

ANALYSE DU VIOLURATE MONOSODIQUE

La méthode la plus simple pour doser le cation Na^+ et l'anion $C_4O_4N_3H_2^-$ est l'échange d'ions.

Sur résine cationique Amberlite IR 120 (H), l'échange libère autant d'équivalents de H^+ que de Na^+ présent en solution. L'éluat consiste en une solution d'acide violurique dosée par pHmétrie.

Sur résine anionique Amberlite IRA 400 (Cl) l'échange libère autant d'équivalents de Cl^- que d'ions $C_4O_4N_3H_2^-$. Les ions Cl^- sont dosés par argentimétrie (potentiométrie avec électrode d'argent).

Les résultats obtenus confirment qu'il s'agit d'un sel monosodique de masse molaire 215 c'est à dire pour le violurate, la présence de deux moles d'eau.

Pour confirmation, plus particulièrement en ce qui concerne les éléments carbone, azote et hydrogène, nous nous sommes adressés au service de microanalyse du C.N.R.S. dont les résultats sont les suivants:

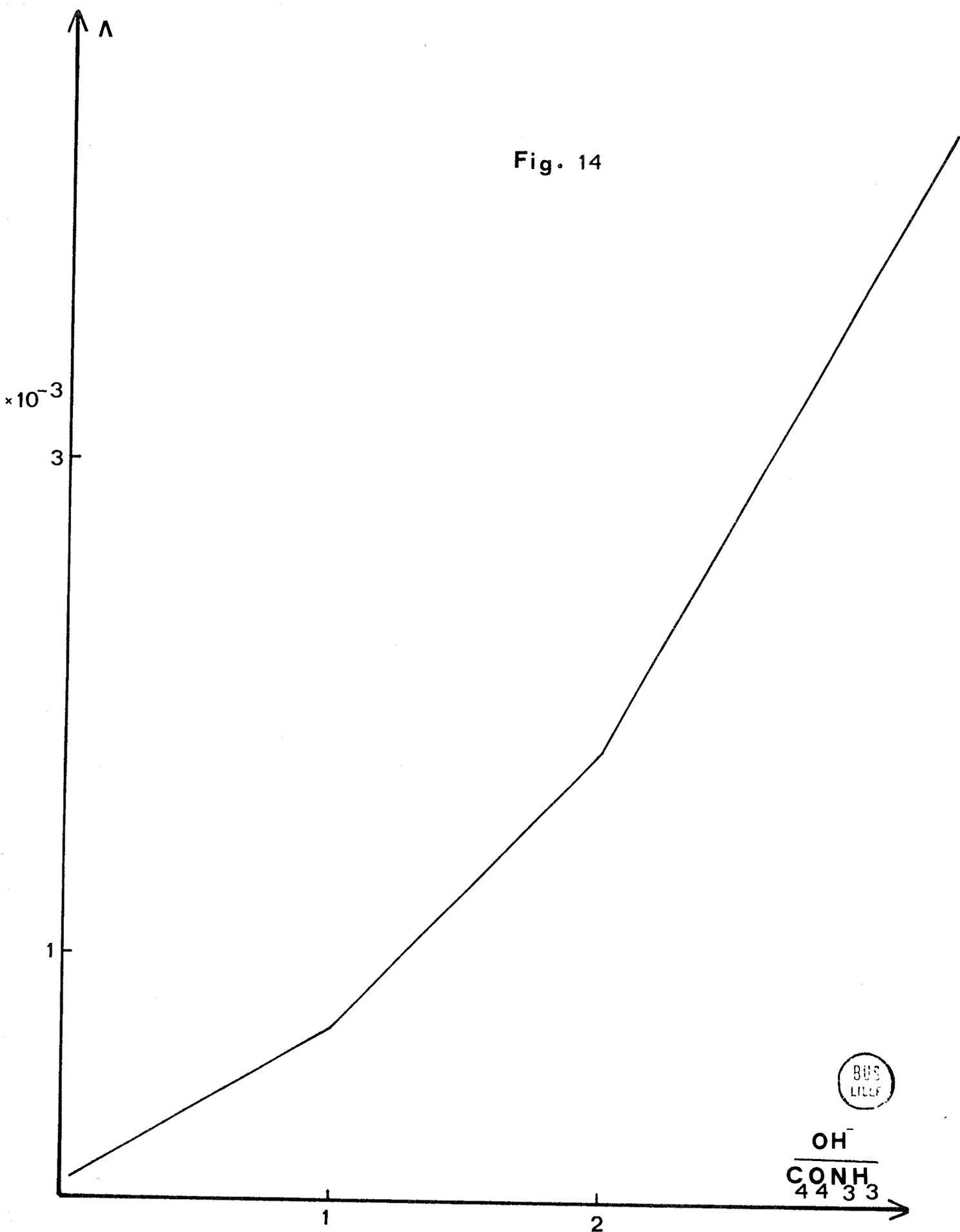
	C	N	H	Na
Théorique	22,34	19,52	2,81	10,69
Trouvé	22,35	19,42	2,79	10,69

Il s'agit bien du violurate monosodique dihydraté

ETUDE DU VIOLURATE MONOSODIQUE

Pour confirmer la présence des deux moles d'eau, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique, sous oxygène, avec un programme de

Fig. 14



chauffe de 150°/heure.

La figure 15 montre le thermogramme obtenu jusqu'à 476°C. Nous observons deux zones:

- De 110°C à 187°C se produit une perte correspondant aux deux moles d'eau.

- A partir de 232°C, une décomposition brutale se produit qui se continue ensuite très lentement jusqu'à 476°C. Il ne reste dans le creuset que du carbonate de sodium mélangé avec du carbone, celui-ci disparaissant progressivement sous forme de CO₂.

L'analyse thermique différentielle met en évidence ces mêmes phénomènes (Fig. 16):

- un pic endothermique lors de la déshydratation
- un pic exothermique très marqué lors de la décomposition.

Enfin, nous avons utilisé la spectrophotométrie infrarouge pour l'acide et le sel monosodique pour répertorier les différentes bandes d'absorption et observer les diverses modifications qu'apporteront les phénomènes de complexation.

L'acide violurique présente de nombreuses absorptions dans tout le domaine (4000 - 600 cm⁻¹), tout particulièrement pour la zone 3400 - 3500 cm⁻¹ et 2850 - 3150 cm⁻¹ où nous trouvons deux bandes très larges.

Dans le domaine 2000 - 600 cm⁻¹, les absorptions sont plus nettes mais aussi plus nombreuses: bandes à 1700, 1430, 1350, 1270, 1150, 1060, 800, 750 et 640 cm⁻¹.

Le violurate monosodique, dihydraté, a un spectre semblable, sauf dans le domaine 4000 - 2000 cm⁻¹ où nous n'observons pas les deux massifs. Dans l'autre partie du spectre, certaines bandes d'absorption sont déplacées vers de plus grandes longueurs d'onde: 1400, 1250, 1200, 1120, 1030 cm⁻¹. La bande 640 cm⁻¹ a disparu (Fig. 17).

Fig.15

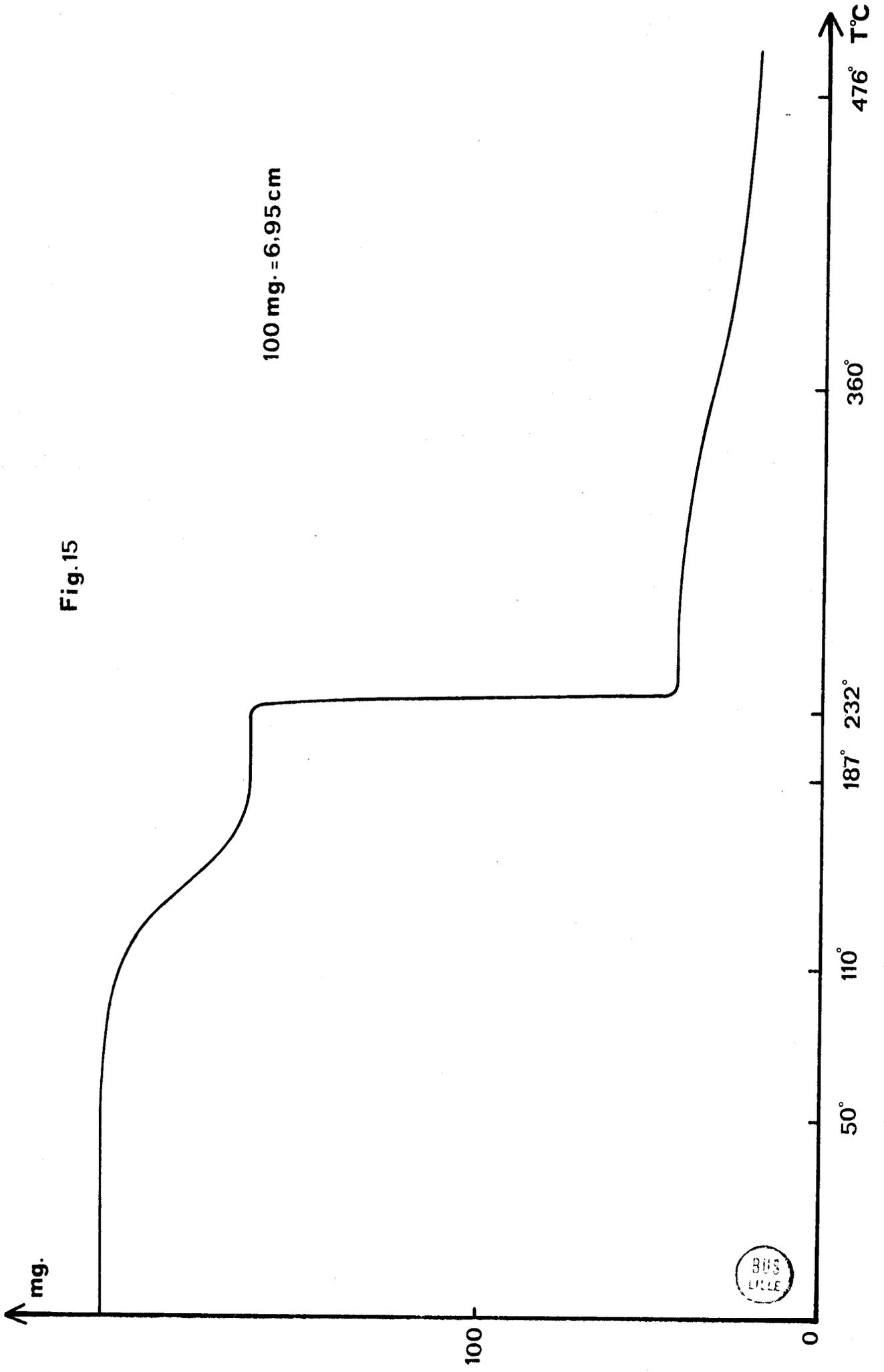
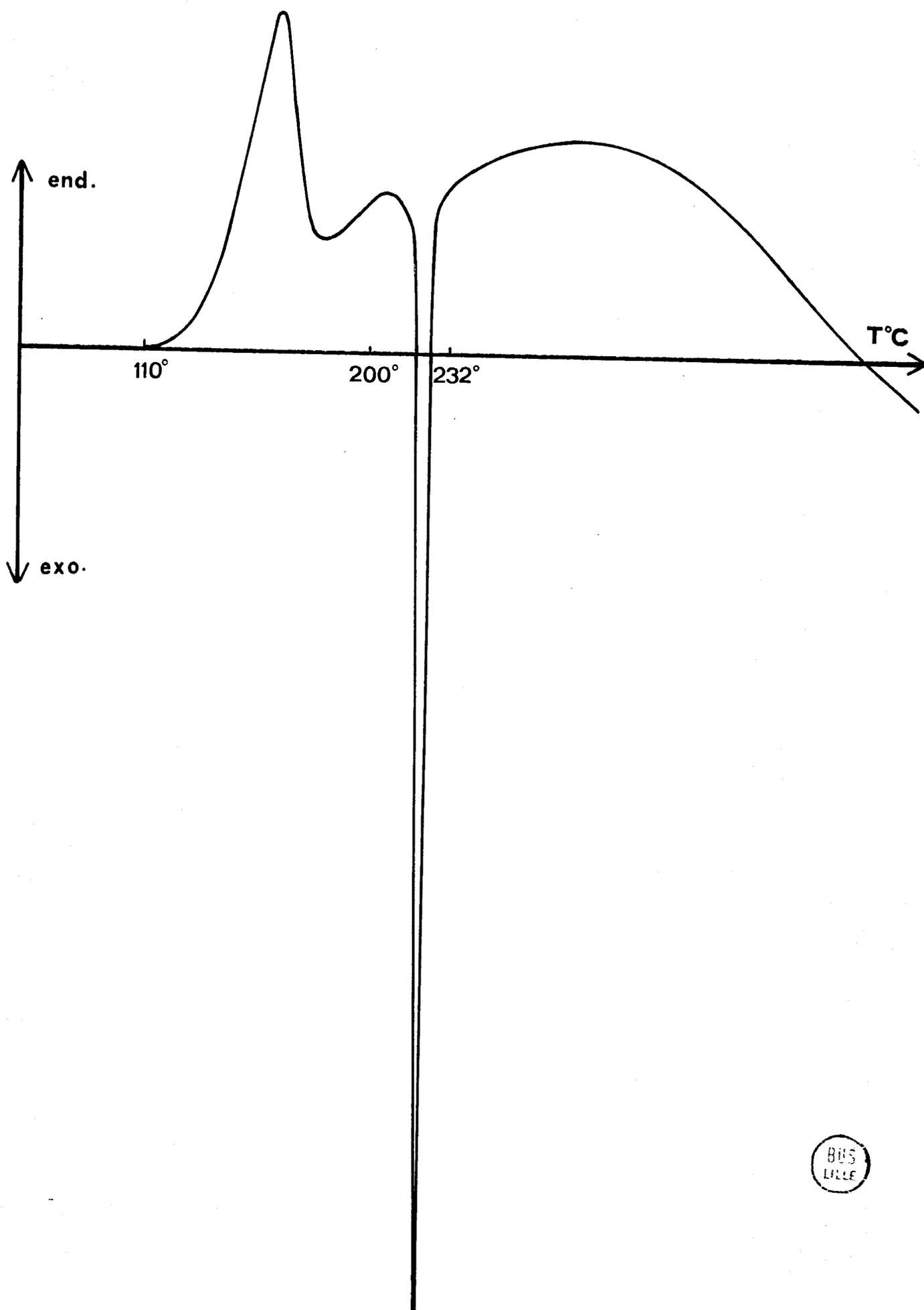
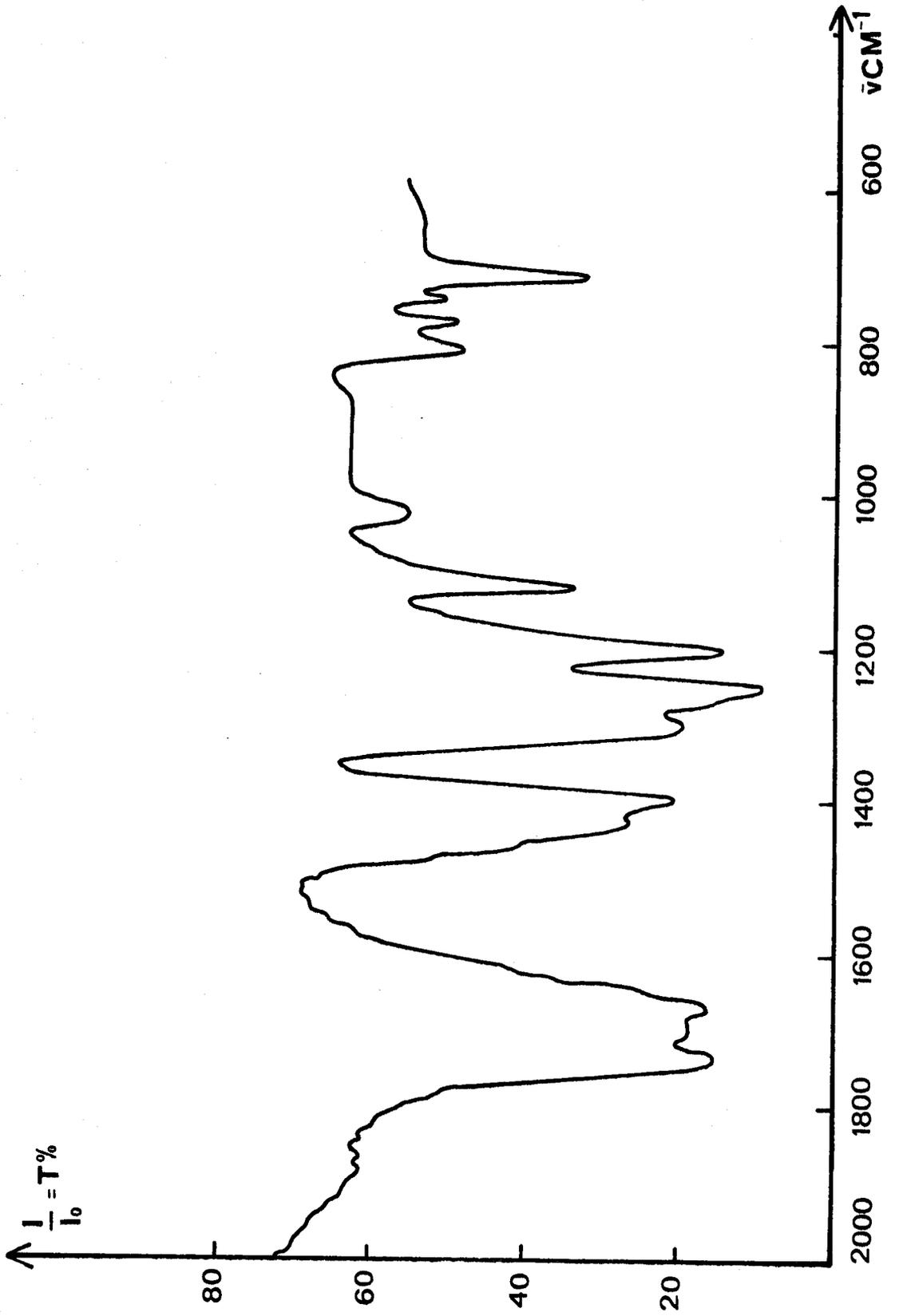


Fig.16



BUS
LILLE

Fig.17



BUS
LILLE

ETUDE DES VIOLURATES

DE CUIVRE

COMPLEXES DE L'ION CUIVRIQUE ET DE L'ACIDE VIOLURIQUE

Les complexes cuivriques de l'acide violurique sont signalés dans les différents travaux publiés à ce jour (9, 12) mais, en général, ceux ci ne se rapportent qu'à l'un ou l'autre des complexes et plus particulièrement au second complexe qui contient deux moles d'acide violurique pour un atome de cuivre et qui présente la particularité d'être peu soluble. Toutefois, aucune constante de stabilité n'a jamais été déterminée; aussi nous avons repris les recherches sur ces composés par un ensemble de méthodes permettant de mettre en évidence les deux complexes formés, de déterminer leurs formules et leurs constantes de stabilité.

A - METHODE CONDUCTIMETRIQUE

La faible solubilité ionique de l'un des complexes nous a obligé à utiliser des concentrations peu élevées en réactifs (10^{-4} à 4.10^{-4} M/l) de façon à éviter toute précipitation. De plus, en faisant varier les concentrations, nous pouvons étudier l'influence de la dilution, c'est à dire l'apparition ou la disparition d'une espèce selon les concentrations initiales des réactifs.

1) Addition d'acide violurique à une solution de perchlorate cuivrique

Nous ajoutons aux solutions de perchlorate de cuivre (10^{-4} , 2.10^{-4} et 4.10^{-4} M/l) des solutions d'acide violurique de concentrations 5.10^{-3} M/l pour les deux premiers cas et $2,5.10^{-2}$ M/l pour le troisième.

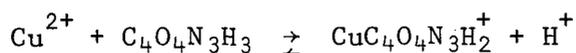
Quelle que soit la concentration initiale en $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ l'addition d'acide violurique se traduit par l'apparition d'une teinte jaune clair qui va en s'accroissant au fur et à mesure que la quantité de $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3$ croît.

Les courbes de variation de conductance en fonction du rapport acide violurique/ Cu^{2+} présentent trois parties distinctes séparées par deux points singuliers. (Fig. 18)

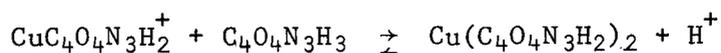
La conductance croît très rapidement jusqu'à des proportions de réactifs égales à 1/1 puis plus lentement par la suite. Les pentes des droites vont en décroissant au fur et à mesure des additions.

Le premier point singulier, pour le rapport 1/1, se retrouve inchangé aux trois concentrations de Cu^{2+} . Par contre, il en va différemment pour le second qui varie selon la concentration initiale mais sans rapport aucun avec celle-ci. Il passe de 2,22 pour 10^{-4} M/l à 2,60 pour $2 \cdot 10^{-4}$ M/l et 2,12 pour $4 \cdot 10^{-4}$ M/l.

L'augmentation de conductance, très rapide initialement, s'explique par une libération d'ions H^+ par suite de la réaction entre les ions Cu^{2+} et l'acide violurique, ce que traduit l'équation suivante:



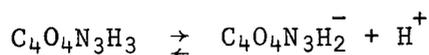
Ensuite la conductance croît plus lentement, la réaction se continue selon le schéma



Le fait que l'augmentation de conductance soit plus faible que prévue provient de deux phénomènes simultanés:

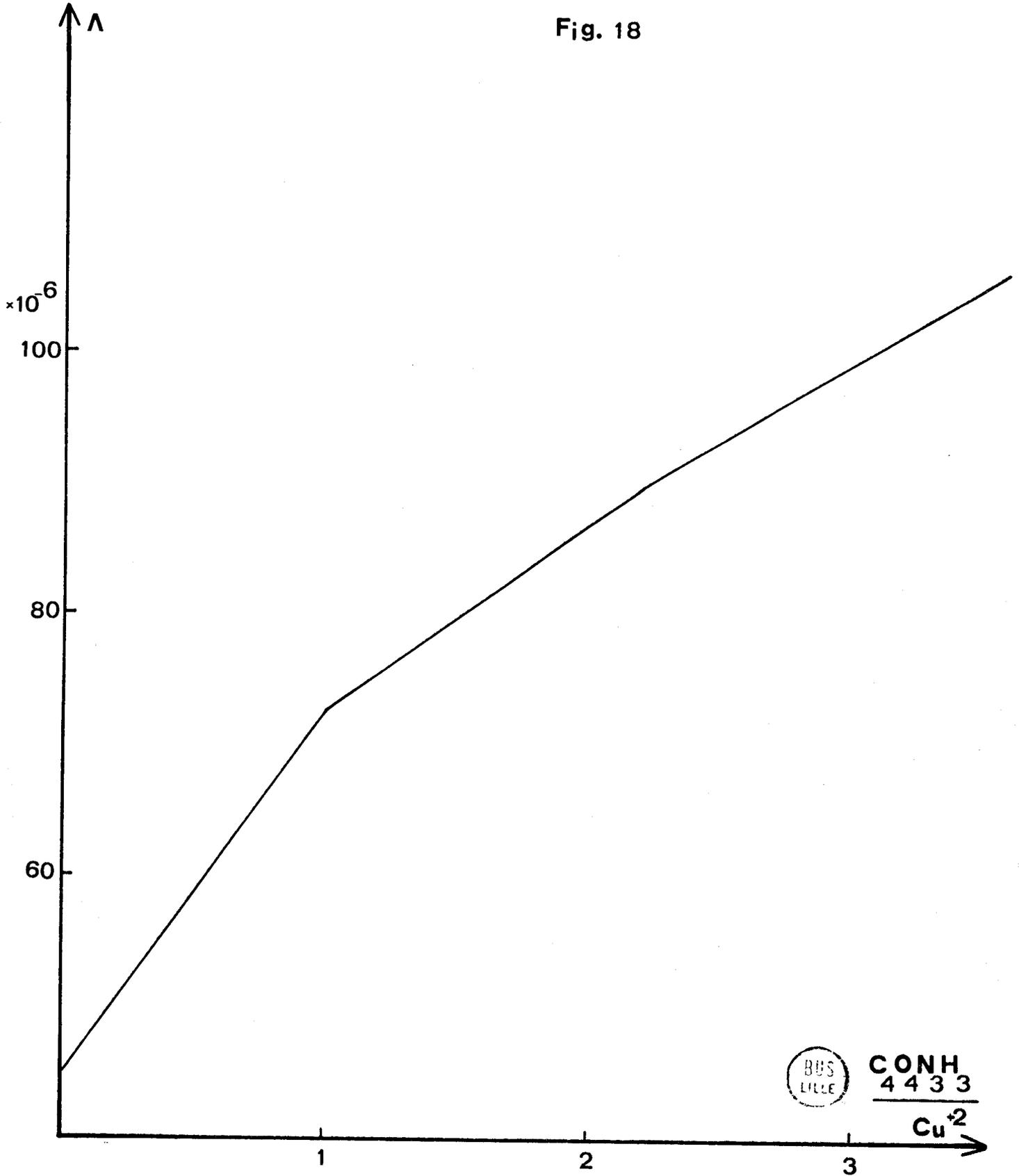
- le second équilibre conduit à une réaction moins quantitative que la précédente donc une libération de H^+ moins élevée avec, de plus, transformation d'une espèce ionique en une espèce neutre.

- l'influence des ions H^+ libérés sur l'équilibre acide base



qui fait rétrograder cet équilibre vers la gauche d'où consommation de H^+

Fig. 18



2) Addition de violurate monosodique à une solution de perchlorate de cuivre

Les concentrations de chacun des réactifs sont les mêmes que dans le cas précédent.

De la même façon, les additions de violurate monosodique se traduisent par l'apparition de la teinte jaune clair mais qui vire au jaune brun en excès de violurate lui même rose violacé.

La figure 19 montre les variations de la conductance au cours de l'addition de $\text{NaC}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2$; nous constatons, pour les concentrations en $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ égales à $2 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} mole/l, les mêmes points singuliers pour des rapports $\text{NaC}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2/\text{Cu}^{2+}$ égaux à 1 et 2. Les pentes des droites sont de plus en plus grandes lors de l'avancement de la réaction; elles sont toutefois inférieures au cas précédent. Pour la concentration en Cu^{2+} $4 \cdot 10^{-4}$ M/l, la première cassure existe toujours pour le rapport 1/1 mais il apparaît une seconde cassure pour le rapport 1,53. En ce point, nous constatons l'apparition au sein de la solution d'un précipité dont la quantité croît avec l'addition de violurate monosodique. Des phénomènes identiques se déroulent dans ce cas comme dans l'autre à la différence qu'aucune libération d'ions H^+ n'intervient, lesquels sont remplacés par les ions Na^+ .

3) Addition de perchlorate de cuivre à une solution d'acide violurique

Nous utilisons des concentrations en acide violurique égales à 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-4}$ M/l.

L'addition de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, dans tous les cas, conduit à l'apparition de la teinte jaune clair. La conductance de la solution croît constamment au cours de la réaction comme le montre la figure 20 relative à la concentration 10^{-4} M/l mais les mêmes phénomènes, concernant les pentes, se manifestent comme lors de l'addition inverse. Il apparaît par contre quelques différences.

Pour aucune des concentrations utilisées, la cassure pour le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3$ égal à 0,50 n'apparaît. Seul apparaît un point singulier pour le rapport voisin de 1/1 (0,96 à 0,98).

L'addition inverse ne donne pas, à priori, les mêmes résultats.

4) Addition de perchlorate de cuivre à une solution de violurate monosodique

Les concentrations en violurate monosodique sont 10^{-4} , 2.10^{-4} et 4.10^{-4} M/l.

La teinte jaune brun apparaît immédiatement dès l'addition de perchlorate cuivrique; elle tend vers le jaune clair par la suite au fur et à mesure de la disparition de l'ion $C_4O_4N_3H_2^-$.

Pour les trois concentrations, les phénomènes sont semblables. La conductance croît constamment mais les points singuliers se trouvent uniquement pour le rapport $Cu^{2+}/C_4O_4N_3H_2^-$ égal à 0,72, valeur très différente de celles trouvées lors de l'addition inverse qui confirment le résultat de l'addition de Cu^{2+} à la solution d'acide violurique (Fig. 21).

Il semble que, lors de ce sens d'addition, les complexes se forment simultanément d'autant plus facilement que le milieu ne contient pas d'ions H^+ formés par les réactions. Par contre, en présence d'ions H^+ , le premier complexe est l'espèce prédominante et sa stabilité est plus grande que celle du second.

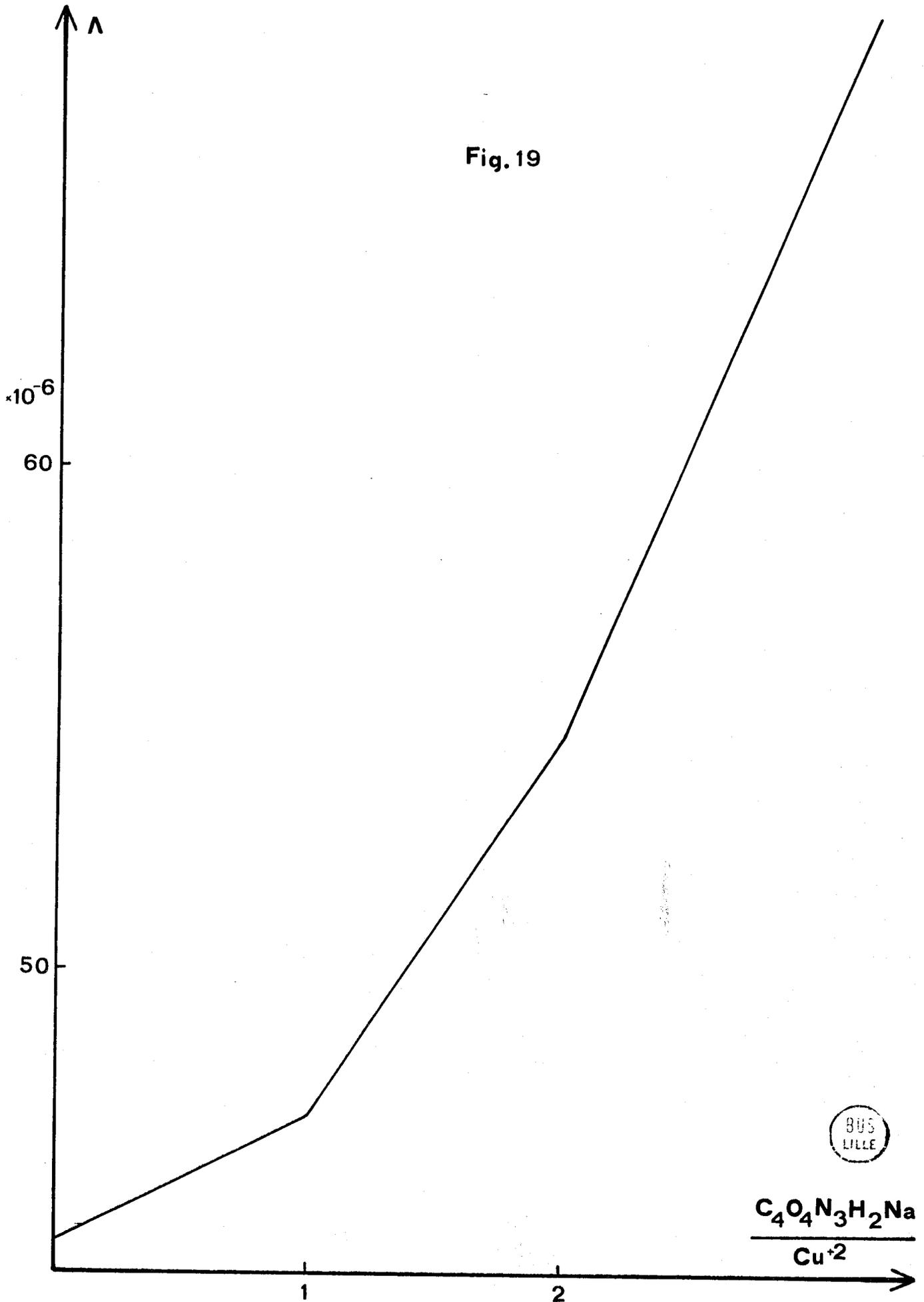
B - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Les complexes et les produits initiaux étant différemment colorés il est intéressant de suivre les réactions par spectrophotométrie U.V. et visible. Afin de déterminer les zones de pH les plus favorables à la formation des complexes, nous avons, dans un premier temps, suivi les variations de densité optique en fonction du pH pour différents rapports $Cu^{2+}/C_4O_4N_3H_3$ puis nous avons utilisé la méthode de Job à pH fixe ainsi que la méthode du rapport molaire.

1) Variation de la densité optique en fonction du pH

Nous nous sommes fixés comme rapports initiaux les valeurs 1, 2, 3 et 5 de façon que l'acide violurique ou l'ion violurate soit toujours excédentaire. La force ionique est maintenue constante et égale à 10^{-1} M/l (milieu $NaClO_4$) et nous avons fait varier le pH par addition de soude

Fig. 19



BUS
LILLE

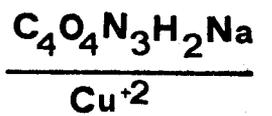
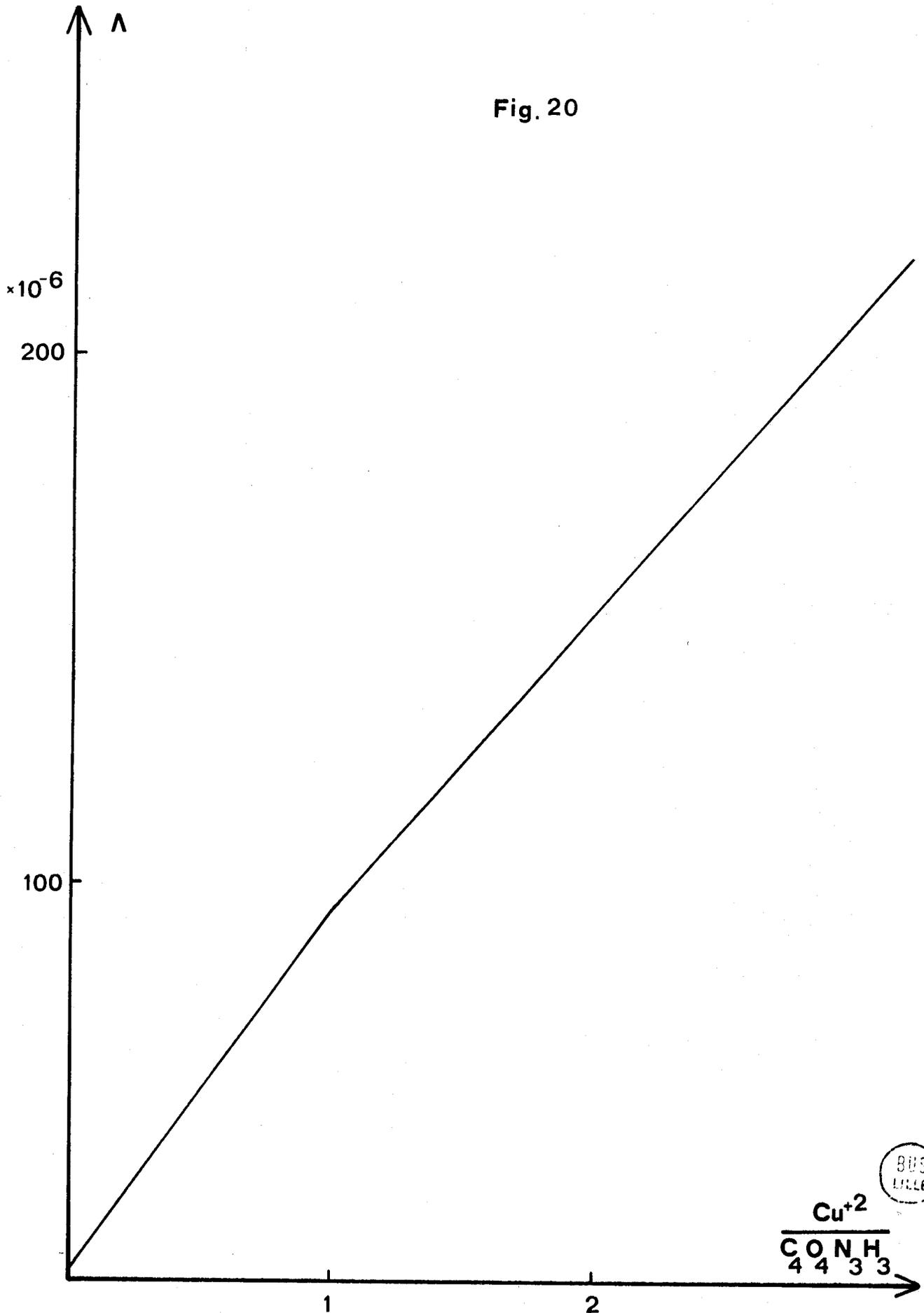


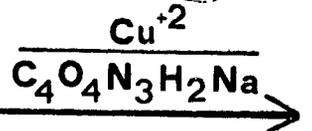
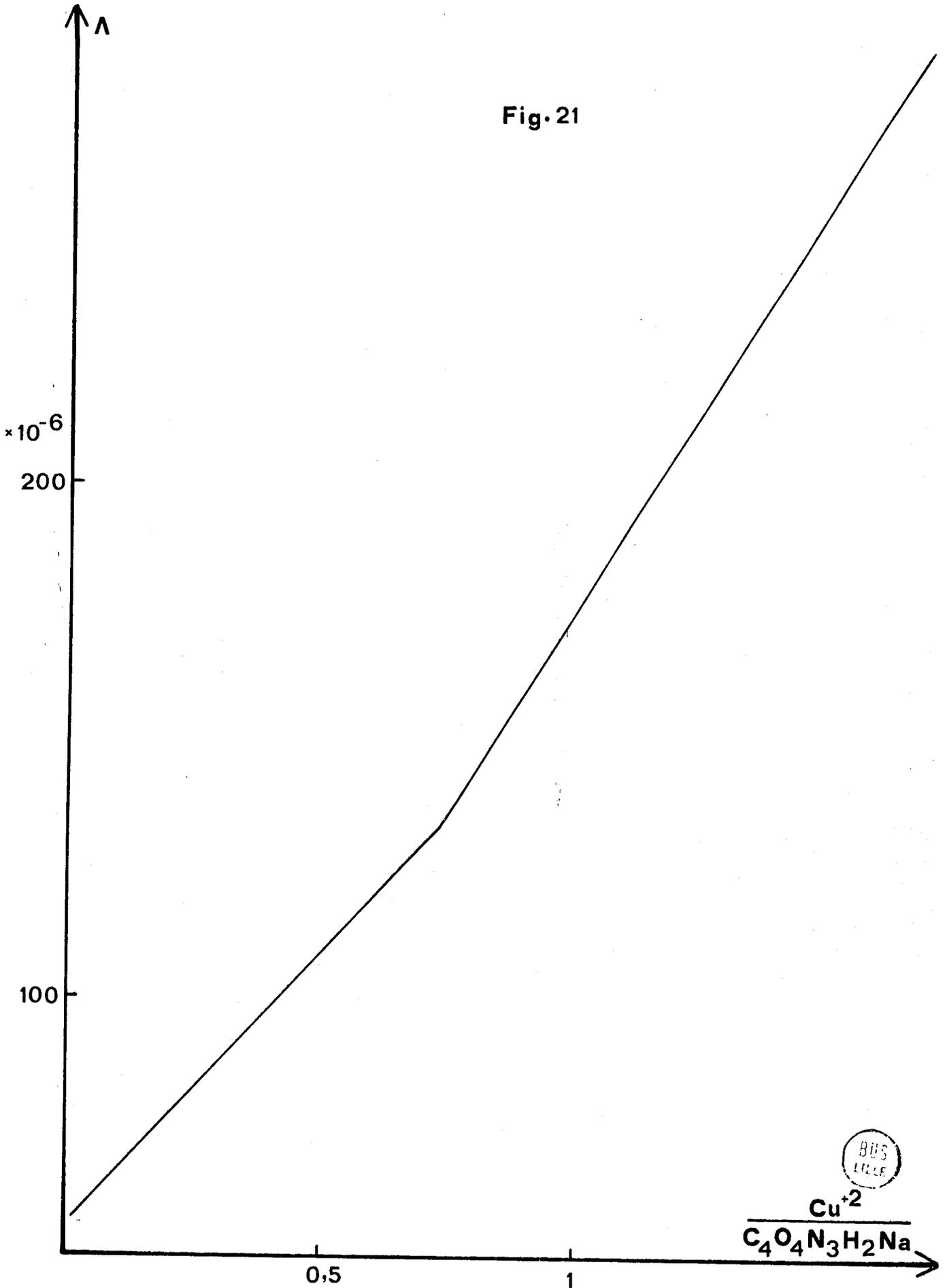
Fig. 20



Cu^{2+}
CONH
4 4 3 3

BUS
FILE

Fig. 21



($3 < \text{pH} < 9$). Dans tous les cas, la concentration en $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ est constante et égale à $3 \cdot 10^{-4}$ M/l.

Pour le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3$ égal à 1, les courbes de densité optique en fonction de la longueur d'onde sont toutes semblables; elles présentent un maximum pour 414 nm, immédiatement avant celui correspondant à l'ion $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2^-$.

Pour cette longueur d'onde (414 nm), les valeurs de la densité optique en fonction du pH sont représentées sur la figure 22. Ces valeurs sont peu élevées et ne dépassent pas la valeur 0,4 en cuve de 1 cm.

De plus, nous ne pouvons dépasser le pH 5,50 à partir duquel commence à apparaître un précipité.

Cette figure montre, qu'après un palier dans le domaine de pH 3,50 - 3,85, la densité optique croît linéairement avec le pH (3,85 - 4,50) puis marque de nouveau un palier. Nous pouvons en déduire que le pH optimum pour la formation de complexes est 4,50 - 4,60, valeur à laquelle nous nous sommes placés par la suite.

Pour les autres rapports, l'ensemble des courbes est identique et nous ne traiterons que le rapport 2/1.

Dans ce cas, le pH peut varier de 3,5 à 9 sans inconvénient, aucune précipitation n'intervenant.

La figure 23 donne quelques spectres obtenus en fonction de la longueur d'onde. Nous constatons que les densités optiques sont nettement plus élevées (rapportées à un trajet optique de 1 cm). Jusqu'à pH 5,18, le maximum situé à 414 nm se retrouve nettement marqué avant la remontée due à l'absorption de $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2^-$. Après cette valeur de pH, le maximum est de moins en moins accusé pour être pratiquement remplacé par un épaulement vers pH 9.

La courbe de variation de densité optique (Fig.24) en fonction du pH montre la présence de deux paliers dans les domaines de pH respectifs 4,5 - 5,5 et 7,5 - 9, précédés chaque fois par une partie linéaire. La première partie correspond à celle précédemment vue pour le rapport 1/1 et à la première neutralisation de l'acide violurique.

La deuxième zone linéaire traduit la neutralisation d'un composé acide contenant nécessairement plus d'acide violurique que de cuivre.

En effet, les solutions passent progressivement de la teinte jaune à une teinte verte. C'est donc la seconde acidité de l'acide violurique qui intervient, nettement augmentée par formation de complexes.

2) Méthode de Job

La méthode de Job est suffisamment connue pour éviter d'en développer de nouveau la théorie, seuls les résultats obtenus seront donnés.

Compte tenu des résultats précédents, nous avons fixé le pH par une solution tampon (acétate) à la valeur 4,59, pour une force ionique constante 10^{-1} M/l. Il faut noter que, heureusement, les complexes Cu^{2+} - acétate ne sont pas suffisamment stables pour interférer avec la réaction étudiée.

Trois concentrations (acide violurique + Cu^{2+}) sont utilisées: 2.10^{-4} , 4.10^{-4} et 2.10^{-3} M/l. Les densités optiques sont mesurées pour des longueurs d'onde réparties de part et d'autre du maximum (370 - 390 - 415 - 430 - 450 - 470 nm). Les variations de concentration nous permettent de suivre l'influence de la dilution tandis que le changement de longueur d'onde permet de voir les déplacements possibles du maximum de la courbe de Job, c'est à dire la coexistence ou non de deux complexes au pH donné.

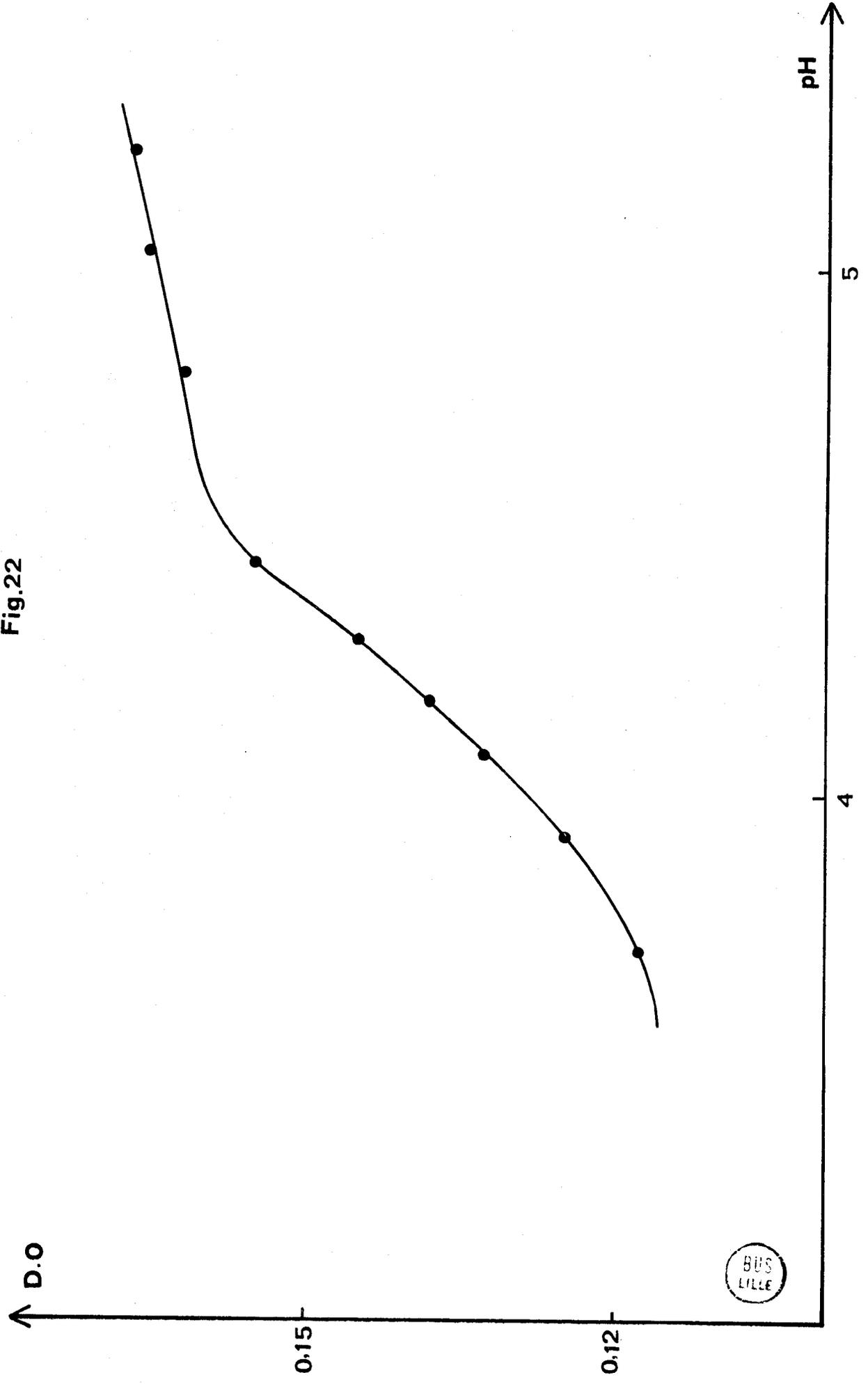
Pour la concentration totale 2.10^{-4} M/l, les courbes de Job ne donnent qu'un seul maximum, pour des proportions de réactifs égales à 1/1, quelle que soit la longueur d'onde utilisée (Fig.25).

Pour les deux autres concentrations globales, nous obtenons des résultats identiques et qui diffèrent du cas précédent. Nous retrouvons effectivement le maximum de la courbe de Job pour le rapport 1/1 à 415 et 430 nm mais celui-ci est déplacé dans le sens des quantités croissantes en acide violurique pour toutes les autres longueurs d'onde (Fig.26).

Il existe donc, pour ces concentrations, un second complexe contenant plus d'acide violurique que de cuivre, ce même complexe n'étant pas mis en évidence pour la concentration 2.10^{-4} M/l.

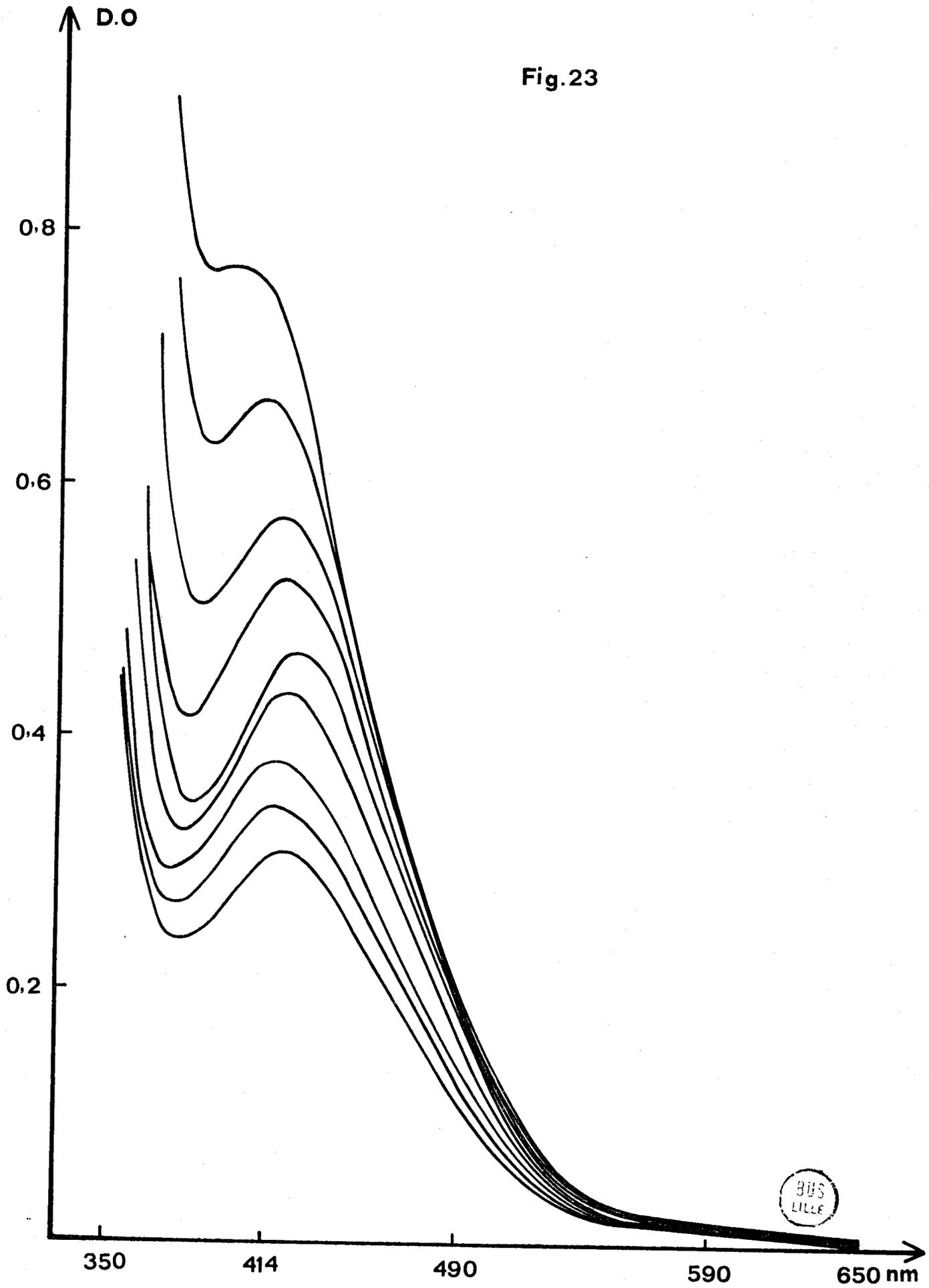
Toutefois, comme le montrent les figures 25 et 26, il est possible d'obtenir une valeur approximative de la constante de stabilité du complexe 1/1 à force ionique constante en milieu acétate - perchlorate de sodium.

Fig.22



BUS
LILLE

Fig.23



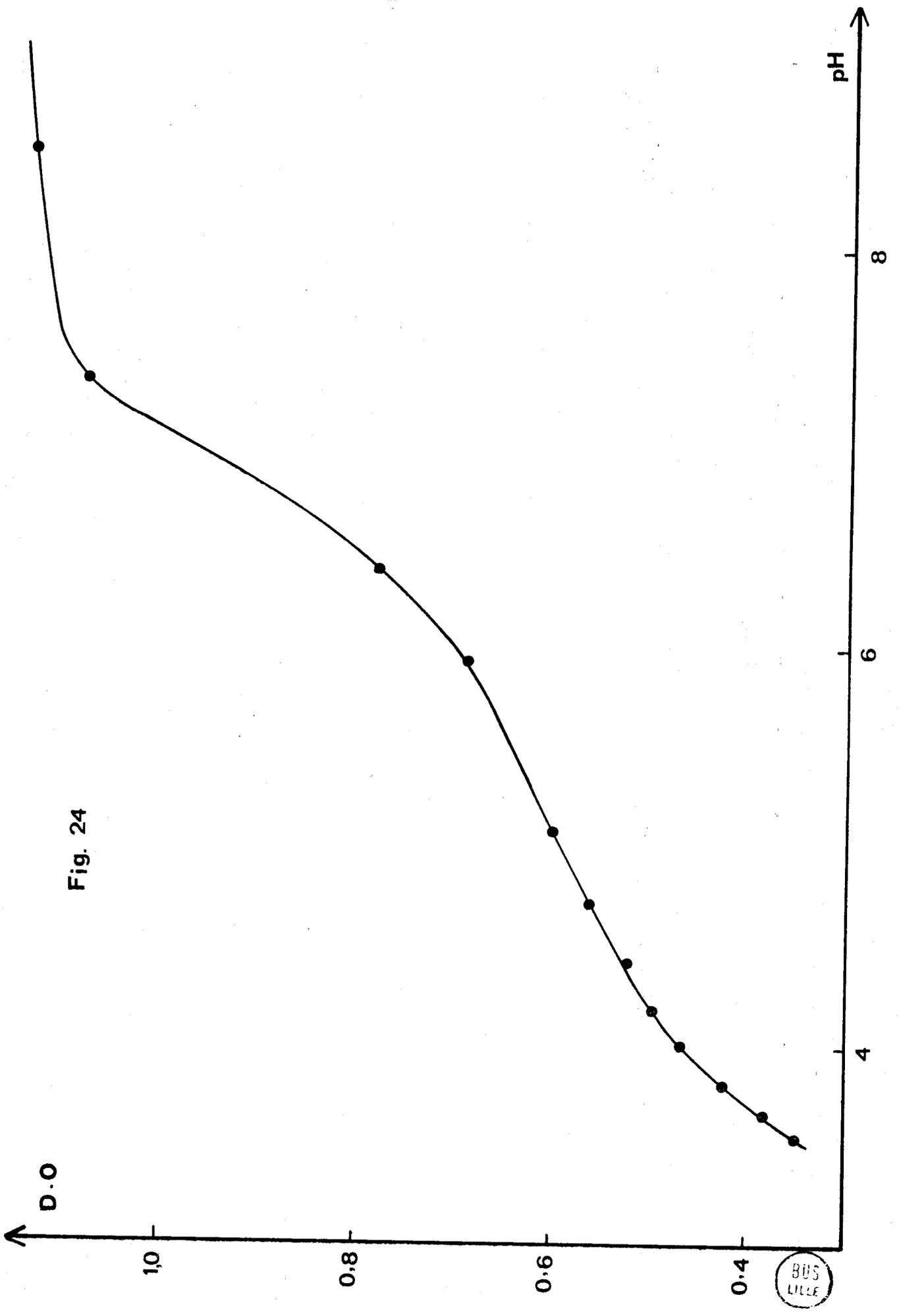


Fig. 24

Cette constante K s'écrit :

$$K = \frac{|\text{CuA}^+|}{|\text{Cu}||\text{A}^-|}$$

Utilisant la courbe de Job et en utilisant le taux de formation de complexe α (rapport de la densité optique mesurée à la densité optique théorique dans le cas d'une réaction quantitative), la constante K devient :

$$K = \frac{\alpha(1 + \frac{\{\text{H}^+\}}{k_M})}{(1 - \alpha)^2 C}$$

Le terme $1 + \{\text{H}^+\}/k_M$ tient compte du fait que la concentration de l'espèce A^- n'est pas la simple différence entre la concentration totale du ligand et celle du complexe mais que l'espèce acide HA existe simultanément.

Les calculs effectués pour $2 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ M/l à diverses longueurs d'onde fournissent une valeur moyenne de $5 \cdot 10^4$ pour K.

3) Méthode du rapport molaire

Pour mettre en évidence le complexe supérieur, nous avons utilisé la méthode du rapport molaire en gardant constantes successivement la concentration de l'acide violurique et celle de l'ion cuivrique.

a) Addition de l'acide violurique à l'ion cuivrique

Le pH est fixé par un tampon acétate (4,61). Trois concentrations initiales en $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sont utilisées: 10^{-4} , $3 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M/l. Dans ce dernier cas, les mesures sont faites immédiatement après mélange pour éviter toute précipitation qui intervient après une heure environ.

La figure 27 donne les variations de densité optique en fonction du rapport $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3/\text{Cu}^{2+}$ pour la concentration 10^{-4} M/l en $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Elle montre la présence d'un seul point singulier pour le rapport 1/1 quelle que soit la longueur d'onde utilisée (400 - 415 - 430 - 450 nm). Par contre, pour les deux autres concentrations, nous notons la présence de deux casures pour les rapports 1/1 et 2/1 (Fig. 28). Dans tous les cas, la densité optique croît constamment par suite de l'absorption de l'ion violurate. L'allure des courbes montre que la réaction, au pH considéré, est pratiquement quantitative et qu'il n'est pas possible d'exploiter mathématiquement

les résultats pour obtenir les constantes.

b) Addition de Cu^{2+} à l'acide violurique

L'addition inverse, au même pH et aux mêmes concentrations, conduit à des résultats semblables. Mais, les ions cuivriques ne présentant aucune absorption dans le domaine de longueurs d'onde exploité, nous constatons que la densité optique se stabilise dès que les ions Cu^{2+} se trouvent en excès (Fig. 29).

C - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons, dans un premier temps, neutralisé différents mélanges d'acide violurique et de Cu^{2+} , en proportions variables (1/1 - 1/2 - 1/4 - 1/8) mais en gardant constantes la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (10^{-3} mole/l) et la force ionique ($I = 0,1$) (Fig. 30)

Cette figure montre que plus le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3$ diminue, plus les courbes de titrage sont décalées vers les milieux acides. De plus, quel que soit le rapport envisagé, la première inflexion correspond toujours à un rapport $\text{NaOH}/\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3$ égal à 1, c'est à dire à la neutralisation de la première acidité de l'acide violurique. Il apparaît ensuite sur chaque courbe une deuxième inflexion d'autant moins marquée que la quantité d'acide violurique est plus grande. L'écart entre ces deux inflexions tend vers une limite égale à deux moles de soude par atome de cuivre. Il est évident que ce rapport $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}$ est lié directement à la concentration des complexes et plus particulièrement à celle du complexe acide qui croît en même temps que la quantité d'acide violurique en solution. Il nous faut aussi noter que la précipitation de différents composés intervient pour des rapports $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ variables selon les proportions initiales de réactifs.

Quand ces proportions sont égales, un précipité apparaît aussitôt que $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+} = 1$ est atteint; pour toutes les autres proportions, la précipitation se produit d'autant plus rapidement que la quantité d'acide violurique initiale est plus grande, toujours avant la première inflexion.

Pour déterminer les constantes de stabilité, il faut diminuer la concentration initiale en Cu^{2+} de façon à empêcher toute précipitation sans

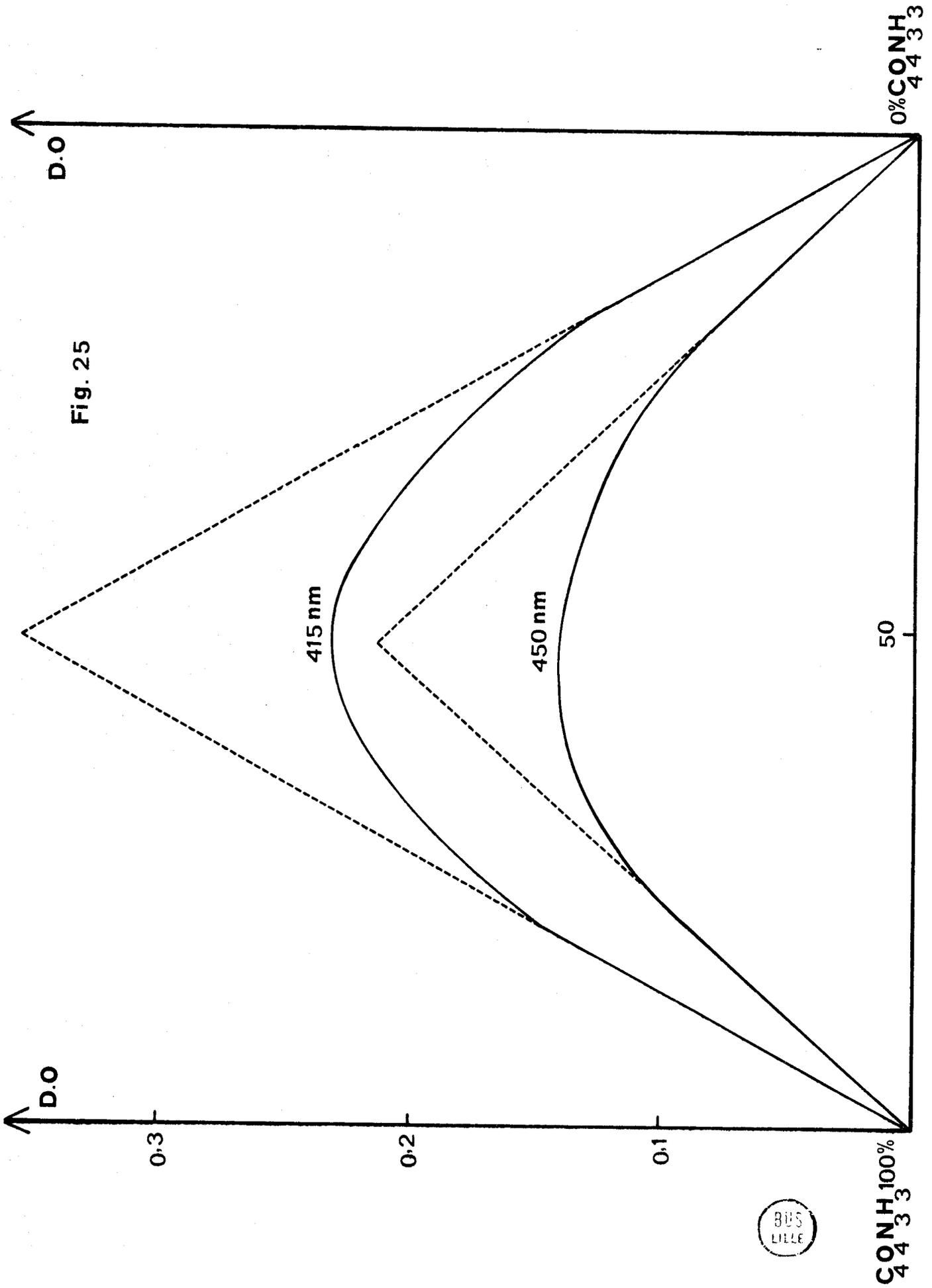
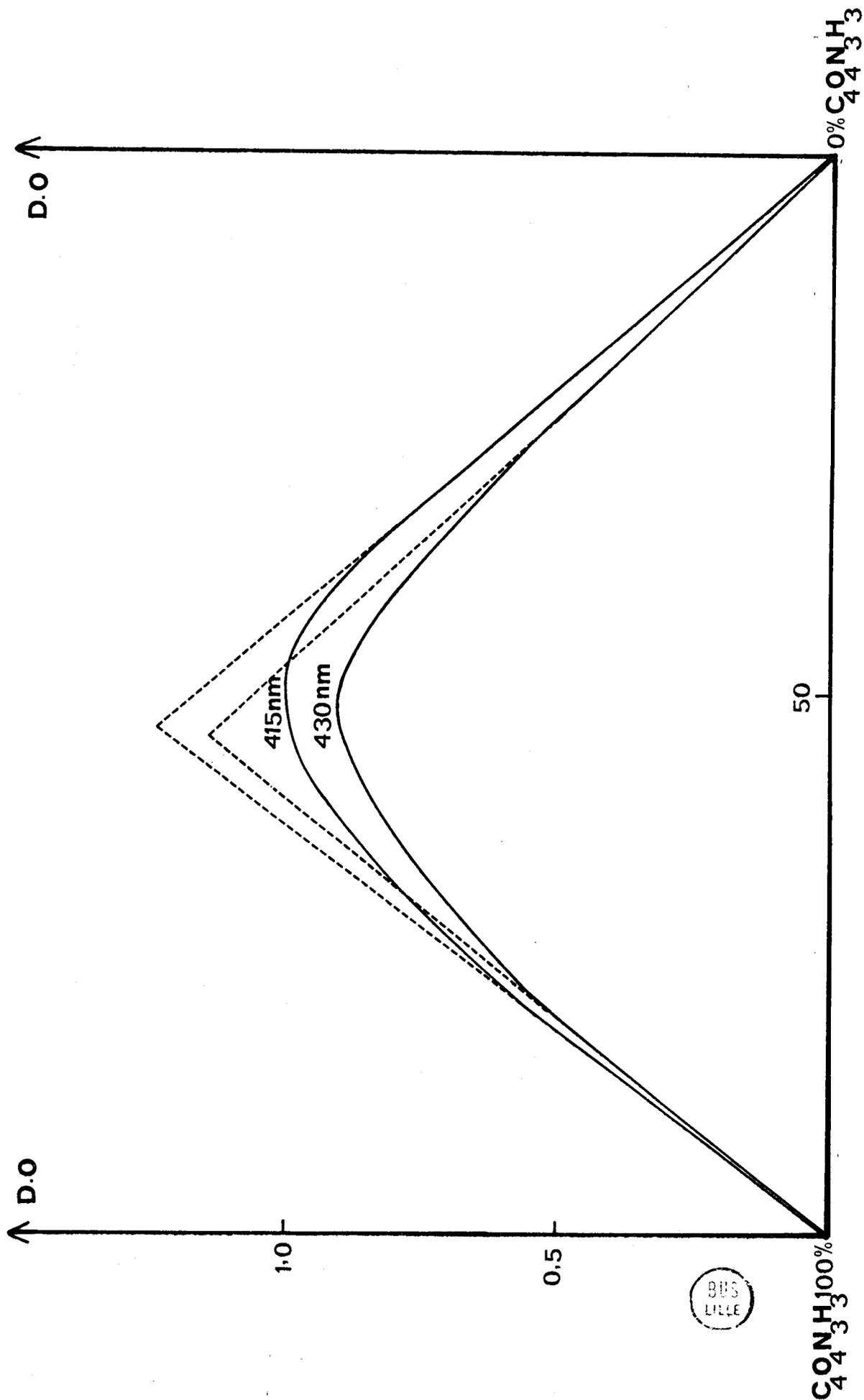


Fig. 25



Fig. 26



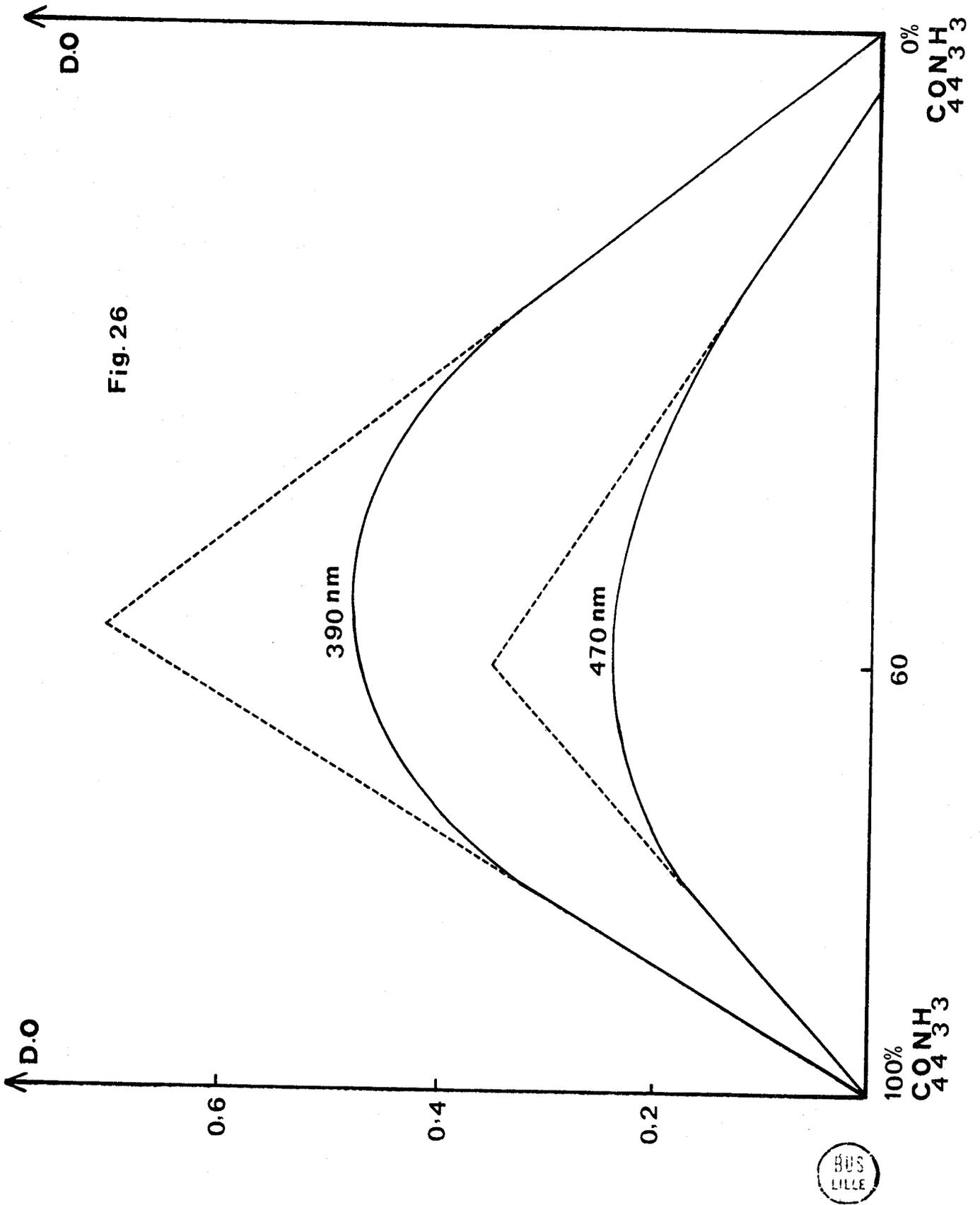


Fig. 26

Fig.27

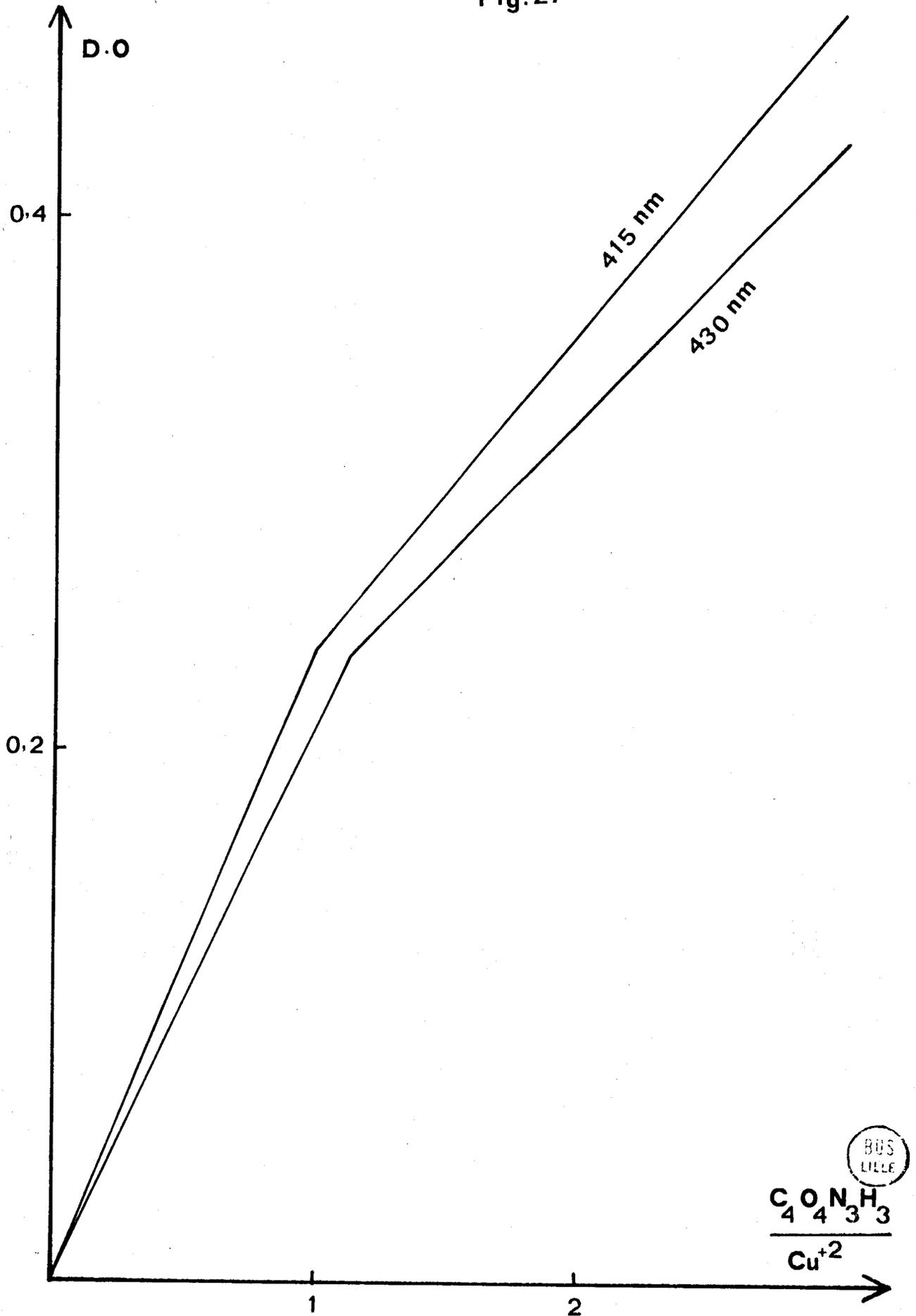
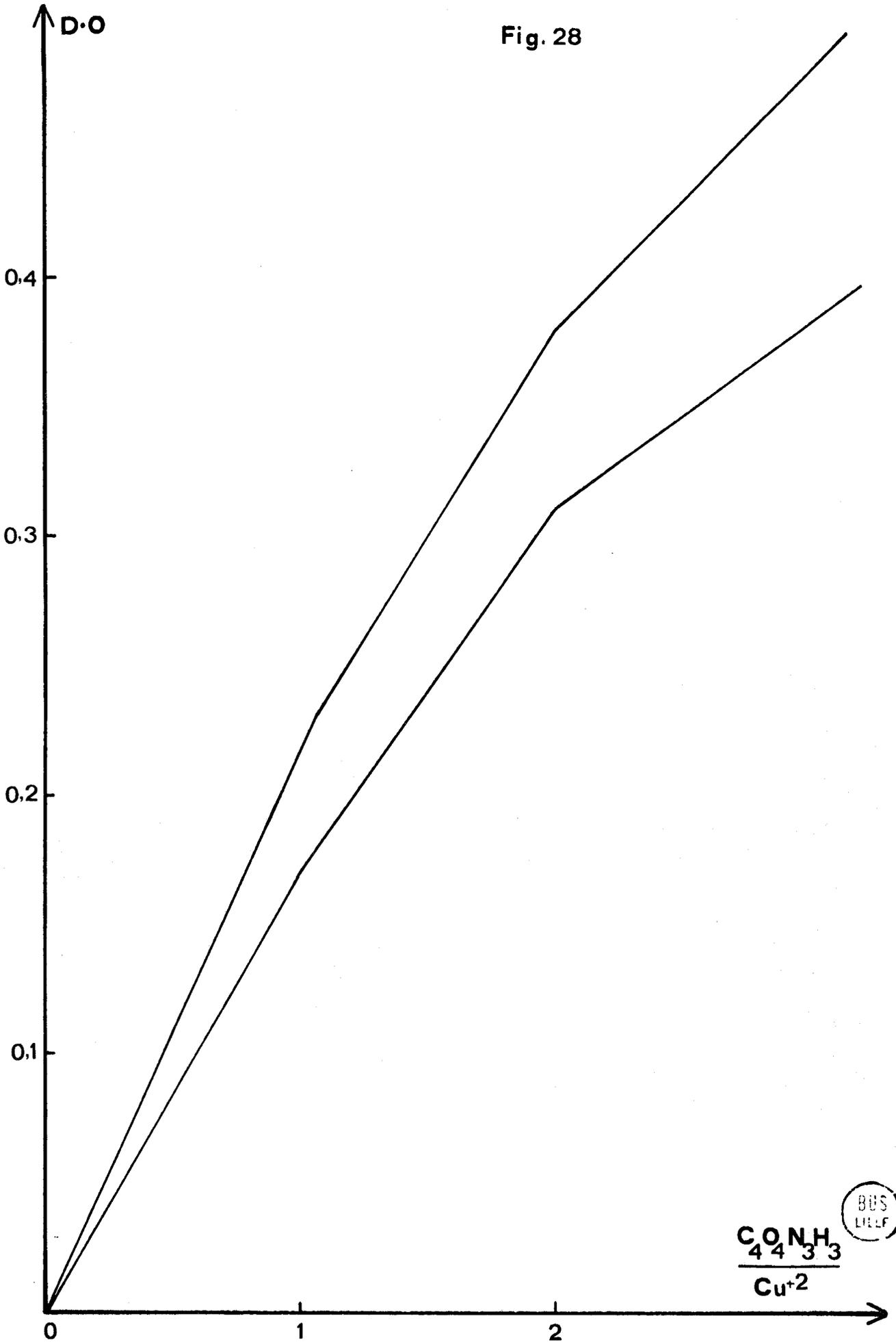


Fig. 28



$\frac{\text{CONH}}{4433}$
 Cu^{+2}

BUS
LIEF

Fig. 29

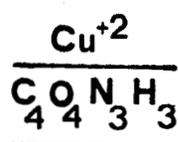
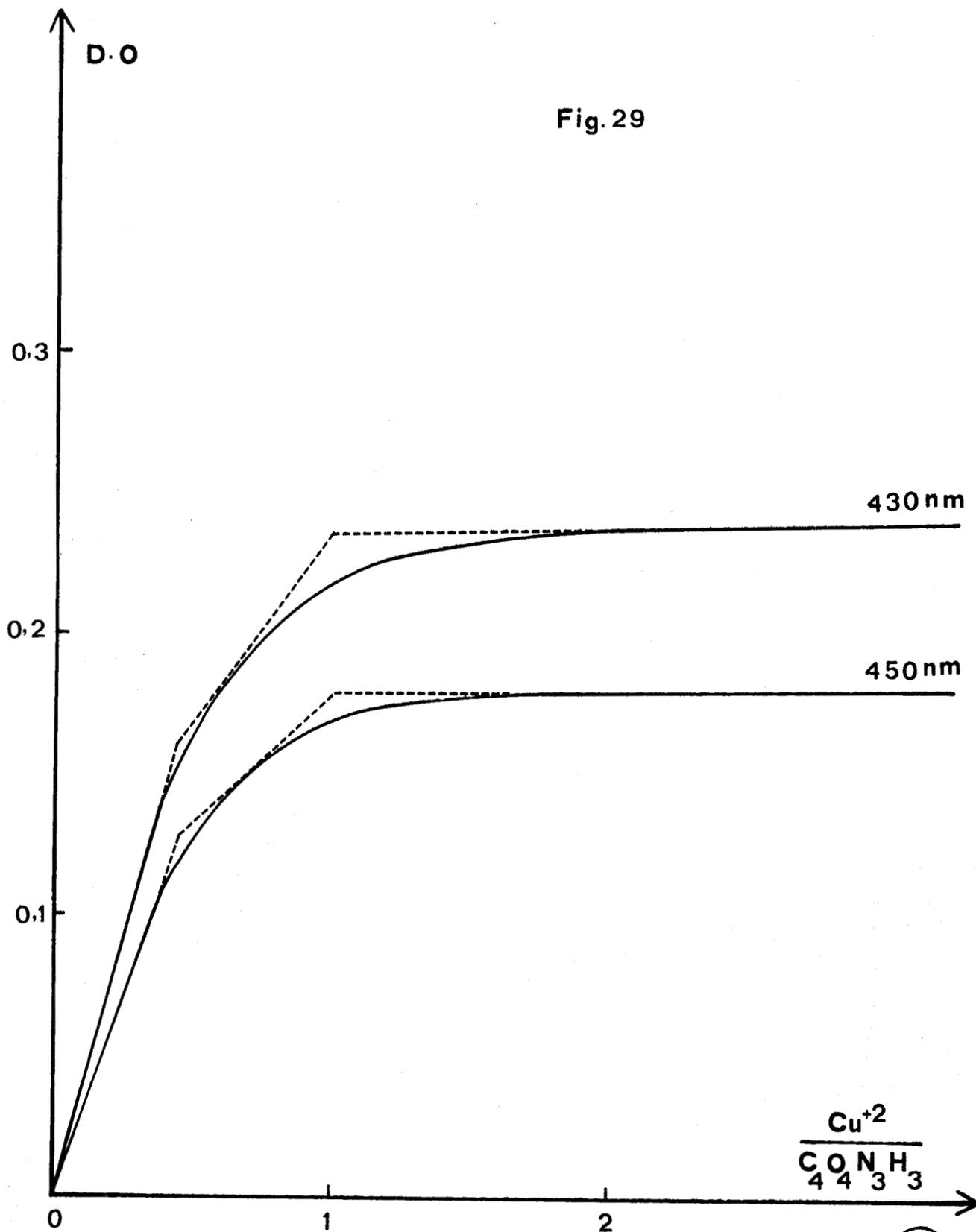
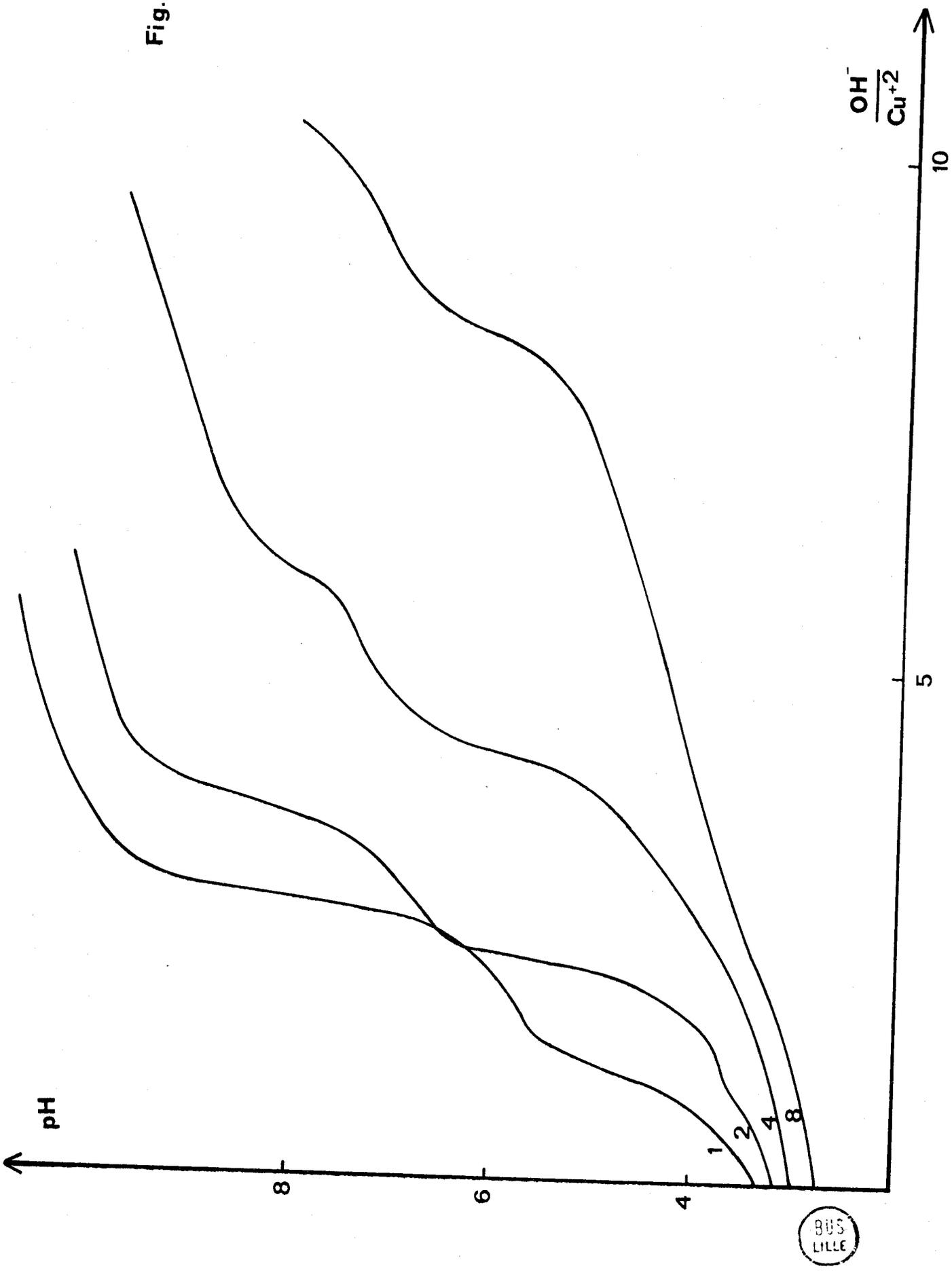


Fig. 30



nuire à la précision. Nous avons pris une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ M/l en acide violurique et $2 \cdot 10^{-4}$ M/l en Cu^{2+} , ce qui permet d'ajouter la soude ou l'acide nitrique sans inconvénients.

En utilisant les conservations de masse en métal et en ligand ainsi que la neutralité électrique de la solution, il est possible de calculer les constantes de stabilité.

Conservation de masse:

$$C_M = |\text{Cu}^{2+}| + |\text{CuA}^+| + |\text{CuA}_2|$$

$$C_A = |\text{A}^-| + |\text{HA}| + |\text{CuA}^+| + |\text{CuA}_2|$$

$$|\text{NO}_3^-| = 2 C_M$$

Neutralité électrique:

$$|\text{H}^+| + 2|\text{Cu}^{2+}| + |\text{CuA}^+| + |\text{Na}^+| = |\text{NO}_3^-| + |\text{OH}^-| + |\text{A}^-|$$

La combinaison de ces relations conduit à:

$$|\text{HA}| = C_A + |\text{OH}^-| - |\text{H}^+| - |\text{Na}^+|$$

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

La fonction de formation de Bjerrum \bar{n} , qui représente le nombre moyen de ligands par atome de métal, se détermine à partir de la relation précédente:

$$\bar{n} = \frac{C_A - |\text{A}^-| - |\text{AH}|}{C_M}$$

$$\bar{n} = \frac{C_A - |\text{AH}| \left(1 + \frac{k_M}{\{\text{H}^+\}}\right)}{C_M}$$

qui s'écrit aussi en fonction des constantes β_n

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 |A^-| + 2\beta_2 |A^-|^2}{1 + \beta_1 |A^-| + \beta_2 |A^-|^2}$$

Le réarrangement de cette dernière relation sous forme d'équation d'une droite donne:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) |A^-|} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} |A^-|$$

La figure 31 représente la fonction

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) |A^-|} = f \left(\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} |A^-| \right)$$

qui donne β_1 comme ordonnée à l'origine et β_2 comme pente.

Nous trouvons ainsi à force ionique 0,5:

$$\beta_1 = \frac{|CuA^+|}{|Cu^{2+}| |A^-|} = 2.10^4$$

$$\beta_2 = \frac{CuA_2}{|Cu^{2+}| |A^-|^2} = 2,5.10^7$$

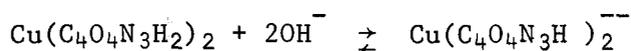
d'où

$$k_2 = \frac{CuA_2}{|CuA^+| |A^-|} = 1,25.10^3$$

Le complexe $Cu(C_4O_4N_3H_2)_2$ est moins stable que le complexe $Cu(C_4O_4N_3H_2)^+$ en se basant uniquement sur les valeurs de K_1 et K_2 mais sa stabilité se trouve renforcée par sa faible solubilité.

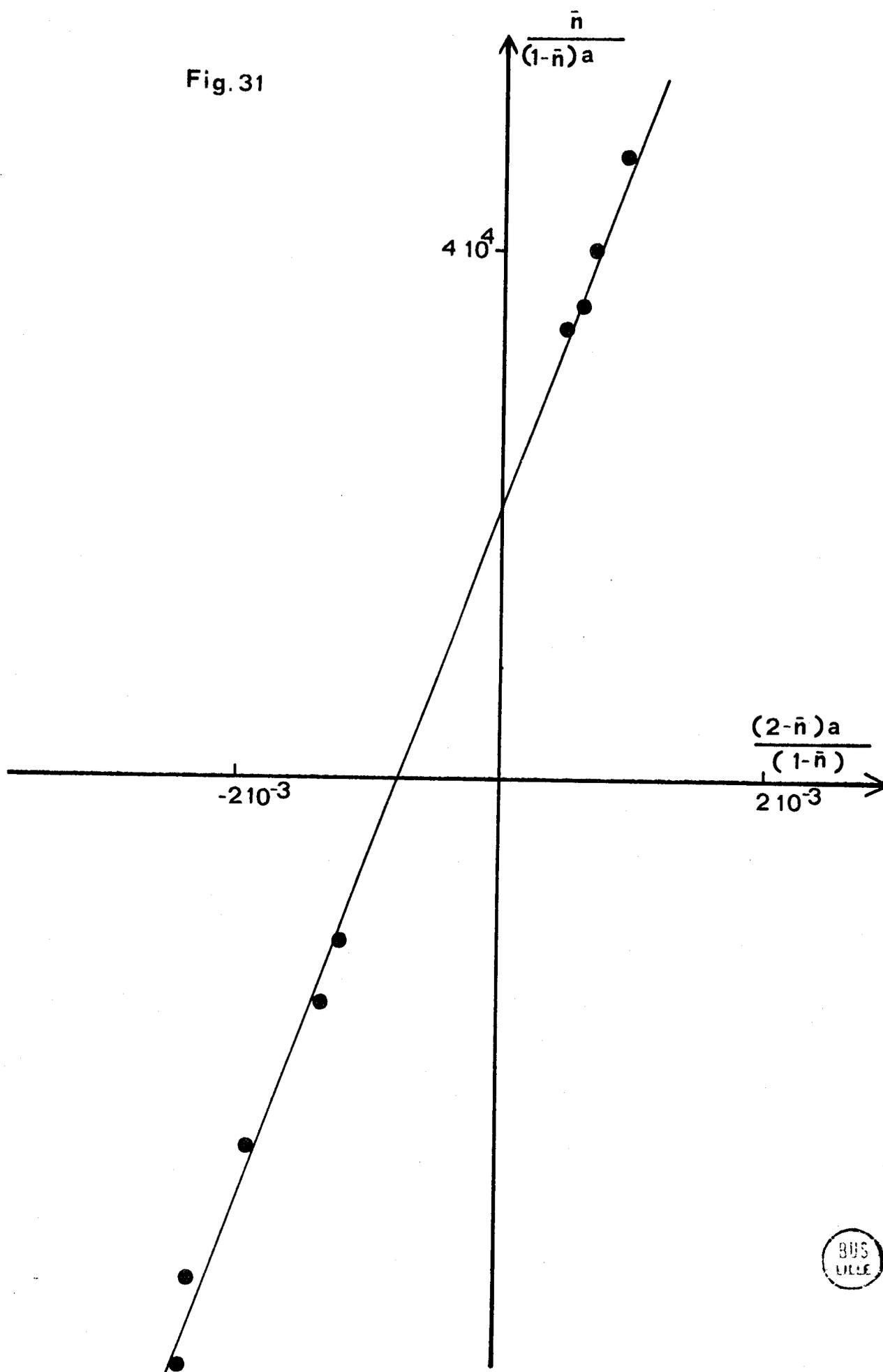
Par ailleurs, même en milieu très acide, le cuivre se trouve toujours sous forme de complexes, détectables par la teinte jaunée de la solution.

La seconde inflexion observée sur les courbes (Fig. 30) correspond à la neutralisation de $Cu(C_4O_4N_3H_2)_2$ selon la réaction:



ce qui revient à le considérer comme un acide dont la constante d'acidité

Fig. 31



(- log k) est voisine de 7,20 à force ionique 10^{-1} M/l.

La complexation a renforcé la seconde acidité de l'acide violurique que nous n'avons jamais observé sur les courbes de neutralisation.

D - ETUDE DU DIVIOLURATE CUIVRIQUE

Ce composé $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_2$ est peu soluble. La préparation est très simple; il suffit de mettre une quantité d'acide violurique supérieure à la quantité théorique pour l'obtenir, sans nécessité de neutraliser par une base.

Ce composé, séché sous vide, se présente sous forme de cristaux de couleur vert foncé.

L'analyse chimique montre qu'il est hydraté (1 H_2O)

	C	N	H	Cu
Théorique	24,39	21,34	1,52	16,14
Trouvé	24,40	21,44	1,45	16,06

Cette hydratation est confirmée par l'analyse thermogravimétrique. La figure 32 donne la courbe de perte de poids jusqu'à 610°C .

La déshydratation est peu marquée, représentant 4,57% de la masse totale. La décomposition, brutale, commence à 350°C et est pratiquement terminée à 390°C . La perte de poids correspond à la totalité de la molécule organique et le résidu final est simplement de l'oxyde de cuivre CuO .

Le spectre infrarouge montre quelques différences avec celui du sel monosodique. Plusieurs bandes d'absorption ont disparu (1130 ; 1270 cm^{-1}) et d'autres sont apparues ou déplacées (1230 , 1300 , 1380 , 1430 , 1490 et 1610 cm^{-1})

Fig.32

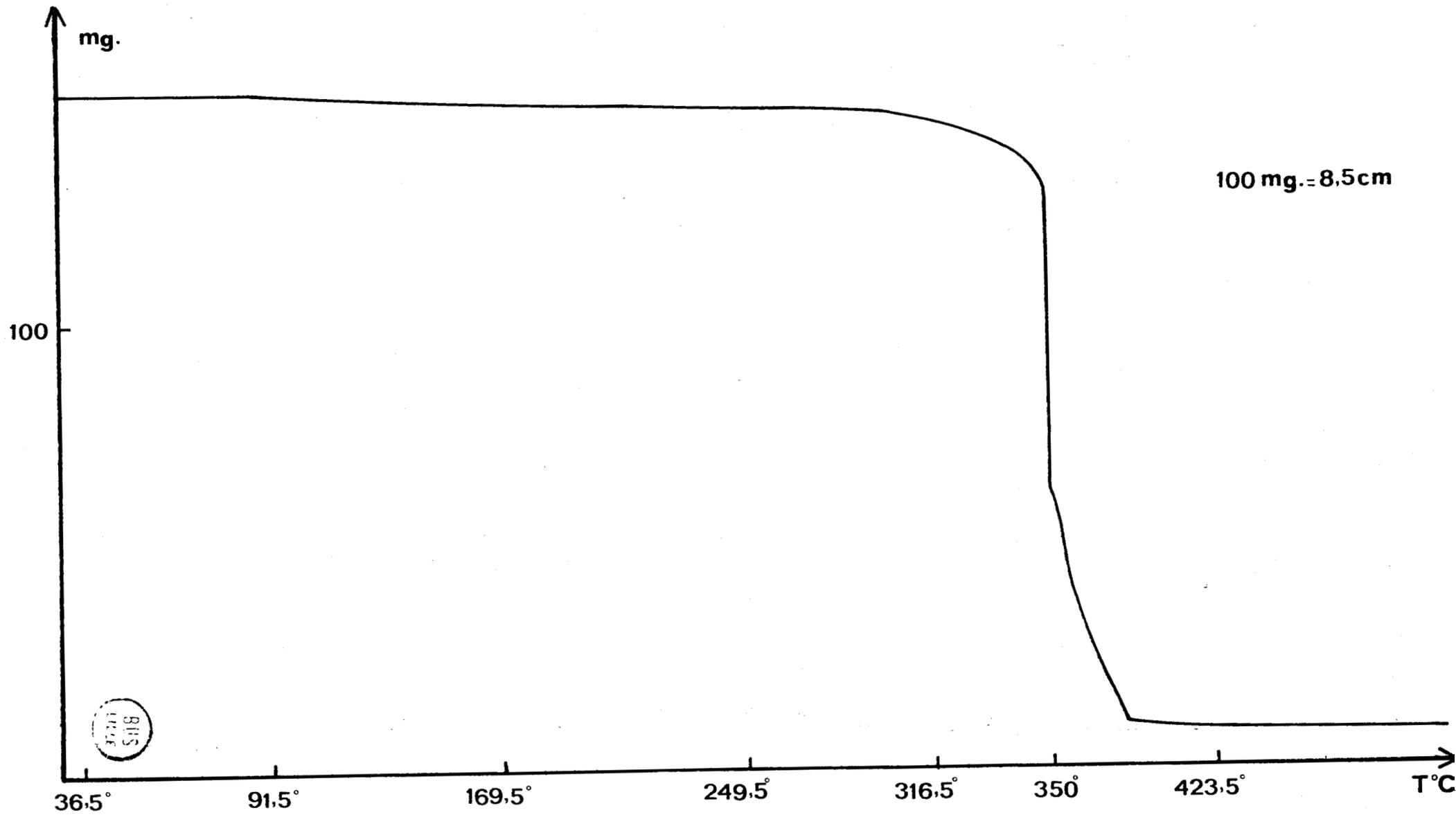
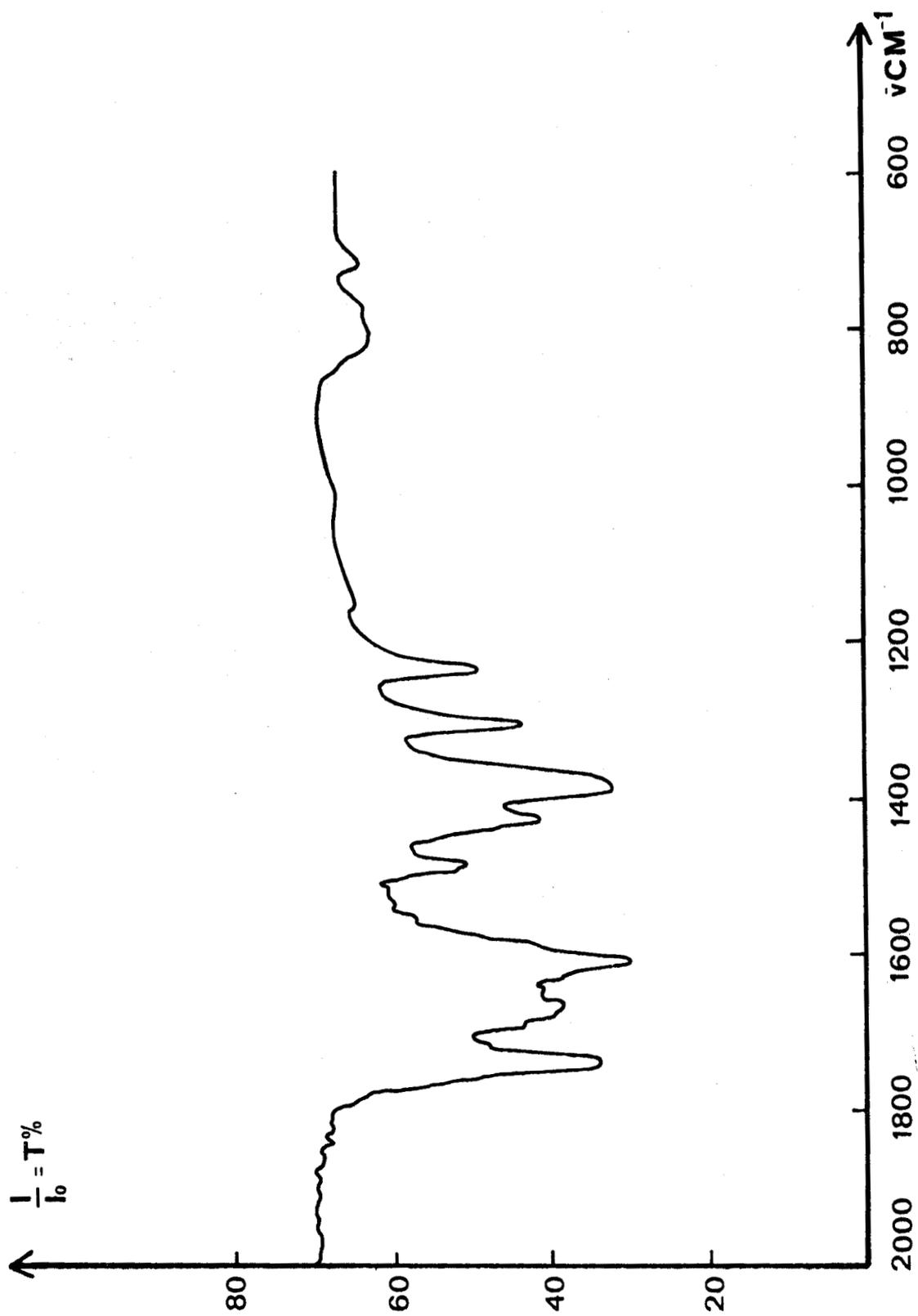


Fig.32



ETUDE DES VIOLURATES

DE COBALT ET DE NICKEL

Peu de travaux concernent l'interaction de l'acide violurique avec les ions Ni^{2+} et Co^{2+} ; seule l'existence d'un composé $\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_3$, dans lequel le degré d'oxydation du cobalt est trois, est mentionné par LEERMAKERS et HOFFMAN (12). Nous avons utilisé les mêmes techniques que pour le cuivre.

A - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

1) Addition d'acide violurique à une solution de nitrate de cobalt ou de nitrate de nickel

Dans les deux cas, l'addition d'acide violurique aux solutions de Co^{2+} ou de Ni^{2+} se traduit par l'apparition d'une teinte jaune très clair, nettement moins marquée que dans le cas de Cu^{2+} .

La figure 33 représente les variations de la conductance en fonction du rapport $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3/\text{M}^{2+}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+}), chacune des solutions initiales ayant la même concentration (10^{-3} M/l).

La courbe a relative à l'ion Co^{2+} présente un seul point singulier pour le rapport 2/1 alors que la courbe b (Ni^{2+}) en présente deux pour $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3/\text{Ni}^{2+}$ égaux à 1/1 et 2/1.

Les conductances sont toujours croissantes, ce qui implique une libération d'ions H^+ , en quantité beaucoup plus importante dans le cas de Ni^{2+} que dans celui de Co^{2+} vu les pentes des droites a et b. Il semble donc que, outre le nombre d'espèces formées, la réaction soit plus quantitative pour les ions Ni^{2+} que pour les ions Co^{2+} , ce qui doit se traduire par une constante de stabilité plus élevée.

2) Addition de Co^{2+} ou Ni^{2+} à une solution d'acide violurique

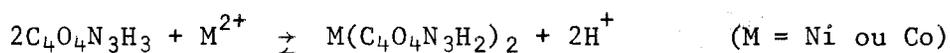
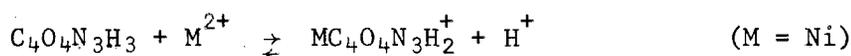
Pour une concentration en acide violurique égale à 10^{-3} M/l, l'addition de Ni^{2+} ou de Co^{2+} conduit à l'apparition de la teinte jaune

très clair, masquée plus ou moins en présence d'un excès de l'un ou l'autre des réactifs ajoutés.

Les courbes de conductance a et b (Fig. 34) ont même allure bien que de pentes différentes et ne montrent qu'une seule cassure pour $M^{2+}/C_4O_4N_3H_3$ égal à 0,5.

Nous constatons encore que la pente de la courbe b (Ni^{2+}) est toujours supérieure à celle de la courbe a (Co^{2+}).

L'interaction de l'acide violurique sur les ions Ni^{2+} ou Co^{2+} conduit à la formation d'un seul composé (Co^{2+}) et de deux composés (Ni^{2+}) selon les réactions suivantes:



B - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

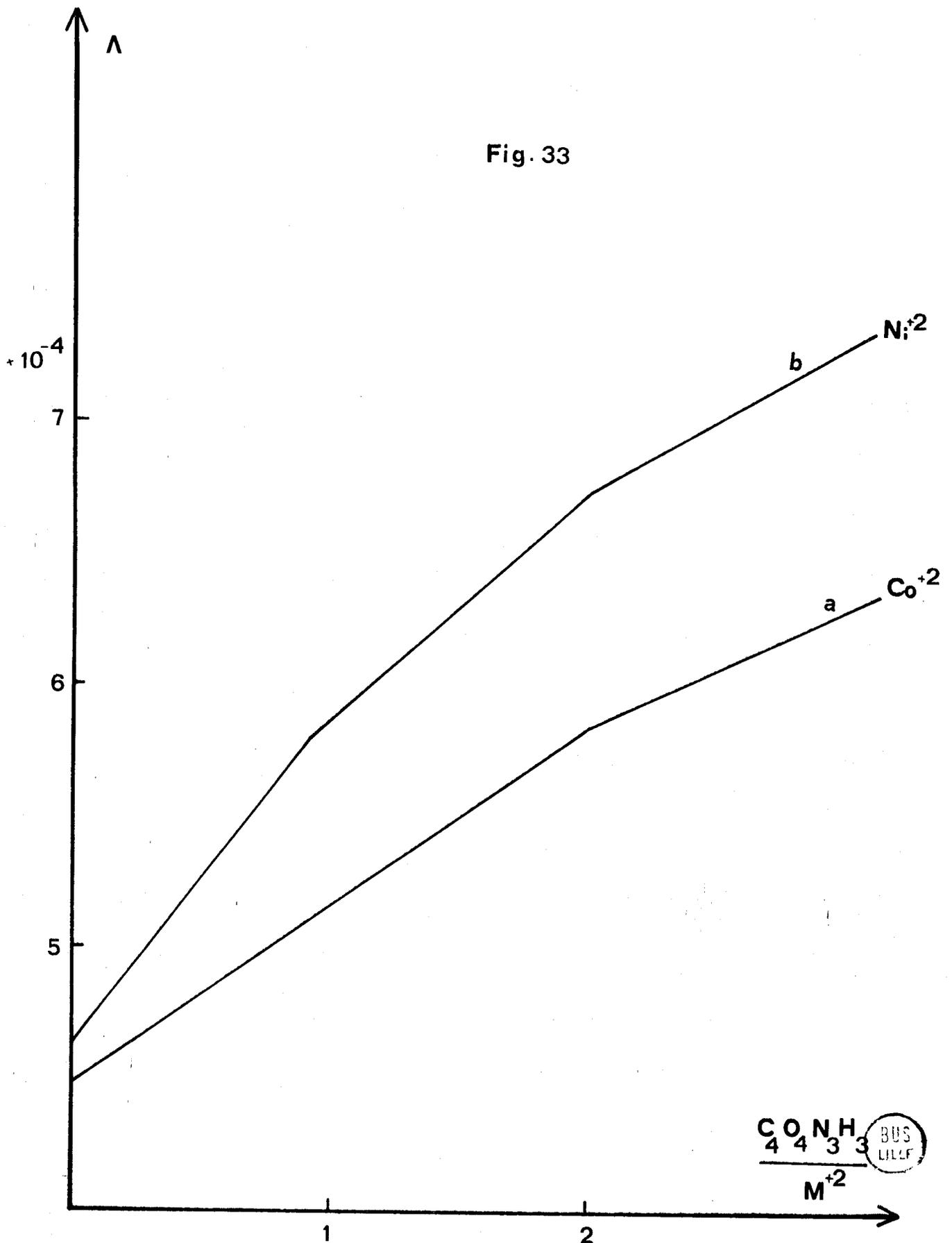
Nous n'avons pu étudier par spectrophotométrie U.V. - visible que la réaction des ions Co^{2+} avec l'acide violurique. Les ions Ni^{2+} ne modifient que fort peu le spectre d'absorption de l'acide $C_4O_4N_3H_3$ ou de l'ion $C_4O_4N_3H_2^-$; les complexes n'ont pas d'absorption propre permettant l'étude spectrophotométrique.

Comme pour les ions Cu^{2+} , nous avons fixé le pH par un tampon acétate (pH 4,59).

Le complexe du cobalt présente un maximum d'absorption à 360 nm, plus proche du maximum de l'ion $C_4O_4N_3H_2^-$ (310 nm) que l'ion Cu^{2+} (414 nm).

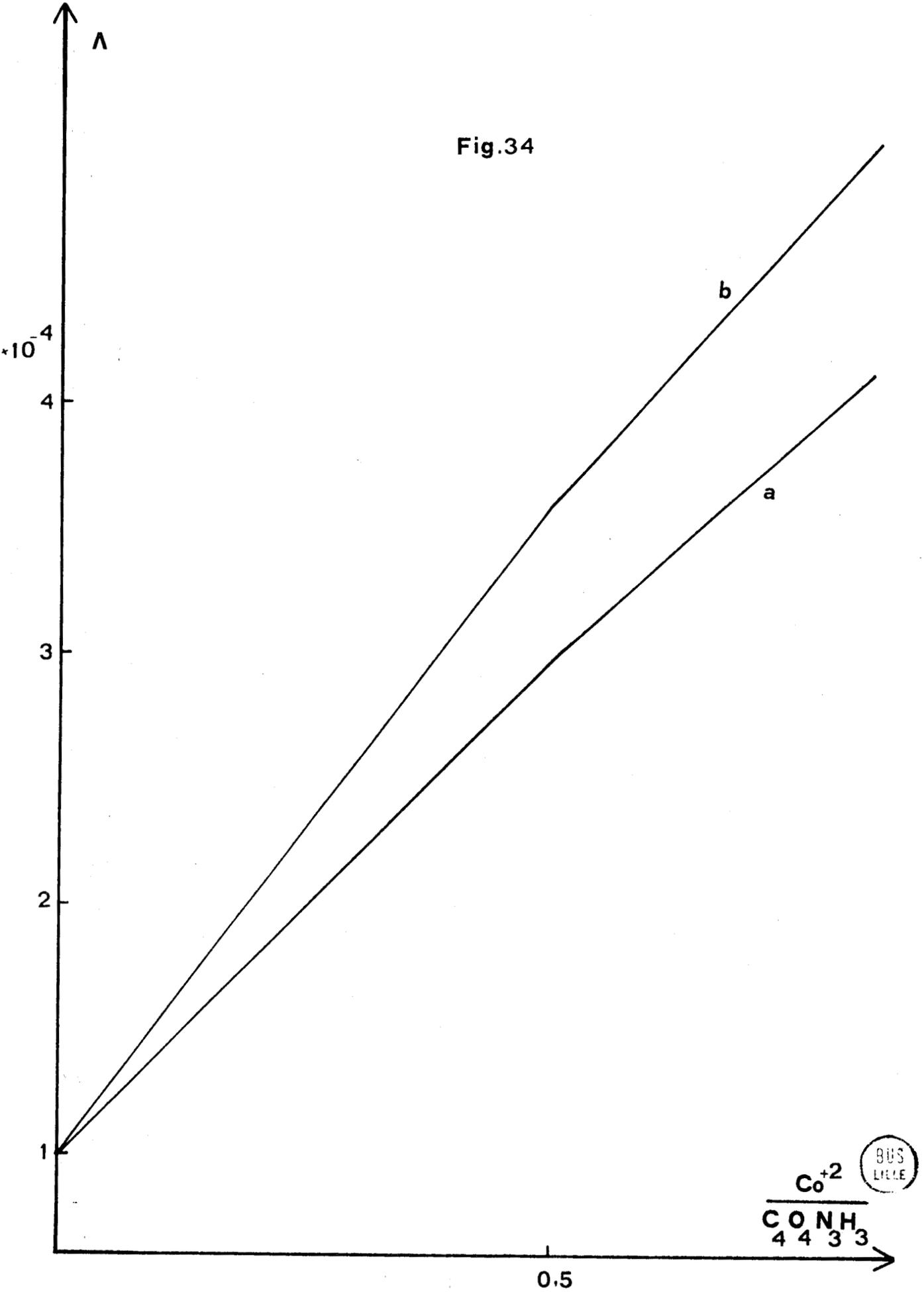
Nous avons utilisé la méthode de Job pour déterminer de façon plus certaine la formule du seul composé existant. La figure 35 donne l'allure de la courbe de Job obtenue pour une concentration totale égale à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Nous constatons que le maximum de la fonction est situé plus loin que prévu, 0,76 au lieu de 0,66. Il apparaît pour le rapport $C_4O_4N_3H_3/Co^{2+}$ égal à 3/1 au lieu de 2/1 comme l'indique la conductimétrie. Ce résultat est confirmé par la forme de la courbe à chaque extrémité, particulièrement

Fig. 33



CONH
4 4 3 3
M² BUS
LILUF

Fig.34



Co^{+2}
CONH
4 4 3 3

BUS
LIFE

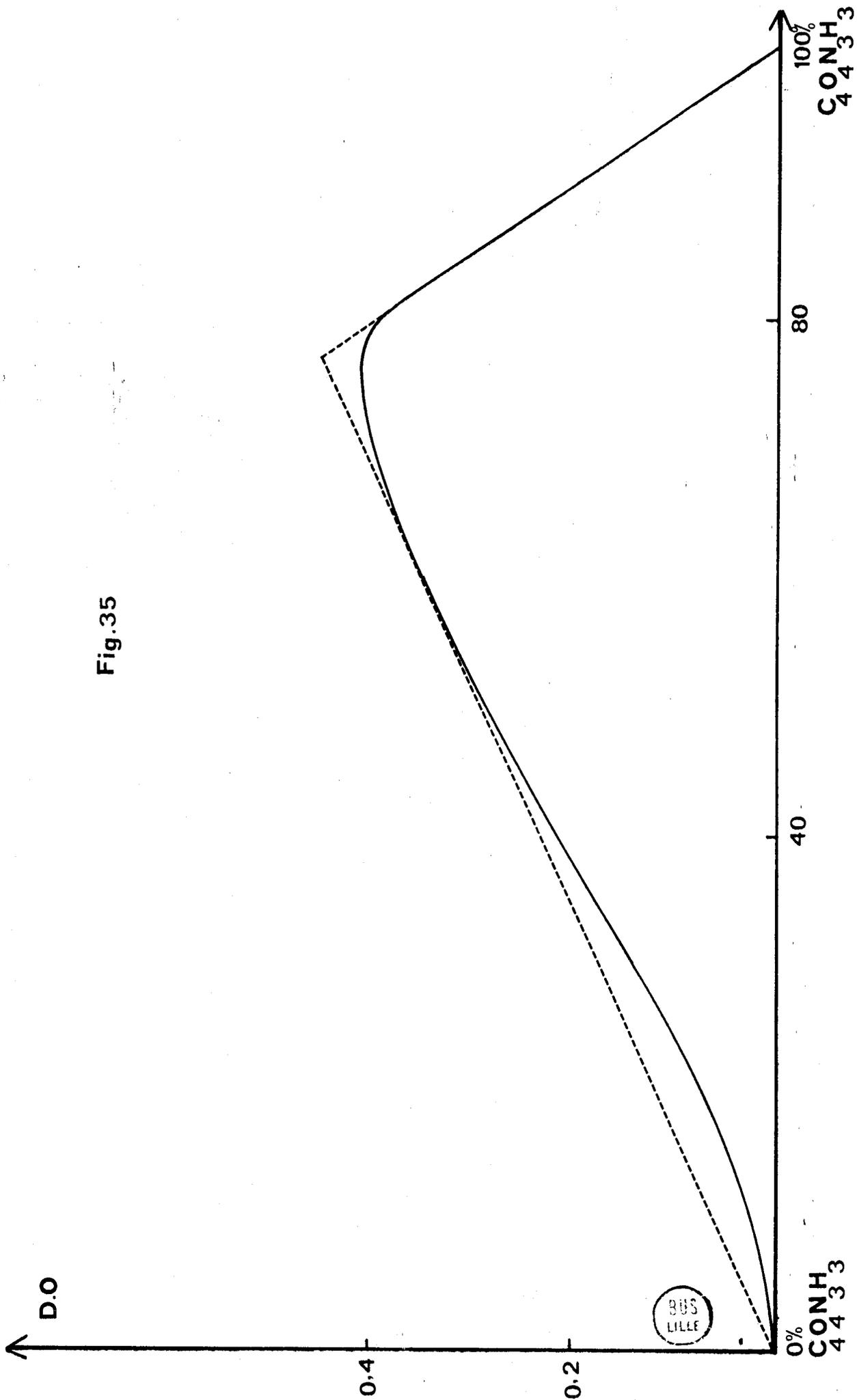


Fig.35

du côté des concentrations élevées en cobalt. Cette forme caractérise un composé contenant plus de deux moles d'acide par atome métallique et exclut tout phénomène de condensation.

Pour confirmer ce résultat, nous avons utilisé la méthode du rapport molaire, au même pH, à concentration en acide constante puis à concentration en cobalt constante.

Les courbes obtenues conduisent au même résultat: $C_4O_4N_3H_3/Co^{2+} = 3/1$. La figure 36 donne l'allure de la courbe pour une concentration en Co^{2+} constante et égale à 10^{-3} M/l. Nous retrouvons cette forme particulière de la courbe pour les rapports peu élevés; par contre, ceci n'apparaît pas si la concentration en acide demeure constante.

Les méthodes conductimétriques et spectrophotométriques semblent donner des résultats différents. Afin d'éclaircir le problème, nous avons repris les mesures spectrophotométriques aussitôt après mélange au lieu d'attendre 12 heures. Une première différence se manifeste au niveau de la teinte des solutions; peu colorés initialement, les mélanges se colorent de plus en plus au cours du temps, ce qui laisse supposer un manque d'équilibre. La deuxième différence apparaît pour les valeurs du rapport $C_4O_4N_3H_3/Co^{2+}$; nous obtenons la valeur 2/1 pour les mesures immédiates aussi bien dans la méthode de Job que dans celle du rapport molaire au lieu de la valeur 3/1. Le composé formé initialement évolue au cours du temps vers une espèce plus stable. Les divers travaux sur la complexation des ions Co^{2+} que nous avons consultés montrent qu'il se produit assez souvent une oxydation de l'ion cobalteux en ion Co^{3+} . Nous pensons qu'il en est de même dans ce cas sous l'influence de l'oxygène de l'air, expliquant ainsi la différence des résultats entre la conductimétrie et la potentiométrie d'une part et la spectrophotométrie d'autre part, car les deux premières méthodes nécessitent un temps plus court et se font avec passage d'azote sec et désoxygéné.

C - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons neutralisé différents mélanges contenant une concentration constante ($2,36 \cdot 10^{-3}$ M/l) en Co^{2+} ou en Ni^{2+} et des quantités croissantes d'acide violurique de façon à faire varier le rapport

$C_4O_4N_3H_3/M^{2+}$ de 1 à 8. Nous n'avons pas observé la formation de précipités dans tous les cas.

L'ensemble des courbes obtenues pour l'un ou l'autre cation est identique à celui obtenu pour les ions Cu^{2+} . Nous remarquons toujours le premier saut de pH pour le rapport $NaOH/C_4O_4N_3H_3$ égal à 1, correspondant à la neutralisation de la première acidité, puis un second saut correspondant à la neutralisation du complexe acide.

Nous constatons que, pour un rapport donné $C_4O_4N_3H_3/M^{2+}$ et une concentration initiale en acide violurique identique dans les trois cas, l'abaissement de pH est d'autant plus élevé que nous passons de Co^{2+} à Ni^{2+} et de Ni^{2+} à Cu^{2+} . Cet abaissement est une mesure de la stabilité des complexes qui croît dans le sens Co, Ni, Cu.

Dans le cas du cobalt, nous avons remarqué, vers pH 4,5 - 5, le manque de stabilité dans les mesures de pH, phénomène lié probablement à l'oxydation progressive de Co^{2+} en Co^{3+} malgré l'atmosphère inerte (N_2) au-dessus de la solution.

En utilisant les mêmes relations que pour les ions Cu^{+} :

$$\bar{n} = \frac{C_A - |HA| \left(1 + \frac{k_M}{\{H^+\}}\right)}{C_M}$$

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) |A^-|} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2 - \bar{n}) |A^-|}{1 - \bar{n}}$$

nous pouvons obtenir β_1 et β_2 .

Les figures 37 et 38 représentent la fonction

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) |A^-|} = f\left(\frac{(2 - \bar{n}) |A^-|}{1 - \bar{n}}\right)$$

pour les ions Co^{2+} et Ni^{2+} . Nous voyons immédiatement que, pour le cobalt, la droite passe pratiquement par l'origine, ce qui signifie que le complexe $Co(C_4O_4N_3H_2)^+$ n'existe pas ou que sa constante de stabilité est trop faible

Les valeurs obtenues sont, à force ionique $5 \cdot 10^{-1}$ ($NaNO_3$):

Fig.36

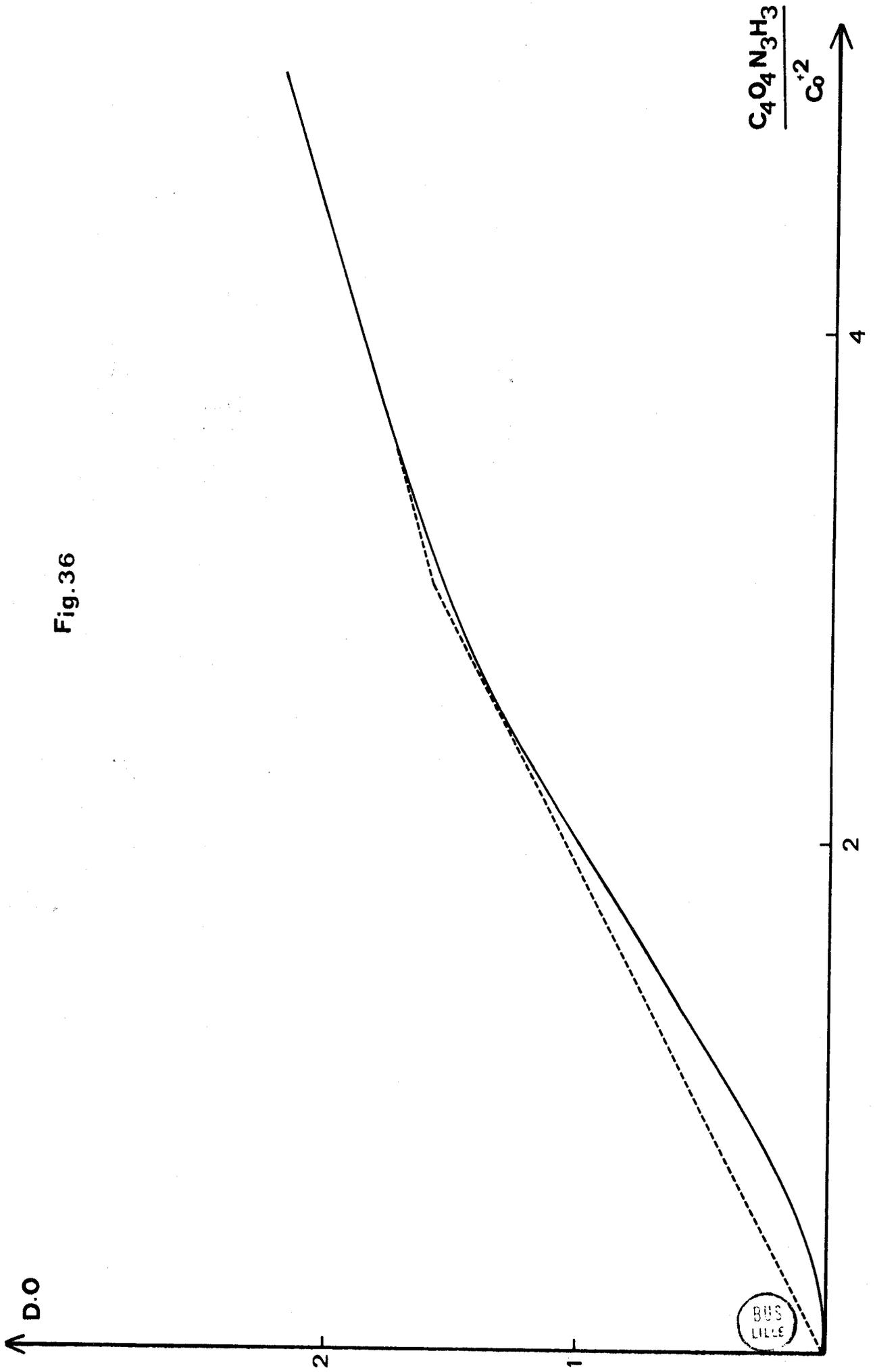


Fig.37

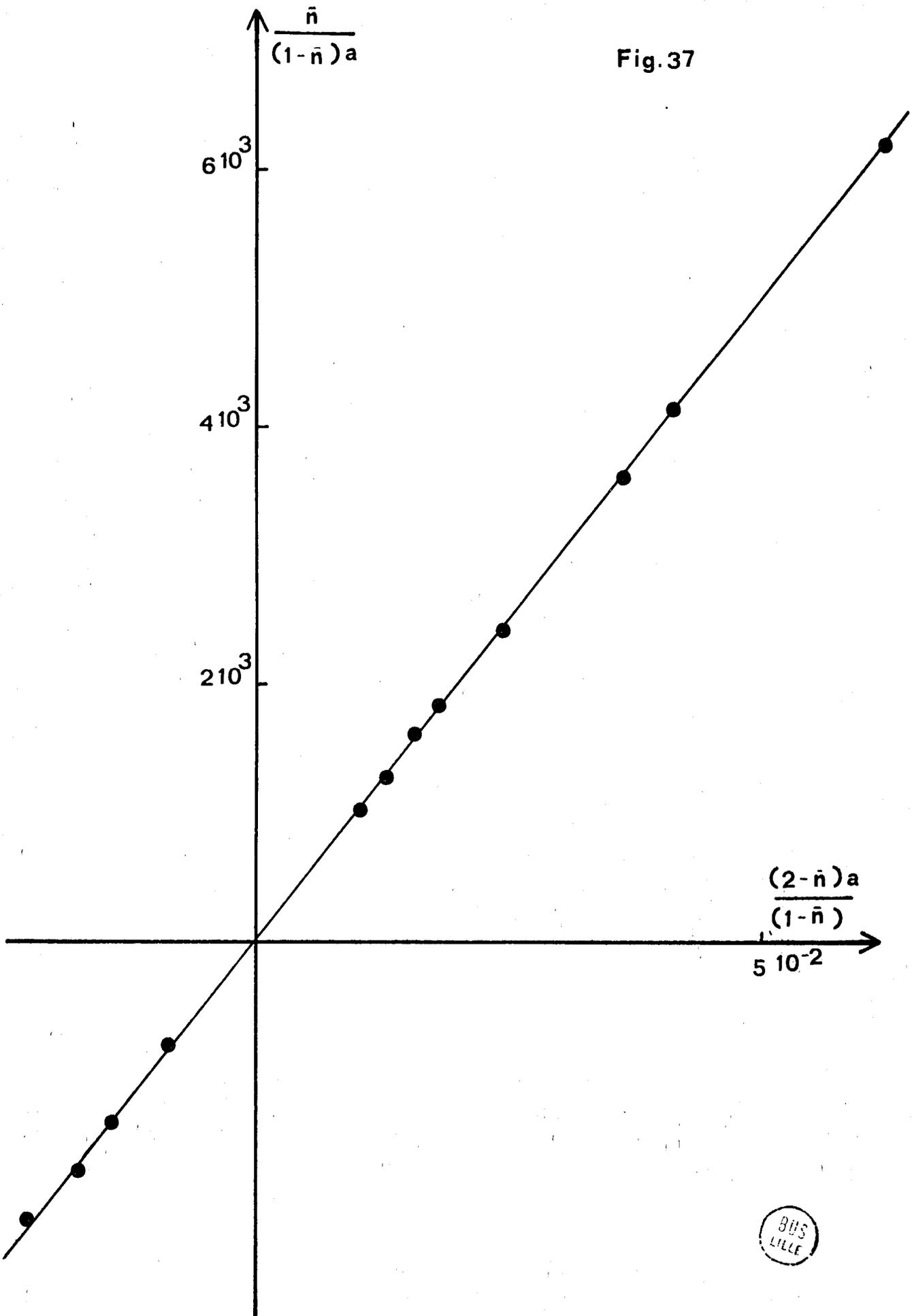
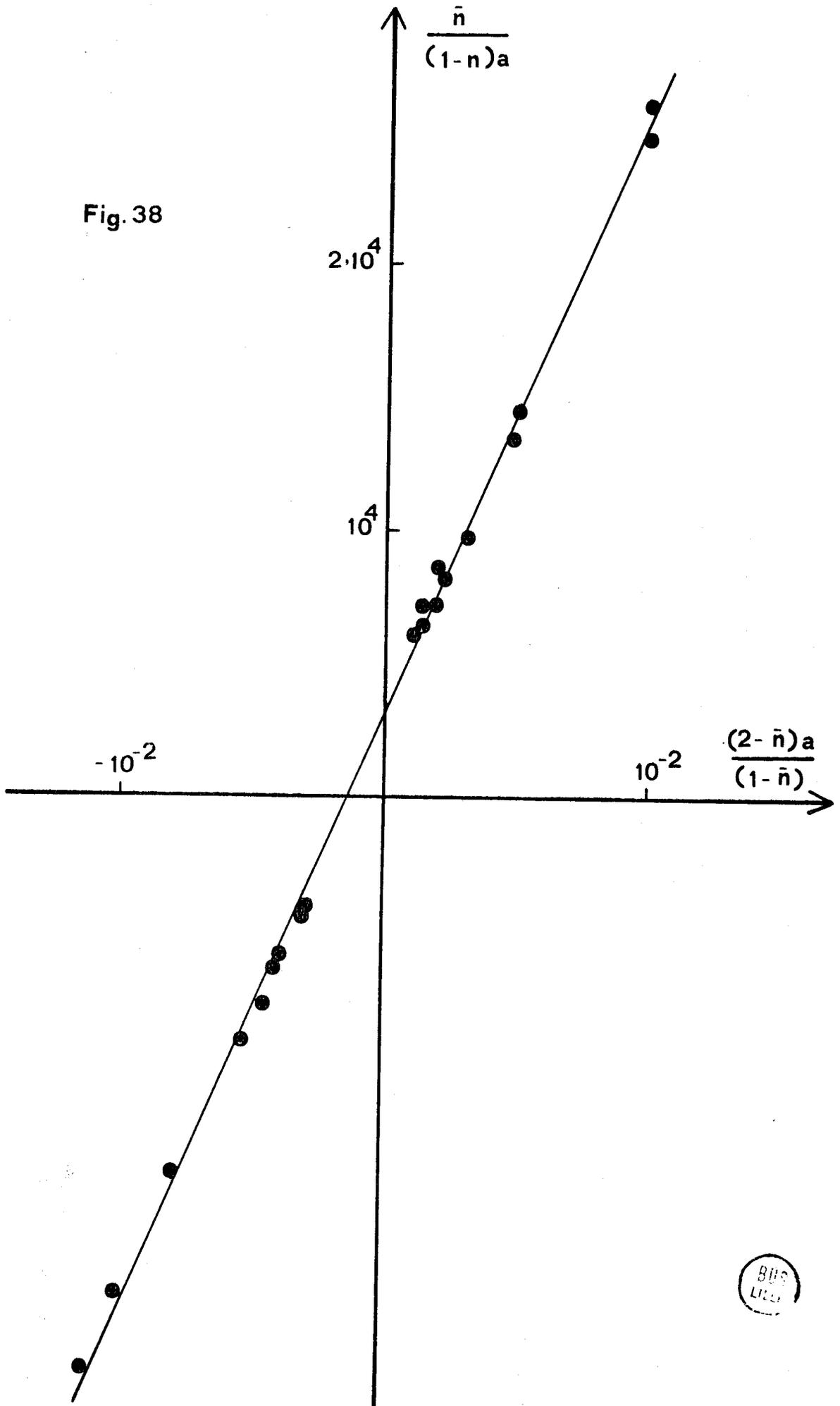
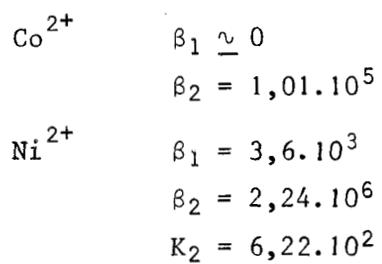


Fig. 38





Nous constatons que, sauf pour l'ion Co^{2+} , le premier complexe est plus stable que le second et que, contrairement à Cu^{2+} , le complexe 2/1 n'est pas stabilisé par une précipitation.

ETUDE DES VIOLURATES FERREUX

Peu de travaux concernent l'interaction de l'acide violurique ou de ses ions avec le fer de degré d'oxydation II. A notre connaissance, une seule étude mentionne l'existence d'un complexe ferreux ainsi que le sel ferreux de ce complexe (12), contenant respectivement 1 atome de fer pour 3 moles d'acide violurique et 1 atome de fer pour 2 moles d'acide violurique.

A - METHODE CONDUCTIMETRIQUE

Nous avons successivement étudié l'action des ions ferreux sur les solutions d'acide violurique ou de son sel monosodique et l'action de l'acide violurique ou de l'ion violurate sur les ions Fe^{2+} .

Quel que soit le sens d'addition des réactifs, les résultats obtenus sont identiques pour des concentrations initiales égales à $1,5 \cdot 10^{-3}$ M/l. L'addition de $C_4O_4N_3H_3$ ou de $C_4O_4N_3H_2^-$ à une solution de sulfate ferreux se traduit par l'apparition immédiate d'une teinte bleu foncé, d'autant plus prononcée que le réactif ajouté est plus basique. Dans l'addition inverse, la teinte apparaît de façon plus progressive du fait que les solutions d'acide violurique ou de violurate monosodique sont elles-mêmes colorées.

Les conductances sont constamment croissantes, les pentes des droites étant d'autant plus grandes que l'on passe de $C_4O_4N_3H_2^-$ à $C_4O_4N_3H_3$, c'est à dire selon que la formation de complexe entraîne la libération de Na^+ ou de H^+ . Toutes les courbes obtenues présentent une seule cassure pour le rapport ligand/cation égal à 3, ce que montre la figure 39 relative à l'addition de $NaC_4O_4N_3H_2$ à Fe^{2+} .

Un seul composé semble se former par interaction des ions ferreux et de l'acide violurique ou de ses ions, la réaction étant d'autant plus rapide et quantitative que le milieu est moins acide.

B - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

La spectrophotométrie U.V. - visible semble la méthode de choix pour étudier cette réaction qui se traduit par la formation d'un complexe fortement coloré, de teinte très différente de celles des réactifs initiaux. Nous avons cherché à obtenir la coloration la plus intense possible sans pour autant rendre la réaction très quantitative. Pour ceci, nous avons fixé le pH dans la zone 4,5 - 5 à l'aide d'un tampon acétate, ce qui implique une nouvelle condition: concentrations des réactifs initiaux assez faibles pour éviter toute variation du milieu tampon.

La solution tampon (acétate de sodium $4 \cdot 10^{-2}$ M/l) est acidifiée pour obtenir pH 4,58, la force ionique étant maintenue constante (10^{-1} M/l) par addition de sel neutre.

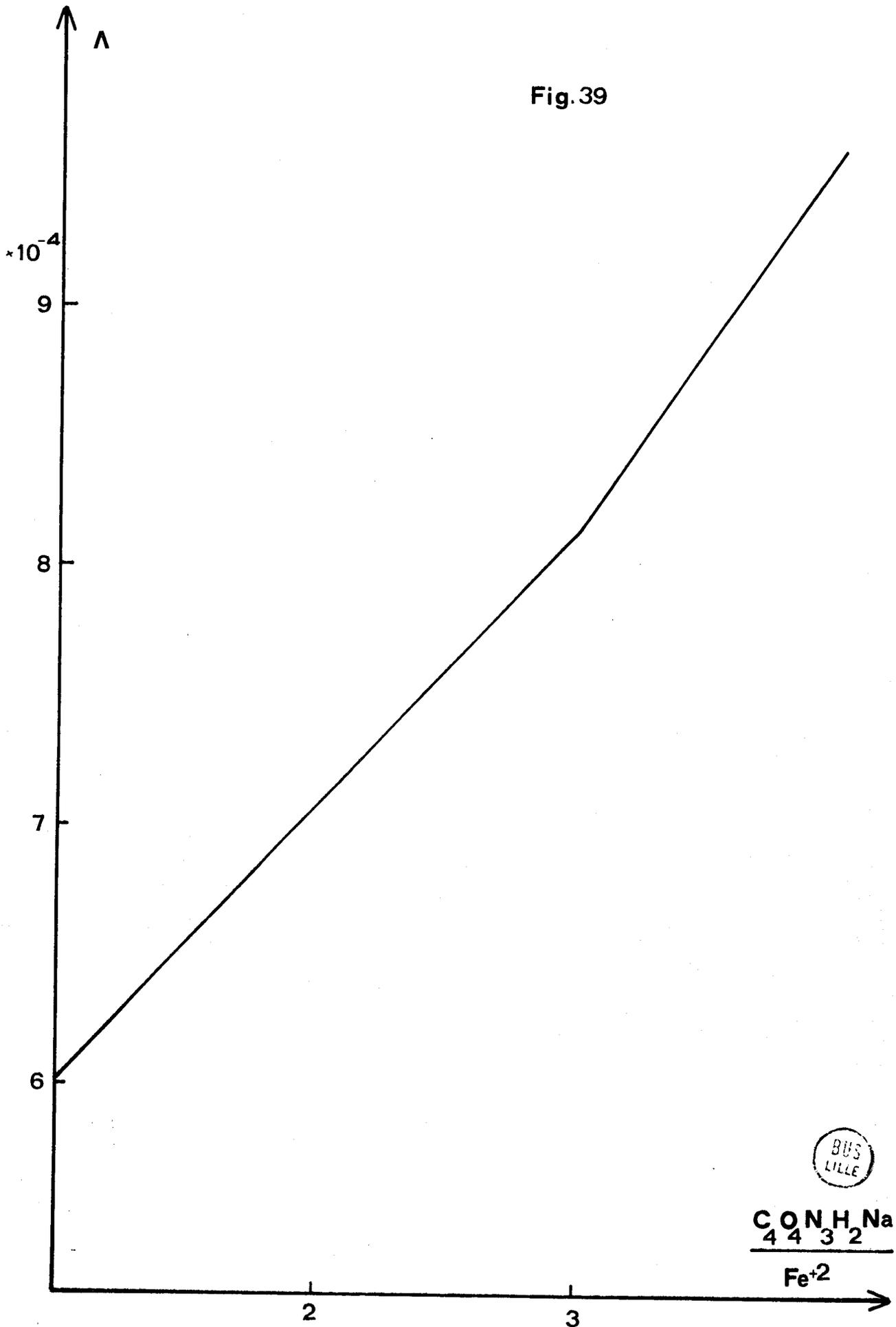
Les courbes d'absorption de différents mélanges montrent la présence d'un seul maximum à 605 nm; les ions ferreux n'absorbent pas dans le domaine de longueurs d'onde utilisé (650 - 360 nm). Il en est de même pour l'acide violurique et l'ion $C_4O_4N_3H_2^-$ aux concentrations utilisées. A concentrations plus élevées (10^{-2} M/l) et pH plus basique, les différentes espèces violuriques présentent une absorption non négligeable à 540 nm.

Nous avons initialement utilisé la méthode de Job, permettant de vérifier la composition du complexe et l'existence possible d'autres complexes par déplacement du maximum de la fonction de Job lors du changement de longueurs d'onde.

La figure 40 montre la fonction de Job obtenue à 605 nm. L'allure de la courbe obtenue confirme l'existence d'un complexe de rapport ligand/cation égal à 3/1 bien que la méthode de Job ne soit pas très sélective pour des rapports supérieurs à 2. Nous pouvons exclure immédiatement toute possibilité de condensation du complexe; en effet, il n'existe qu'une tangente horizontale à la courbe de Job, uniquement du côté des pourcentages en Fe^{2+} élevés.

Pour d'autres longueurs d'onde situées de part et d'autre du maximum d'absorption, les courbes de Job sont semblables sans déplacement apparent du maximum de la fonction, confirmant ainsi l'existence d'un seul complexe. Toutefois, aucune détermination quantitative de la stabilité n'est

Fig.39



$\frac{\text{C O N H}_2 \text{Na}}{4 4 3 2}$

Fe^{+2}

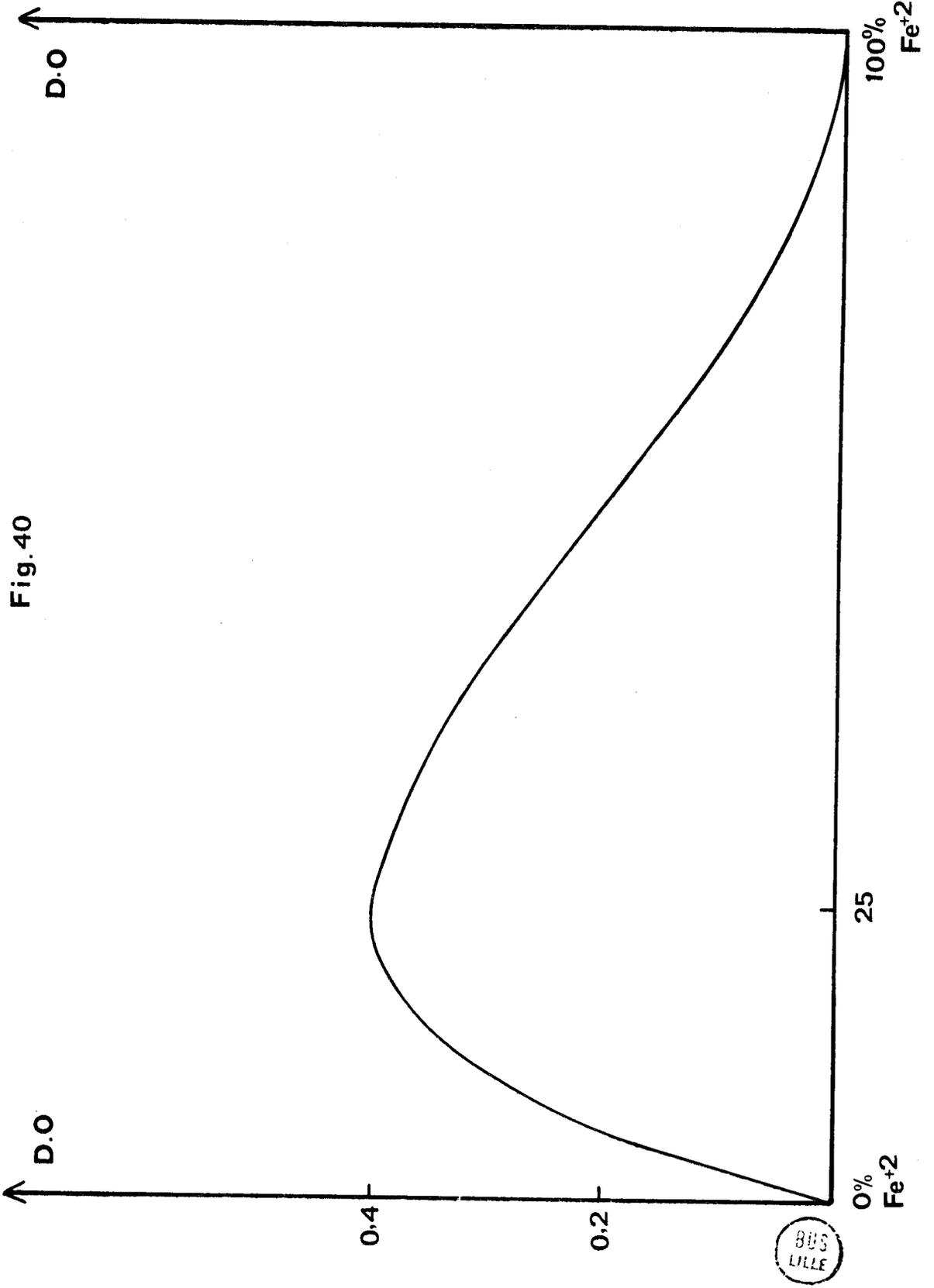


Fig. 40

possible par cette méthode. Nous avons alors utilisé la méthode du rapport molaire modifiée par MOMOKI et SATO (18) puis celle de CANONNE (19) pour obtenir la constante de stabilité.

1) Méthode de MOMOKI et SATO

a) Théorie

La constante de stabilité d'un complexe $M_m A_n$ peut s'exprimer uniquement en fonction des concentrations totales en cation, en ligand et en complexe.

$$K' = \frac{|M_m A_n|}{[C_M - m|M_m A_n|]^{-m} [C_A - n|M_m A_n|]^{-n}}$$

Cette expression montre immédiatement que la connaissance d'une grandeur proportionnelle à la concentration du complexe suffit à la détermination de K.

En spectrophotométrie U.V. - visible, dans la mesure où la loi de BEER est suivie, les densités optiques obtenues sont la somme des densités optiques de chacune des espèces absorbantes. En ne considérant que deux espèces absorbantes, le complexe et le ligand, la densité optique peut s'écrire:

$$D = [\epsilon_{M_m A_n} |M_m A_n| + \epsilon_A |A|] \ell$$

En prenant un trajet optique de 1 cm et utilisant la conservation de masse pour le ligand, cette relation devient:

$$D = (\epsilon_{M_m A_n} - n\epsilon_A) |M_m A_n| + \epsilon_A C_A$$

Ceci permet d'obtenir la concentration en complexe

$$|M_m A_n| = \frac{D - \epsilon_A C_A}{\epsilon_{M_m A_n} - n\epsilon_A}$$

à condition de connaître les coefficients d'absorption molaire du complexe et du ligand, ce qui est très rare.

En excès de cation ou de ligand, la formation du complexe tend à devenir quantitative, ce qui se traduit sur les courbes de densité optique par un palier horizontal.

La concentration maximale du complexe est donnée par la relation:

$$\left| \text{M}_m \text{A}_n \right|_{\text{max}} = \frac{D_{\text{max}} - \epsilon_A C_A}{\epsilon_{\text{M}_m \text{A}_n} - n \epsilon_A}$$

Nous pouvons alors définir r le rapport de la concentration du complexe à la concentration maximale de celui-ci:

$$r = \frac{\left| \text{M}_m \text{A}_n \right|}{\left| \text{M}_m \text{A}_n \right|_{\text{max}}} = \frac{D - \epsilon_A C_A}{D_{\text{max}} - \epsilon_A C_A}$$

Deux cas se présentent:

- la concentration totale en ligand est constante, celle de M est variable.

- la concentration C_M est constante et C_A varie.

Dans le premier cas, la concentration maximale du complexe est:

$$\left| \text{M}_m \text{A}_n \right|_{\text{max}} = \frac{C_A}{n}$$

ce qui donne

$$\left| \text{M}_m \text{A}_n \right| = r \frac{C_A}{n}$$

En posant

$$R = \frac{C_M}{C_A}$$

et en reportant dans l'expression de K les relations précédentes, nous obtenons:

$$R = \left(\frac{m}{n}\right) r + (nK)^{-1/m} C_A^{-(m+n-1)/m} r^{1/m} (1-r)^{-n/m}$$

Pour le deuxième cas, nous obtenons une expression identique, m et n ayant permuté:

$$R = \left(\frac{n}{m}\right) r + (mK)^{-1/n} C_M^{-(m+n-1)/n} r^{1/n} (1-r)^{-m/n}$$

De façon générale, la détermination de K se fait par représentation graphique en portant R/r en fonction de $r^{1/m}(1-r)^{-n/m}$ et en fonction de $r^{1/n}(1-r)^{-m/n}$ selon le sens d'addition des réactifs.

b) Résultats

Pour la réaction concernée, le terme $\epsilon_A C_A$ représentant la densité optique de l'acide violurique est nul.

Nous avons, en premier lieu, conservé la concentration totale en acide violurique constante ($2,06 \cdot 10^{-3}$ M/l), à pH 4,58, et fait varier le rapport C_M/C_A jusqu'à 10 de façon à atteindre la densité optique maximale. La figure 41 donne les valeurs de la densité optique à 605 nm en fonction de ce rapport et montre qu'à partir de $C_M/C_A = 4$, la densité optique ne varie plus. Nous pouvons aussi noter qu'aucun point d'inflexion n'apparaît sur la courbe.

Nous avons représenté sur la figure 42 les variations de la fonction $R/r = f(1-r)^{-3}$. Nous obtenons une droite qui coupe l'axe des ordonnées à la valeur 0,33 correspondant au rapport m/n. La pente de cette droite s'exprime en fonction de K', ce qui conduit à la constante de stabilité conditionnelle.

En gardant constante la concentration totale en ions ferreux ($8,16 \cdot 10^{-4}$ M/l), au même pH, les densités optiques des mélanges varient différemment (Fig. 43). Nous constatons que la courbe présente un point d'inflexion pour des rapports C_A/C_M peu élevés. L'analyse mathématique de telles courbes faite par MOMOKI - SATO donne pour valeur $C_A/C_M = 0,33$ au point d'inflexion. Pour atteindre la valeur D_{\max} , il est nécessaire d'atteindre des valeurs très élevées pour C_A/C_M ($C_A/C_M > 15$).

La représentation graphique (Fig. 44) de la fonction

$$\frac{R}{r} = f[(1-r)^{-1/3} r^{-2/3}]$$

donne une droite coupant l'axe des ordonnées à la valeur $R/r = 3$ correspondant au rapport n/m. La détermination de la pente fournit K'.

Pour l'ensemble de la méthode de MOMOKI - SATO, nous avons obtenu comme valeur moyenne de la constante de stabilité:

$$K' = 2,48.10^8$$

$$\log K' = 8,40$$

En fait, il s'agit d'une constante conditionnelle à double titre, En premier lieu, nous avons considéré la concentration totale en ligand sous toutes ses formes (acide violurique + ion violurate), or le ligand réel est l'ion $C_4O_4N_3H_2^-$. Il faut donc corriger en introduisant le terme $(1 + \{H\}/k_M)^{-1}$ qui relie la concentration en ion violurate et la concentration totale en ligand libre.

A pH 4,58, en prenant $pk_M = 4,337$, nous obtenons à force ionique $I = 10^{-1}$:

$$K = 9,34.10^8$$

$$\log K = 8,97$$

En second lieu, nous avons affaire à un milieu tampon acétate qui a tendance à complexer plus ou moins les ions ferreux restés libres.

2) Méthode de CANONNE

a) Théorie

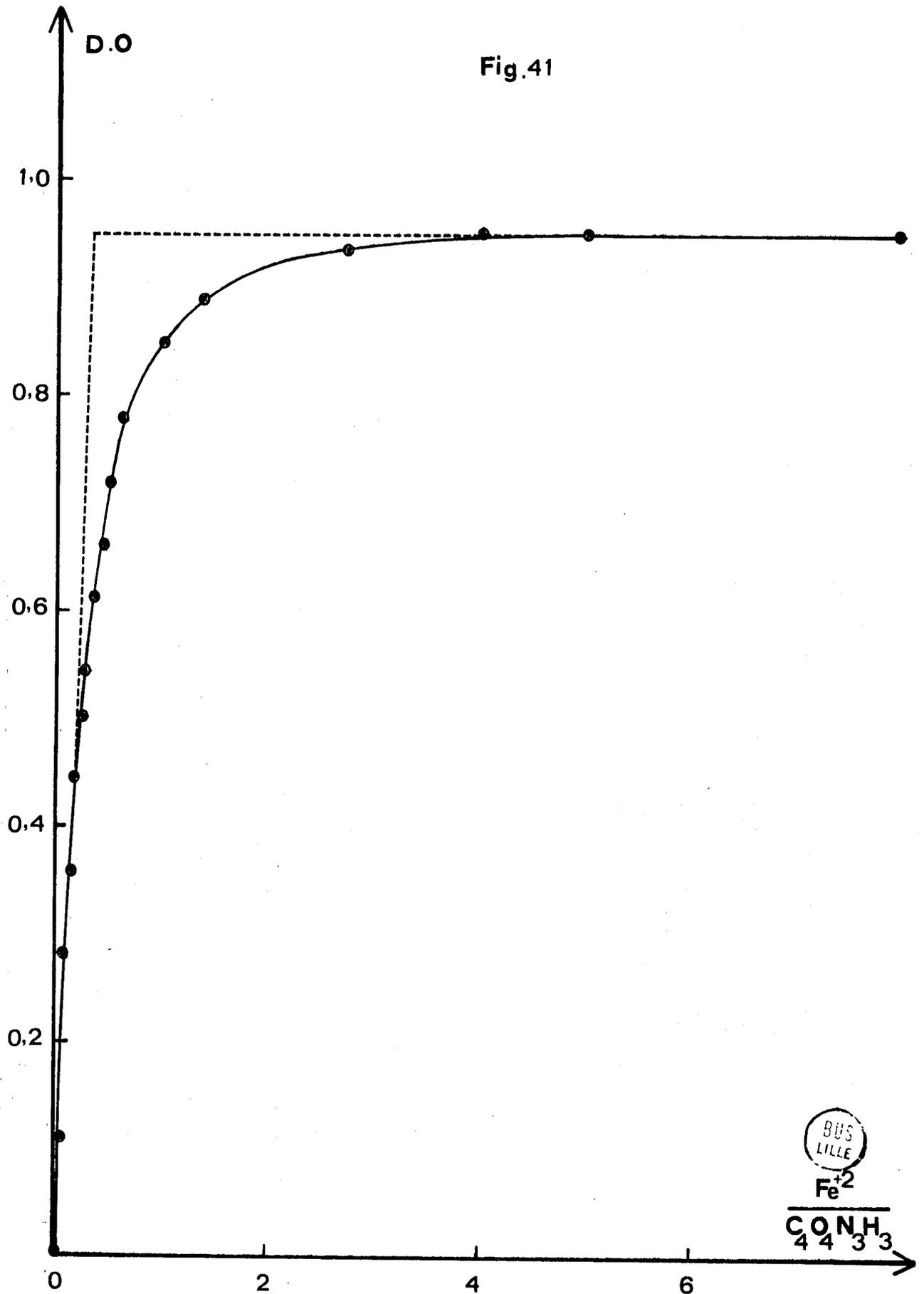
Après avoir déterminé les proportions du cation et du ligand dans le complexe par la méthode de Job, différents mélanges en proportions stoechiométriques sont préparés, la concentration initiale C_0 seule varie.

La constante conditionnelle peut s'exprimer en fonction de la concentration initiale C_0 et de celle du complexe:

$$K' = \frac{|M_m A_n|}{m^m n^n (C_0 - |M_m A_n|)^{m+n}}$$

En posant y le rapport de la concentration réelle du complexe à sa concentration maximale mais fictive C_0 , l'expression précédente devient:

Fig.41



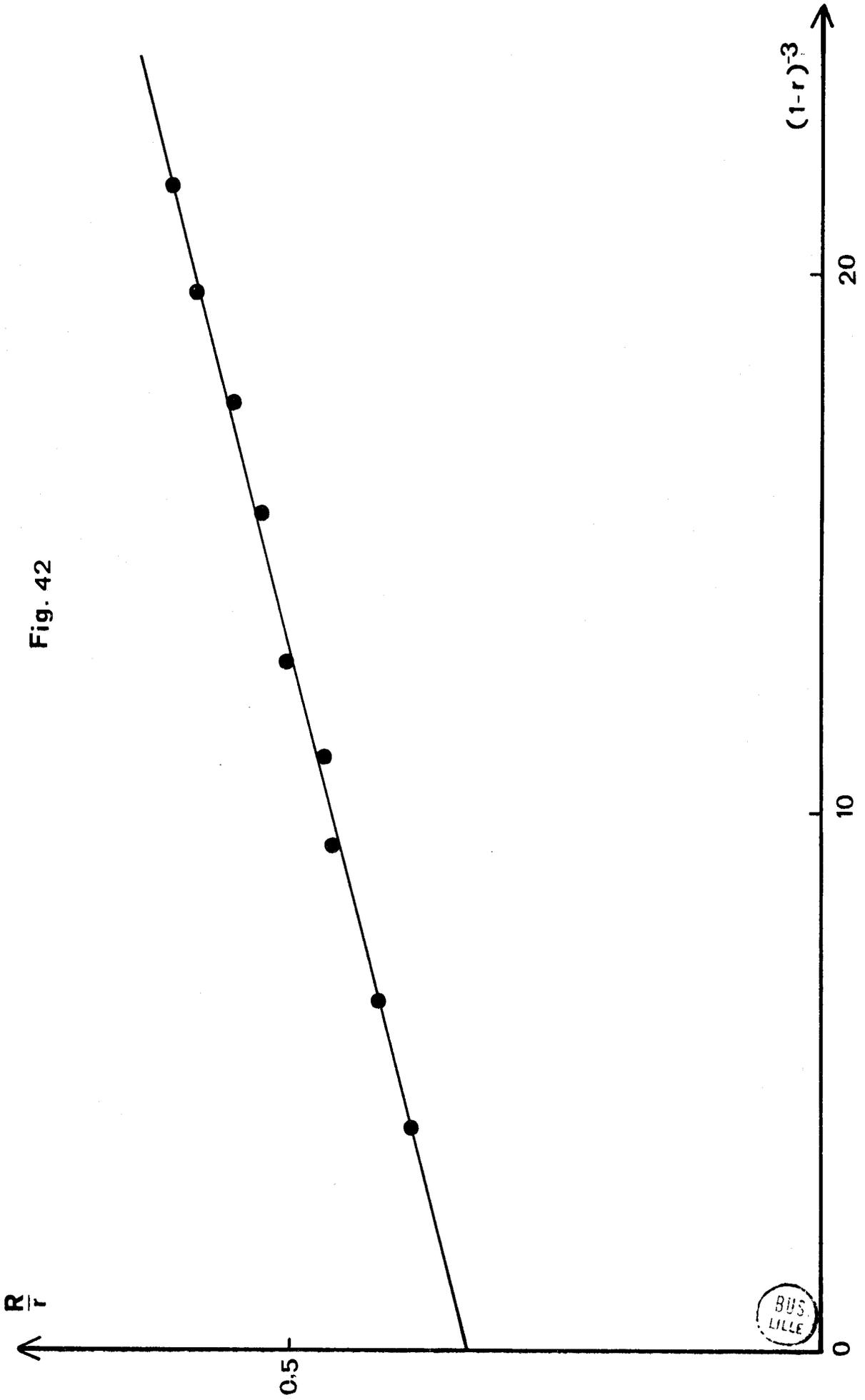
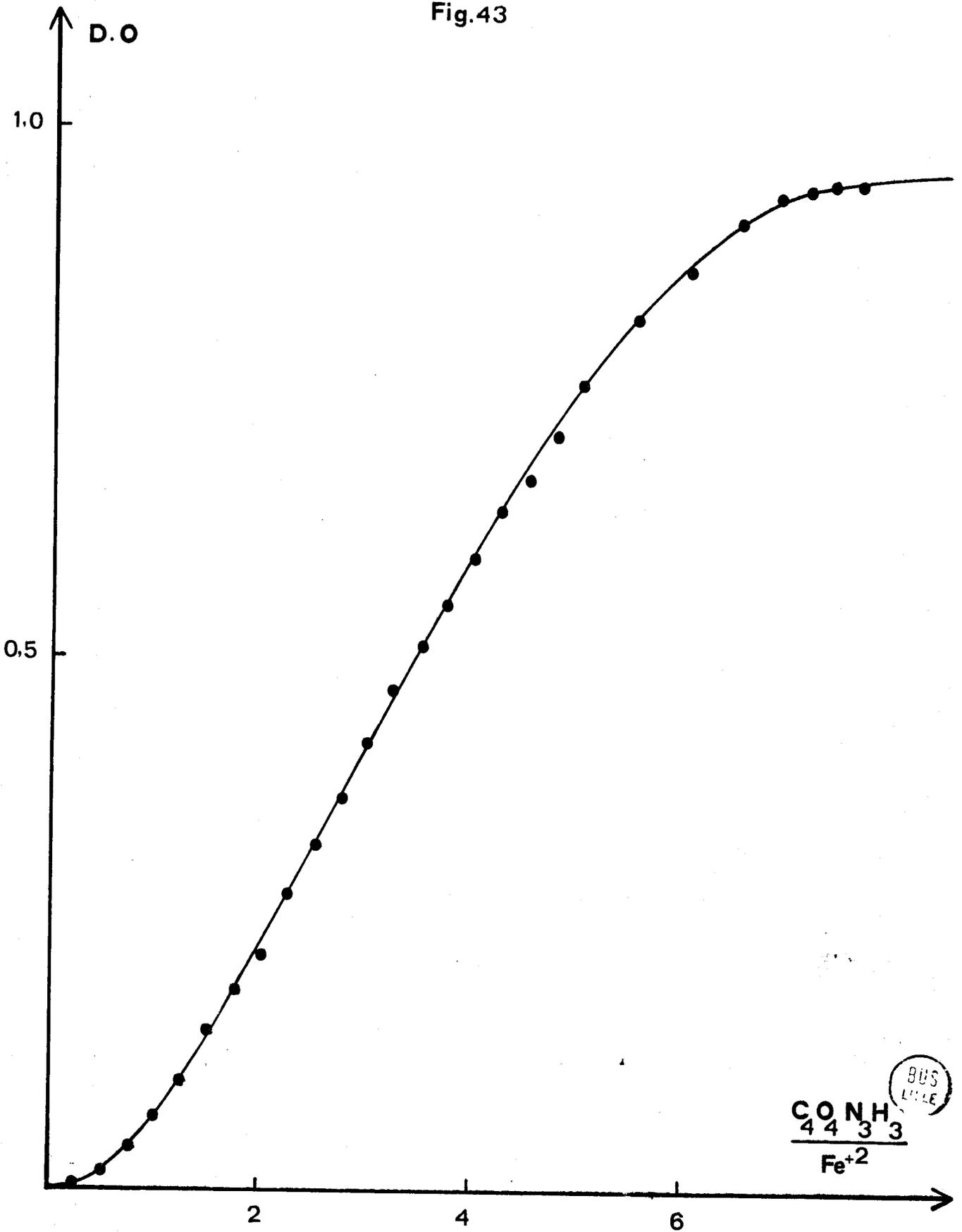


Fig. 42

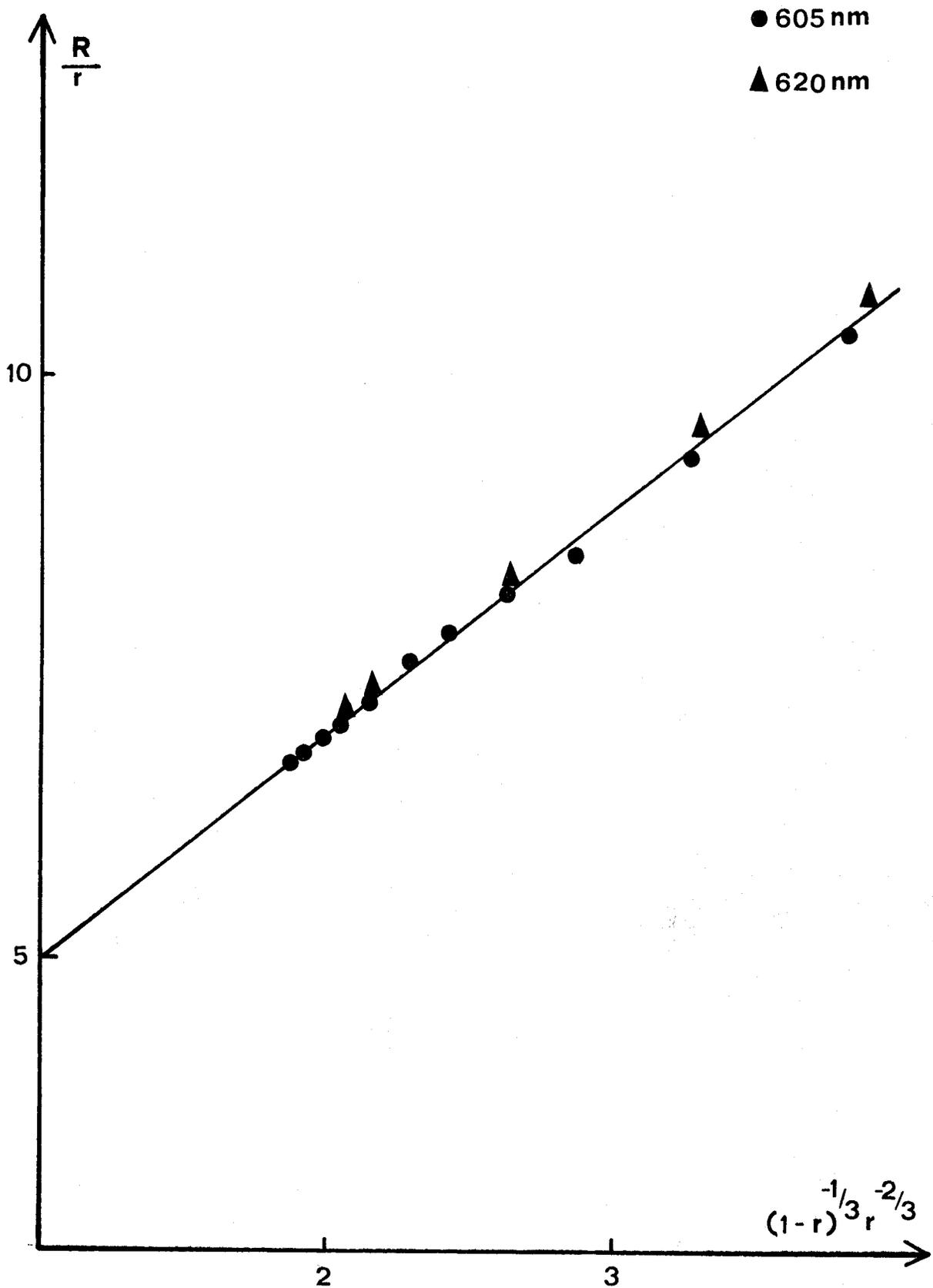
Fig.43



$\frac{CONH_3}{4433}$
 Fe^{+2}

BUS
LITTLE

Fig.44



BUS
LILLE

$$y = m^m n^n K' C_0^{(m+n-1)} (1-y)^{m+n}$$

En considérant deux concentrations initiales C_0 et C'_0 nous définissons deux rapports:

$$r = \frac{C_0}{C'_0}$$

$$n = \frac{y}{y'}$$

A partir de ceux ci, nous obtenons le rapport des concentrations en complexe $M_m A_n$ dans chaque cas:

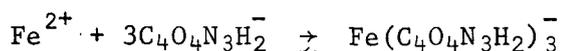
$$R = \frac{|M_m A_n|}{|M_m A_n|'} = rn$$

La constante K' s'exprime dès lors uniquement en fonction de R , r , m , n et C_0 .

$$K' = \frac{(R^{(m+n-1)/(m+n)} - R/r)(R^{(m+n-1)/(m+n)} - 1)^{m+n-1}}{m^m n^n C_0^{(m+n-1)} (R/r - 1)^{m+n}}$$

b) Résultats

Pour la réaction chimique étudiée:



les termes m et n sont respectivement égaux à 1 et 3. La relation donnant K' est alors:

$$K' = \frac{(R^{3/4} - \frac{R}{r})(R^{3/4} - 1)^3}{27 C_0^3 (\frac{R}{r} - 1)^4}$$

La solution initiale a pour concentration $C_0 = 8,16 \cdot 10^{-4}$ M/l, de pH 4,58 et pour une force ionique 10^{-1} M/l. Les autres solutions sont préparées par dilution (facteurs de dilution: 0,75, 0,5, 0,375). Nous pouvons ainsi obtenir 10 valeurs de la constante K' , la moyenne étant:

$$K' = 2,79.10^8$$

$$pK' = 8,44$$

En apportant le même facteur correctif qui tient compte du milieu de pH 4,58, nous obtenons pour la constante K la valeur

$$K = 1,02.10^9$$

$$pK = 9,01$$

C - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons neutralisé des mélanges contenant du sulfate ferreux et de l'acide violurique dans des proportions variables, la concentration de l'acide étant constante et égale à $5,15.10^{-3}$ M/l.

Les différents rapports envisagés sont:

$$Fe^{2+}/C_4O_4N_3H_3 = 1/3 - 1/5 - 1/10$$

La force ionique est fixée par du nitrate de sodium à une valeur constante 5.10^{-1} M/l.

Les diverses courbes de neutralisation sont semblables; un seul point équivalent apparaît pour le rapport $OH^-/acide = 1$.

L'utilisation des conservations de masse des différents éléments et de la neutralité électrique permet l'obtention de la constante.

Conservation de masse

$$C_{Fe^{2+}} = |Fe^{2+}| + |FeA_3^-|$$

$$C_{SO_4^{--}} = C_{Fe} = |HSO_4^-| + |SO_4^{--}| = |SO_4^{--}| \left(1 + \frac{[H]}{k_2}\right)$$

$$C_A = |A^-| + |HA| + 3|FeA_3^-|$$

Neutralité électrique

$$|H^+| + |Na^+| + 2|Fe^{2+}| = |A^-| + |FeA_3^-| + 2|SO_4^{--}| + |HSO_4^-|$$

La combinaison de ces différentes relations donne:

$$|HA| = C_A - C_{Fe} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 + |H^+|}\right) - |Na^+| - |H^+|$$

La concentration de l'ion H^+ est calculée à partir du pH en tenant compte de la loi de variation définie au chapitre II. La fonction de formation de BJERRUM, \bar{n} , est définie par l'expression suivante:

$$\bar{n} = \frac{C_A - HA - A^-}{C_{Fe}} = \frac{C_A - HA(1 + k_M/\{H^+\})}{C_{Fe}}$$

Cette fonction s'exprime en fonction de la constante et de la concentration en ion violurique libre:

$$\bar{n} = \frac{3 K |A^-|^3}{1 + K |A^-|^3}$$

Nous pouvons calculer \bar{n} connaissant la concentration de l'espèce HA; nous en déduisons:

$$K|A^-|^3(3 - \bar{n}) = \bar{n}$$

En passant au logarithme, nous avons:

$$\log \frac{\bar{n}}{3 - \bar{n}} = \log K + 3 \log |A^-|$$

Nous représentons la fonction

$$\log \frac{\bar{n}}{3 - \bar{n}} = f(\log A^-)$$

La droite obtenue a une pente de 3 et coupe l'axe des abscisses à la valeur $1/3 \log K$ (Fig. 45).

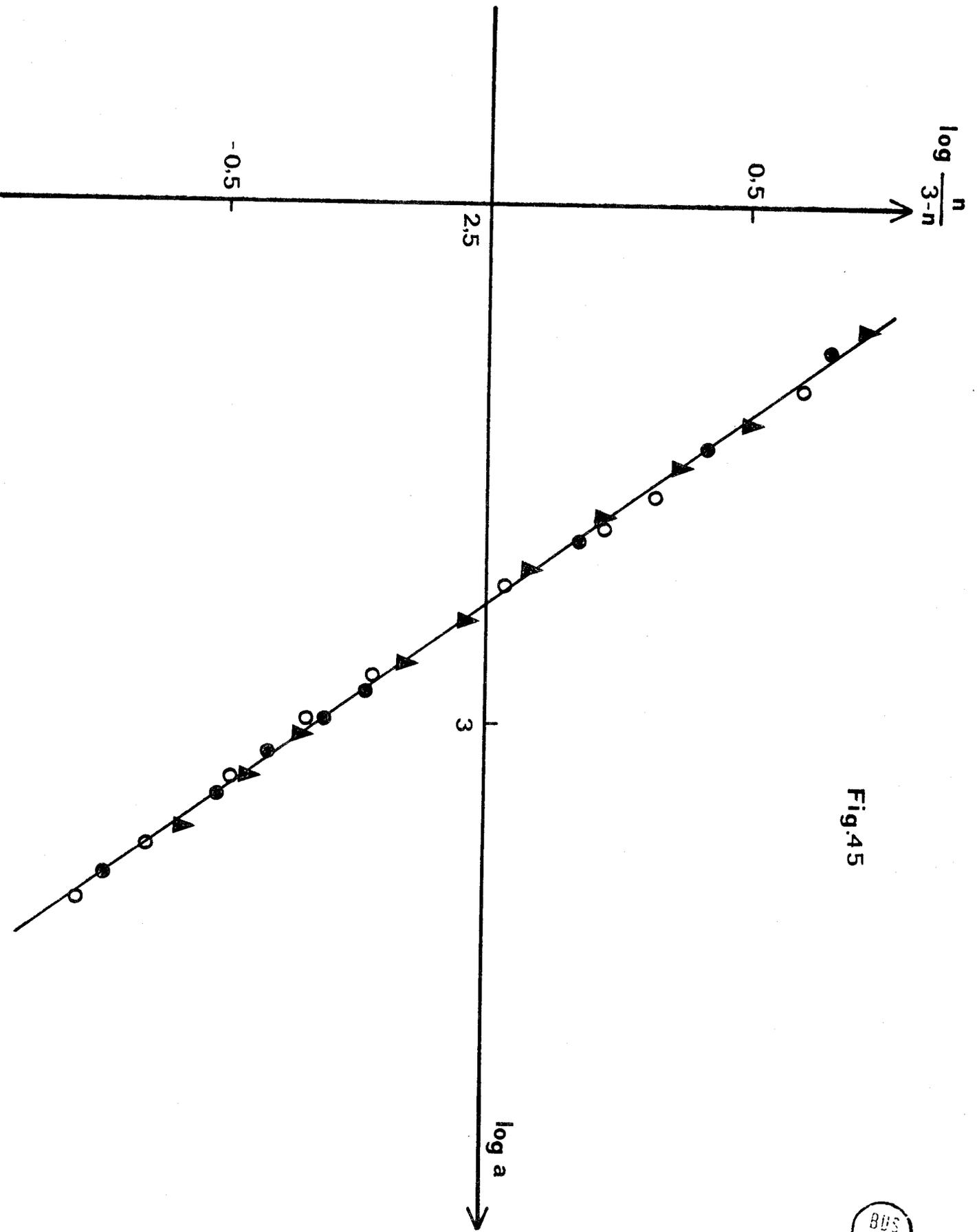
D'après la figure, la valeur de la constante est:

$$K = 2,40 \cdot 10^8$$

$$pK = 8,62$$

Il faut noter que nous n'avons pas tenu compte de l'hydrolyse des ions Fe^{2+} , c'est à dire de la formation de l'espèce $Fe(OH)^+$, la concentration ne dépassant pas dans le domaine de pH considéré le 1^o/100 de la concentration en ions ferreux restés libres.

L'examen des valeurs de \bar{n} montre que les ions ferreux sont assez peu complexés à pH 3 ($\bar{n} = 0,20$) et qu'il est nécessaire d'atteindre pH 5 pour obtenir \bar{n} voisin de 3.



RESUME - CONCLUSIONS

L'acide violurique, dérivé isonitrosé de l'acide barbiturique, est un triacide faible. La première acidité, de force semblable à celle de l'acide acétique, peut être déterminée par pHmétrie et conductimétrie. La constante thermodynamique, obtenue par conductimétrie, est égale à $2,945 \cdot 10^{-5}$. Par potentiométrie, pour des forces ioniques 10^{-1} M/l et $5 \cdot 10^{-1}$ M/l (milieu NaNO_3), les constantes mixtes dans lesquelles nous conservons l'activité de l'ion H^+ sont respectivement égales à $4,60 \cdot 10^{-5}$ et $6,10 \cdot 10^{-5}$ à la température de 25°C .

Les deux autres acidités peuvent être déterminées par spectrophotométrie U.V. - visible. L'acide violurique présente un maximum d'absorption à 250 nm tandis que l'ion $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2^-$ a deux maxima à 310 et 220 nm. Les ions $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}^{--}$ et $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3^{---}$ n'ont pas de spectres caractéristiques.

Les variations de densité optique en fonction du pH donnent pour valeurs respectives de la seconde et de la troisième acidité $2,40 \cdot 10^{-10}$ et $3,63 \cdot 10^{-14}$.

L'acide violurique présente des propriétés complexantes nettement marquées. Les réactions avec les ions divalents (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+}) se traduisent par un abaissement important du pH de la solution et l'apparition de teintes très différentes de celles des réactifs initiaux. Les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} donnent deux complexes de rapports $\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_3/\text{M}^{2+}$ égaux à 1/1 et 2/1. Dans le cas du cobalt, le complexe obtenu contient 3 moles d'acide violurique pour 1 atome de cobalt par suite de l'oxydation de Co^{2+} en Co^{3+} par l'oxygène de l'air. Sous courant d'azote, il est alors possible d'obtenir le complexe 2/1. Les ions ferreux ne donnent qu'un seul complexe, $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_3^-$, assez stable en milieu très légèrement acide ou basique.

Le tableau suivant résume les espèces complexes obtenues et les constantes de stabilité correspondantes à force ionique $5 \cdot 10^{-1}$

Cations	Complexes	K_1	β_2	K_2
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)^+$ $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_2$	$2 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^3$
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)^+$ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_2$	$3,60 \cdot 10^3$	$2,24 \cdot 10^6$	$6,22 \cdot 10^2$
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_2$ oxydation		$1,01 \cdot 10^5$	
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_3^-$	$2,40 \cdot 10^8$		

En comparant les valeurs de β_2 pour Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , nous constatons que les constantes se classent selon l'ordre établi par IRVING - WILLIAMS pour l'ensemble des complexes de ces cations, c'est à dire dans l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Tenant compte de la coordinance des ions, nous pouvons considérer l'acide violurique comme un bidentate par l'intermédiaire des fonctions oxim et cétonique.

De tous ces complexes, seul le composé $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_2)_2$ a pu être isolé sous forme solide et étudié par spectrophotométrie infrarouge et analyse thermogravimétrique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BAEYER; Ann. 127, 199, 1863
131, 291, 1864
- 2 - DROZDOV, KRYLOV; Doklady Akad. Nauk SSSR, 135, 1135, 1965
Nauch Doklady Vysshei Shkoly Khim i Khim Tekhnol, (2), 342, 1958
- 3 - PELLIZARI; Gazz. Chim. Ital. 17, 254, 1887
- 4 - CERESOLE; Ber. 16, 1133, 1883
- 5 - GUINCHARD; Ber. 32, 1723, 1899
- 6 - NASANEN, HEIKKILA; Suomen Kemistilehti 32 B, 163, 1959
- 7 - MORTON, TIPPING; J. Chem. Soc. 127, 2514, 1925
- 8 - TAYLOR, ROBINSON; Talanta 8, 518, 1961
- 9 - VALLADAS, DUBOIS, LEMERLE; C.R.Acad. Sc. Paris 260 C, 145, 1965
261 C, 972, 1965
268 C, 2137, 1969
- 10 - HANTZCH; Ber. 48, 7, 1915
42, 966, 1909
42, 1000, 1909
42, 986, 1909
- 11 - DUTT; J. Indian Chemical Soc. 5, 665, 1928
Bull. Acad. Sci. United Provinces 3, 79, 1933
Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 8, 145, 1938
Proc. Nat. Acad. Sci. India 8, 29, 1938
- 12 - LEERMAKERS, HOFFMAN; J. Am. Chem. Soc. 80, 8663, 1958
- 13 - POPEA, BANCIU; Revue Roumaine de Chimie, 15, 1319, 1970
- 14 - ERLLENMEYER, SCHOENAUER; Helv. Chim. Acta 24, 878, 1941
- 15 - ROBINSON; Disc. Far. Soc. 7, 195, 1949
- 16 - TAYLOR; Univ. Microfilms Ann. Arbor Michigan, Card. M I C 60 - 4302
- 17 - GILLIER; Bull. Soc. Chim. 8, 2373, 1965
- 18 - MOMOKI, SATO; Anal. Chem. 41, 1286, 1969
- 19 - CANONNE, NOWOGROCKI, TRIDOT; Bull. Soc. Chim. 3, 1121, 1971