

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur 3ème cycle

Mention Chimie Structurale

par

Yves VANDEWALLE

Ingénieur E.N.S.C.L.

Assistant à l'E.N.S.C.L.

ETUDE DE L'ACIDE 1-3 DIMETHYL VIOLURIQUE

ACIDITE ET PROPRIETES COMPLEXANTES



Soutenu le 11 juillet 1975, devant la commission d'examen :

MM. C. LOUCHEUX Président

P. DEVRAINNE

J.M. LEROY Examineurs

J. NICOLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORS,
DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF,
LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DEPRES Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique Atomique et Moléculaire
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SEQUIER Guy	Electrotechnique
M. SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale

M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. COULON Jean	Electrotechnique
M ^{lle} DACCHARI Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DRIEUX Baudouin	Informatique
M. DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M ^{me} EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FROELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUIGOU Jean-Louis	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M ^{lle} KOSMANN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
M. YVON Jean-Pierre
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Informatique
Géologie Générale
Analyse Numérique
Algèbre

A Monsieur le Professeur J. NICOLE

Ces travaux de recherche ont été effectués au Laboratoire de Chimie Analytique de l'E.N.S.C.L. sous la direction de Monsieur le Professeur J. NICOLE.

Nous lui exprimons notre gratitude pour nous avoir fait bénéficier par ses judicieux conseils de sa compétence dans les techniques modernes de la Chimie Analytique.

Monsieur le Professeur LOUCHEUX, Directeur de l'U.E.R. de Chimie à l'Université des Sciences et Techniques de Lille nous a fait le grand honneur d'accepter de présider notre Jury de thèse. Nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur DEVRAINNE nous a fait l'honneur de participer à notre Jury et d'examiner notre travail. Nous lui exprimons notre respectueuse reconnaissance.

Nous prions Monsieur le Professeur LEROY d'accepter nos vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner, de juger ce travail.

Nous remercions Monsieur Jean-Paul THUMEREL pour sa précieuse collaboration technique et son entier dévouement.

Madame COLLESSON et Monsieur GASPARD ont effectué avec soin et minutie l'impression de ce mémoire, qu'ils trouvent ici nos remerciements.

Les composés nitrosés dérivant de l'acide barbiturique ont fait l'objet de nombreux travaux au début du siècle.

Seul l'acide violurique, dérivé le plus simple, a été un peu étudié mais semble à présent complètement délaissé. Pourtant cet acide, comme ses homologues, donne des "sels" dotés de couleurs brillantes et variées.

L'halochromie des violurates constitue l'une des propriétés intéressantes de ces composés.

Cette variochromie a été principalement étudiée par HANTZSCH et DUTT (1), mais n'a pas reçu jusqu'à présent d'explications parfaitement complètes. Il est admis qu'elle est due partiellement à l'existence des formes tautomères, partiellement à l'existence des complexes internes.

Les produits que nous avons préparés et que nous nous proposons d'étudier par la suite composent une faible partie des millions de ligands existant dans les milieux biologiques et qui entrent en compétition avec les ions métalliques tels le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc, le molybdène. Il est établi que ces composés complexes jouent un rôle très important dans les processus biologiques (2).

Nous avons préparé nos produits à partir de la dégradation de la caféine, qui nous a procuré des composés intermédiaires tels l'alloxantine et l'alloxanne qui présentent des propriétés diabétogéniques indéniables.

Quelques recherches ont montré l'intérêt des composés "nitroso" de la pyrimidine, qui manifestent des propriétés chélatantes certaines et leurs utilisations comme réactifs dans les dosages complexométriques, comme indicateurs colorés ou dans la caractérisation des cations par cristallisation de leurs sels.

Nous avons choisi l'acide 1-3 diméthyl violurique (D.M.V.A.) en vue d'étudier ses propriétés complexantes peu étudiées jusqu'à présent.

Cette étude nous a amené à déterminer préalablement ses constantes d'acidité par diverses méthodes physico-chimiques, telles la potentiométrie, la spectrophotométrie U.V et visible et la conductimétrie, avant la détermination des constantes de complexation avec différents cations métalliques par potentiométrie.

Notre travail comporte 5 parties :

- 1) Préparation du D.M.V.A.
- 2) Méthode conductimétrique
- 3) Etude spectrophotométrique
- 4) Etude potentiométrique et étude sommaire des sels alcalins.
- 5) Etude complexante du D.M.V.A. avec différents cations métalliques. (Cu, Ni, Co, Fe, Zn).

CHAPITRE I

PREPARATION DU D.M.V.A.

I - PREPARATION DU D.M.V.A.

Deux préparations sont à retenir, l'une assez rapide par synthèse malonique, l'autre, par dégradation de la caféine, plus longue avec élimination de produits secondaires.

Nous allons examiner chacune de ces deux méthodes :

1) Synthèse malonique et nitrosation de l'acide diméthylbarbiturique

a) préparation du 1-3 diméthylbarbiturique

Les dialkyl N, N' barbituriques sont préparés différemment suivant les radicaux voulus pour un rendement optimum.

La synthèse de GRIMAUZ (3) à partir d'acide malonique, d'urée et d'oxychlorure de phosphore POCl₃, ne permettait qu'un rendement de 15 %.

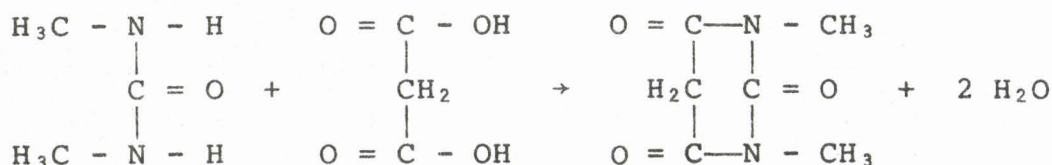
Elle fut améliorée peu après par STAUDINGER et BEREZA (4) avec un rendement de 70 %, en utilisant dans l'éther anhydre, le chlorure de malonyle préparé à partir d'acide malonique et de chlorure de thionyle avec un rendement de 70 % selon AUGER (5).

MULDER (6) utilisait le mélange de chlorure de malonyle et d'oxychlorure de phosphore. Quant au solvant, il variait suivant les auteurs ; généralement l'éther anhydre mais aussi le chloroforme préconisé par WHITELEY (7). SEMBRITZKY (8), BILTZ et HAMBURGER (9) suivaient la même voie que STAUDINGER. A. MICHAEL (10a) et J. TAFEL (10b) préféraient la synthèse malonique classique avec le malonate d'éthyle et l'urée dans l'alcool absolu avec un rendement de 60 à 66 %.

Une vingtaine d'années plus tard, en 1921, H. BILTZ et H. WITTEK (11) eurent l'idée d'opérer en milieu acétique avec l'acide malonique et l'urée.

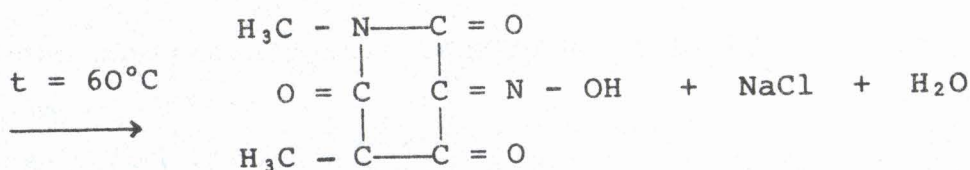
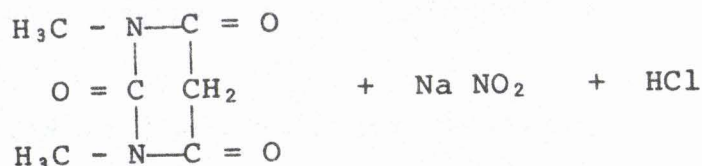
En 1929, DAVIS et BLANCHARD (12) travaillent dans le chloroforme sec.

Nous nous sommes inspirés de la méthode de H. BILTZ et H. WITTEK (11) :



La diméthyl urée symétrique (5g), provenant selon WURTZ de l'action de l'isocyanate de méthyle sur la méthylamine, est dissoute avec 7 g d'acide malonique dans 12 ml d'acide acétique. Ce mélange est porté vers 70°C, suivi d'une addition, pendant 1/2 heure de 25 ml d'anhydride acétique. La réaction terminée, après avoir élevé progressivement la température (4 à 6 heures), nous ajoutons un peu d'eau pour détruire l'excès d'anhydride acétique et évaporons le solvant sous pression réduite. Le résidu est dissous dans de l'éthanol chaud et cristallisé après refroidissement dans la glace. Nous récupérons dans les eaux mères le résidu et ajoutons après concentration au bain marie de l'anhydride acétique, ce qui permet de récupérer un peu de produit. L'ensemble du produit est recristallisé dans l'éthanol. Nous obtenons un produit pur avec un rendement de l'ordre de 70 % (> 99 %, dosé par acidimétrie - point de fusion : 123°C).

b) préparation de l'acide 1-3 diméthylviolurique par nitrosation du dérivé barbiturique selon F. FISCHER - ACH (13)



Nous préparons le sel de sodium, puis la nitrosation terminée, réacidifions par HCl pour obtenir l'acide 1-3 diméthylviolurique, cristallisé dans l'éthanol.

Le rendement est presque quantitatif.

2) Dégradation de la caféine

Cette méthode, bien que longue et nécessitant des conditions rigoureuses (concentrations, températures...) fournit un produit très pur qui n'est pas souillé de dérivés barbituriques.

a) oxydation de la caféine (1-3-7 triméthylxanthine) en 8-chlorocaféine et réduction en acide amalique

La 8-chlorocaféine est obtenue par oxydation ménagée de la caféine (14) selon la méthode de BILTZ utilisée par TAYLOR (15):

Un mélange de 56 g d'acide chlorhydrique et de 120 ml d'eau est porté au bain marie vers 50-52°C dans lequel nous dissolvons 40 g de caféine dans un ballon de 1 litre. 16 g de chlorate de potassium bien pulvérisé sont ajoutés par petites quantités 3 heures durant. Le précipité de 8-chlorocaféine se forme et se dissout vers la fin de la réaction.

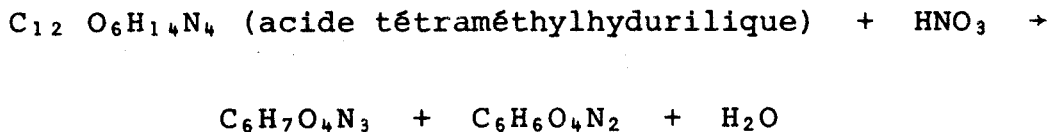
La solution est purifiée et refroidie à l'eau, puis dans la glace et le chlore libre restant est chassé par barbotage d'air comprimé pendant 2 heures. Un mélange composé d'apocaféine et d'un peu d'isoapocaféine (7 à 8 g environ) précipite. Après filtration du précipité, la solution est maintenue dans la glace et réduite par le mélange réducteur ($\text{SnCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$) préféré à l'acide H_2S qui pose des problèmes pour l'élimination du soufre, méthode utilisée par E. FISCHER (16). La solution réductrice (23 g $\text{SnCl}_2 - 20 \text{ ml HCl} - 20 \text{ ml d'H}_2\text{O}$) refroidie dans la glace est ajoutée goutte à goutte au filtrat précédent pendant 1 heure.

Après 4 heures de barbotage d'air comprimé, le précipité de tétraméthylalloxantine (21 g) apparaît. Les eaux mères sont conservées pour récupérer encore 5 g. L'acide amalique est lavé sur filtre à l'eau avec soin de façon à éliminer HCl restant. 24 à 25 g de produit sont recueillis et placés dans un dessiccateur à P_2O_5 .

L'oxydation doit être ménagée; une oxydation trop poussée conduit à des composés tels la caffolide $C_5H_3O_5N_3$, l'apocaféine $C_7H_7O_5N_3$ ou 1-7 diméthylcaffolide, l'isoapocaféine ou 3-7 diméthylcaffolide et l'acide 1-3 diméthylaldialurique $C_6H_8O_4N_2$.

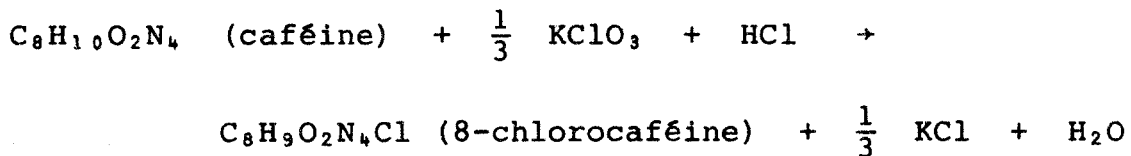
L'acide dialurique se décompose par chauffage avec la glycérine vers $150^\circ C$ pour former l'acidehydurilique ($t_f = 260 - 262^\circ C$).

L'oxydation de cet acide fournit l'acide violurique et l'alloxanne suivant la réaction :

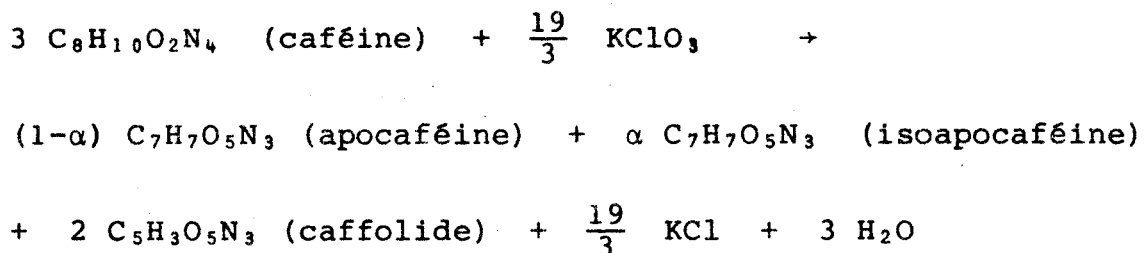


Ce diméthylalloxanne peut être récupéré pour former le D.M.V.A.

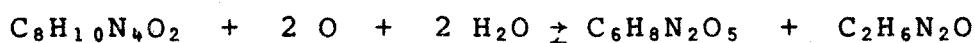
L'oxydation menée sans précaution donne lieu outre la formation de la 8-chlorocaféine, selon la réaction :



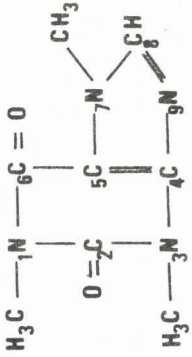
à la réaction parasite suivante :



Par oxydation ménagée, une partie de la caféine se transforme en diméthylalloxanne et monométhylurée :

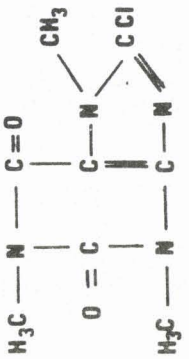


caféine

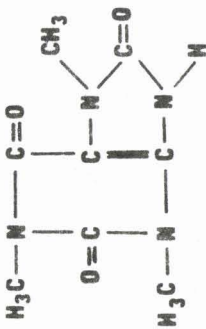


KClO₃
HCl

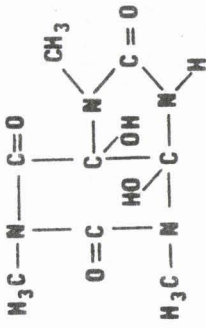
8 chlorocaféine



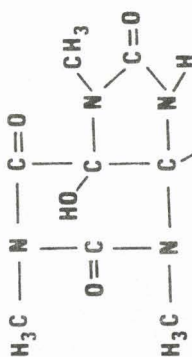
acide triméthylurique



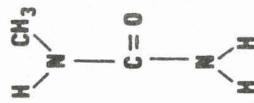
acide glycol triméthylurique



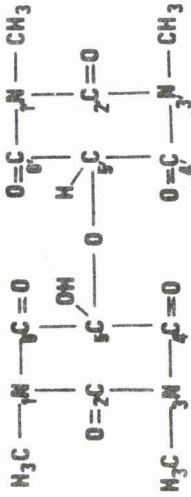
diméthyl-
alloxanne monohydraté



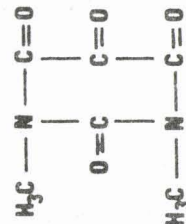
méthylurée



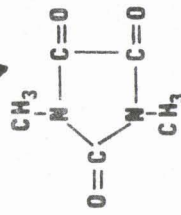
11'33' tétraméthyl-alloxantine
(acide amalique)



diméthyl-
alloxanne

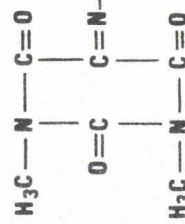


HNO₃
HNO₃

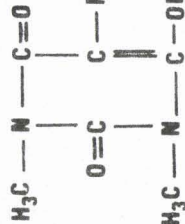


acide diméthyl-parabanique

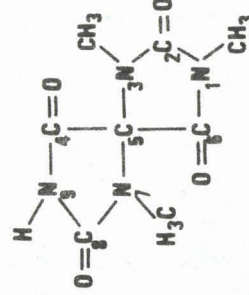
NH₂OH, HCl



acide 5 isonitroso-
barbiturique

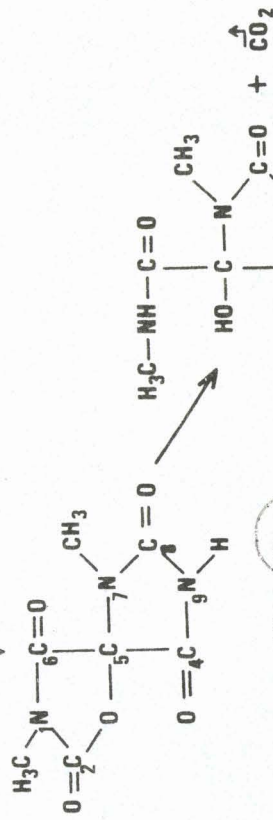
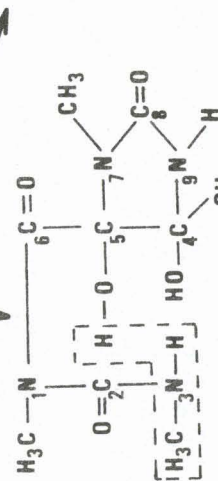
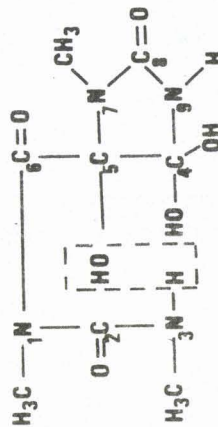


acide 5 nitroso-
barbiturique



hypoxanthine

SnCl₂
2HCl



apocaféine

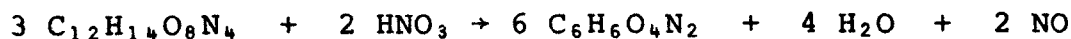
+ CO₂

acide caffurique

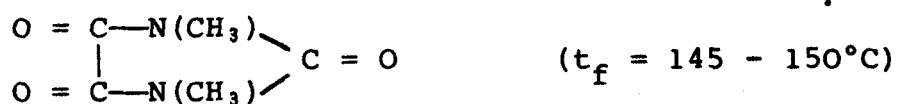


b) oxydation de l'acide amalique en diméthylalloxanne.

Elle s'effectue suivant la réaction :



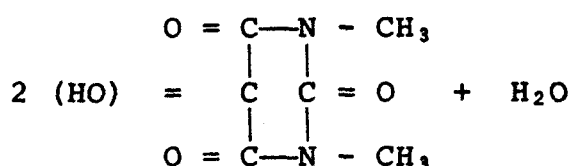
Une oxydation trop poussée fournit l'acide diméthylparabanique (cholestrophan)



L'acide amalique est légèrement humecté dans un cristalliseur. L'acide nitrique fumant est ajouté goutte à goutte durant 4 heures. L'oxydation achevée, il apparaît une huile jaune sirupeuse, qui cristallise plus ou moins rapidement si un germe cristallin n'est pas apporté et quelques gouttes d'eau accélèrent considérablement la cristallisation.

Le diméthylalloxanne est dissous dans un minimum d'eau.

Il cristallise avec 2 H₂O :



Il se décompose vers 100°C.

Il perd aisément 1 H₂O sous vide de 20 mm pour donner le monohydrate ($t_f = 253^\circ\text{C}$) et sous vide plus poussé devient assez facilement anhydre avec une coloration jaune vif.

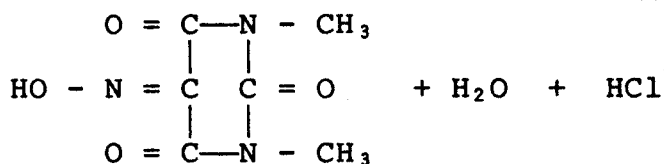
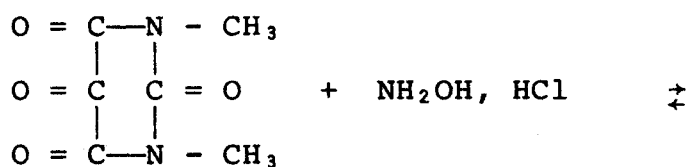
Il fond et se décompose vers 270°C en prenant une teinte rouge.

25 g d'acide amalique sont transformés par oxydation en 18,5 g de diméthylalloxanne anhydre purifié soit un rendement de 75 %.

c) préparation de l'oxime (17), (9).

20 g de diméthylalloxanne monohydraté sont dissous dans 20 ml d'eau au bain marie.

10 g de chlorhydrate d'hydroxylamine y sont ajoutés. Quelques heures après un précipité abondant quantitatif de D.M.V.A. est recueilli, en neutralisant l'acidité libre par du bicarbonate.

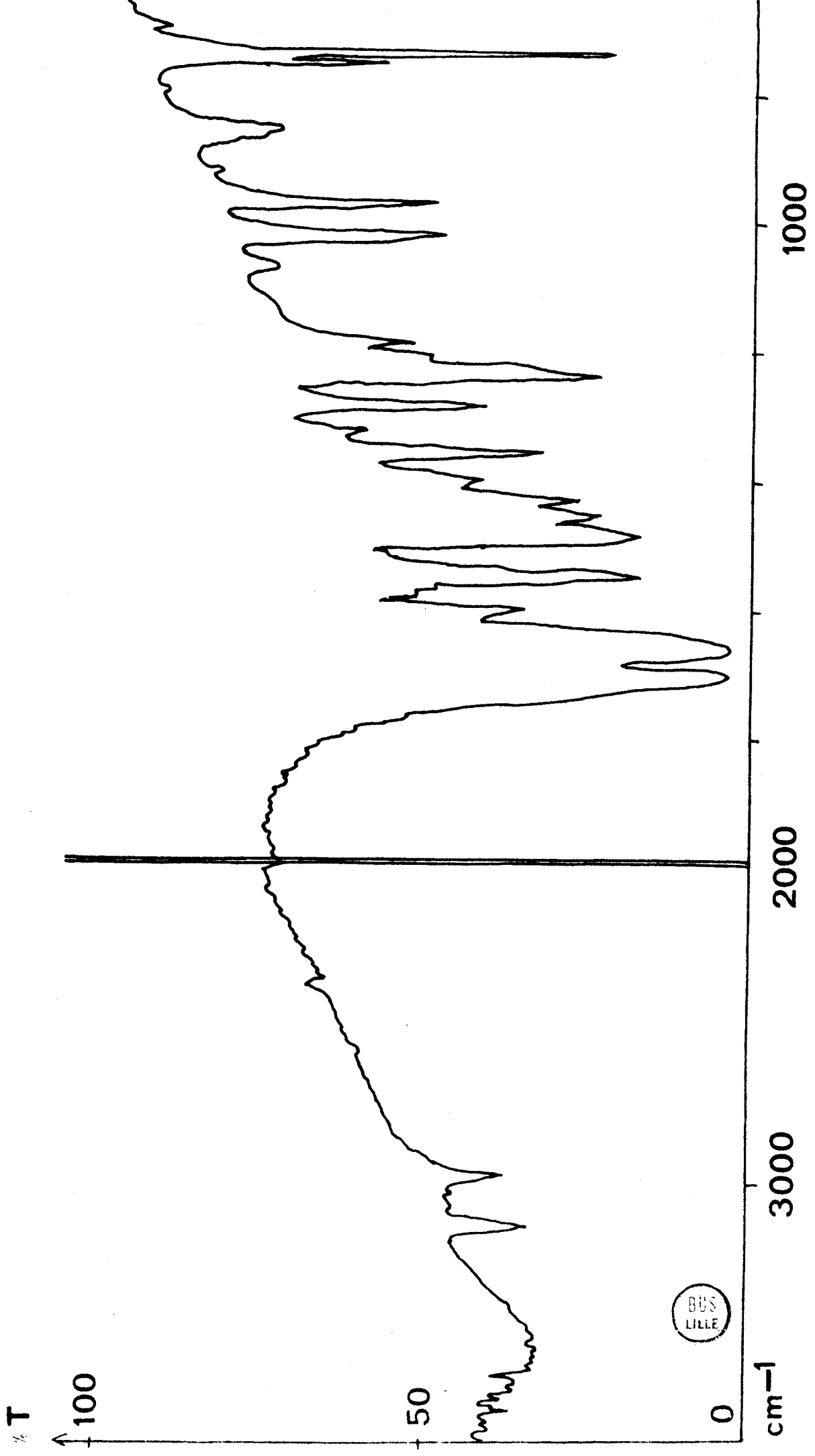


Le D.M.V.A. est cristallisé une fois dans l'eau puis 2 fois dans l'éthanol absolu, obtention de 16 g de D.M.V.A. pur à 99,9 %.

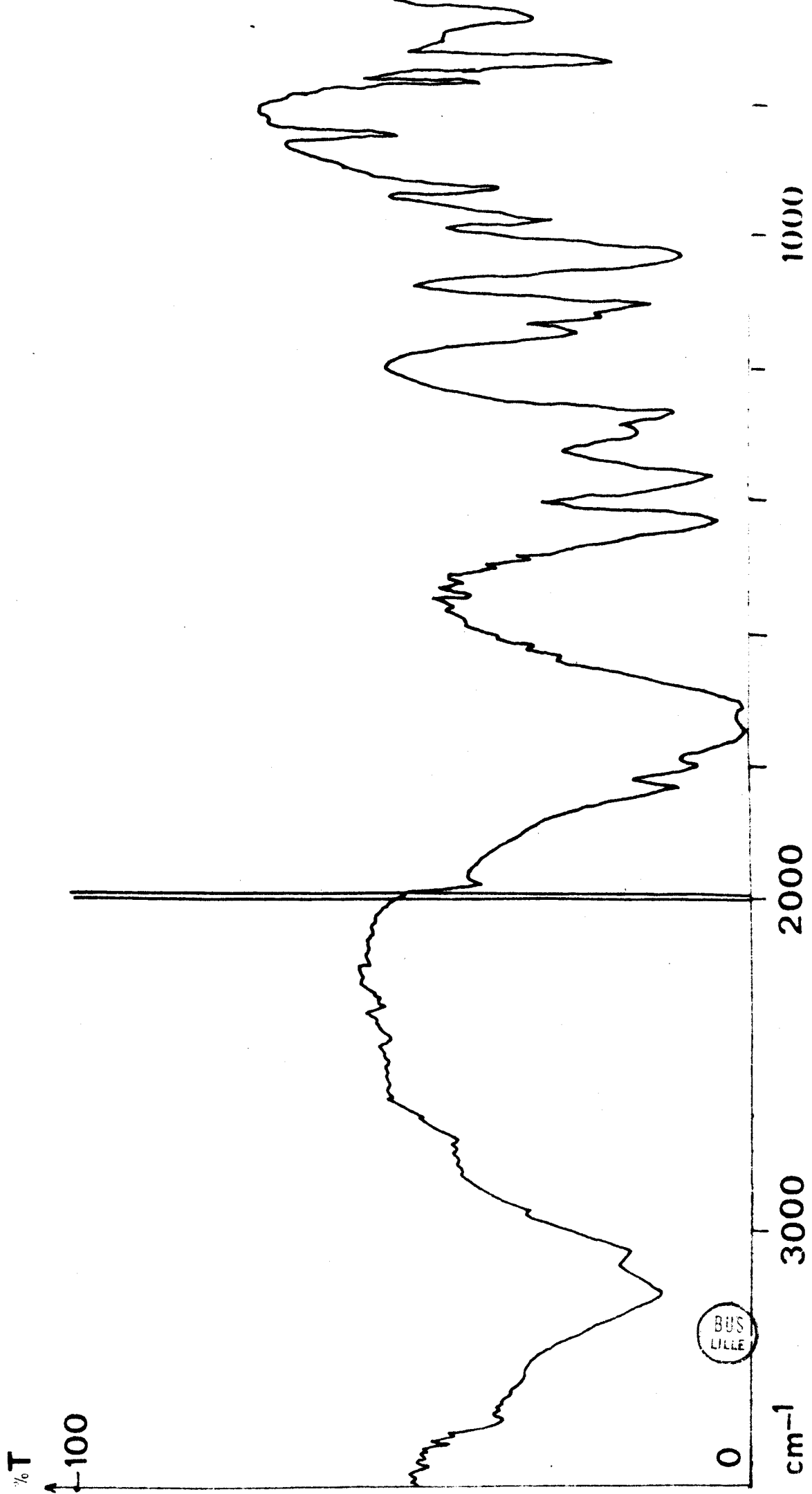
élément	% théorique calculé	Analyses
C	38,9	39
H	3,81	3,9
N	22,7	22,75
O	34,5	34,4

Dans cette préparation, tous les produits intermédiaires ont été analysés par voie chimique et leurs spectres dans l'infrarouge réalisés pour suivre pas à pas l'évolution des composés.

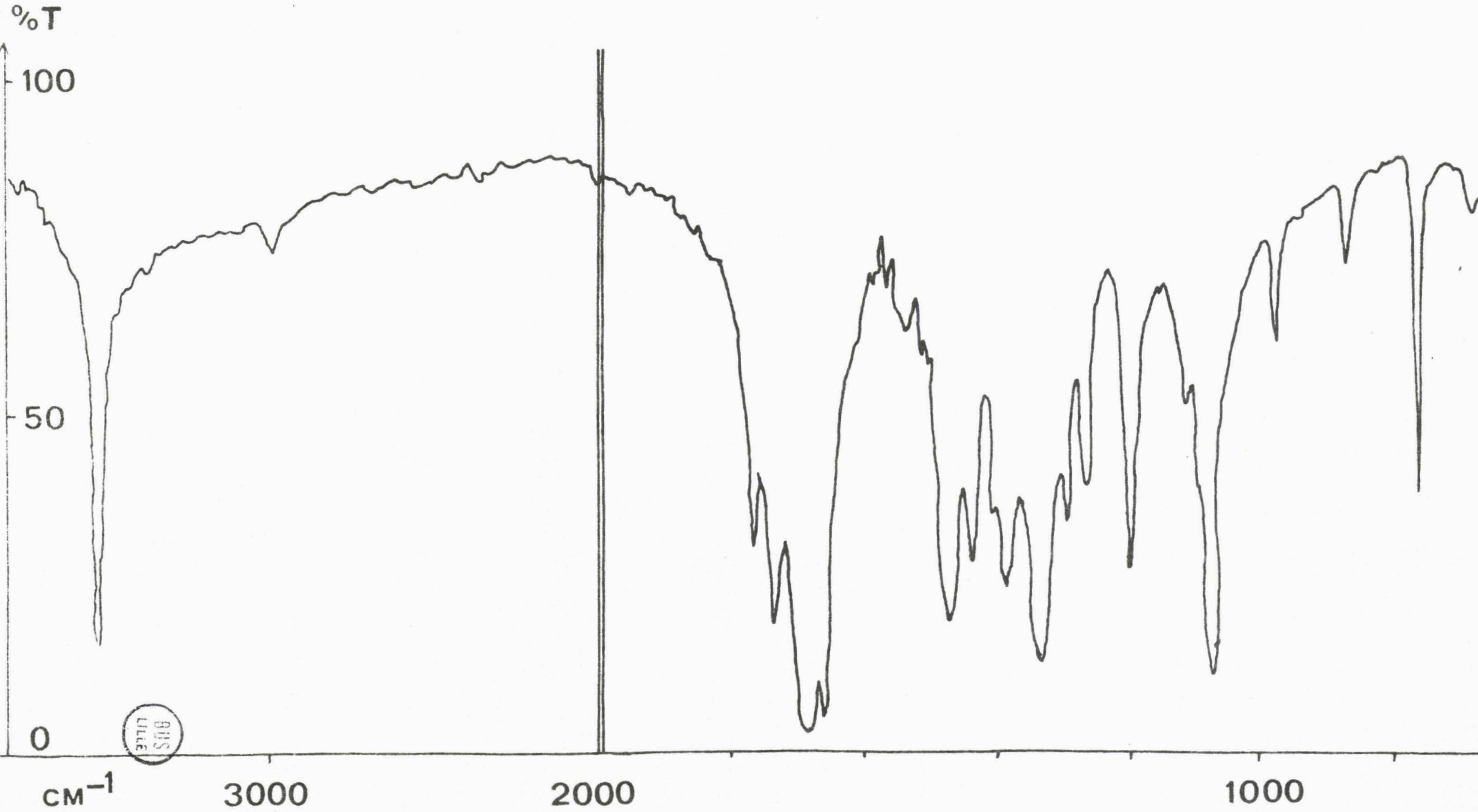
CAFEINE



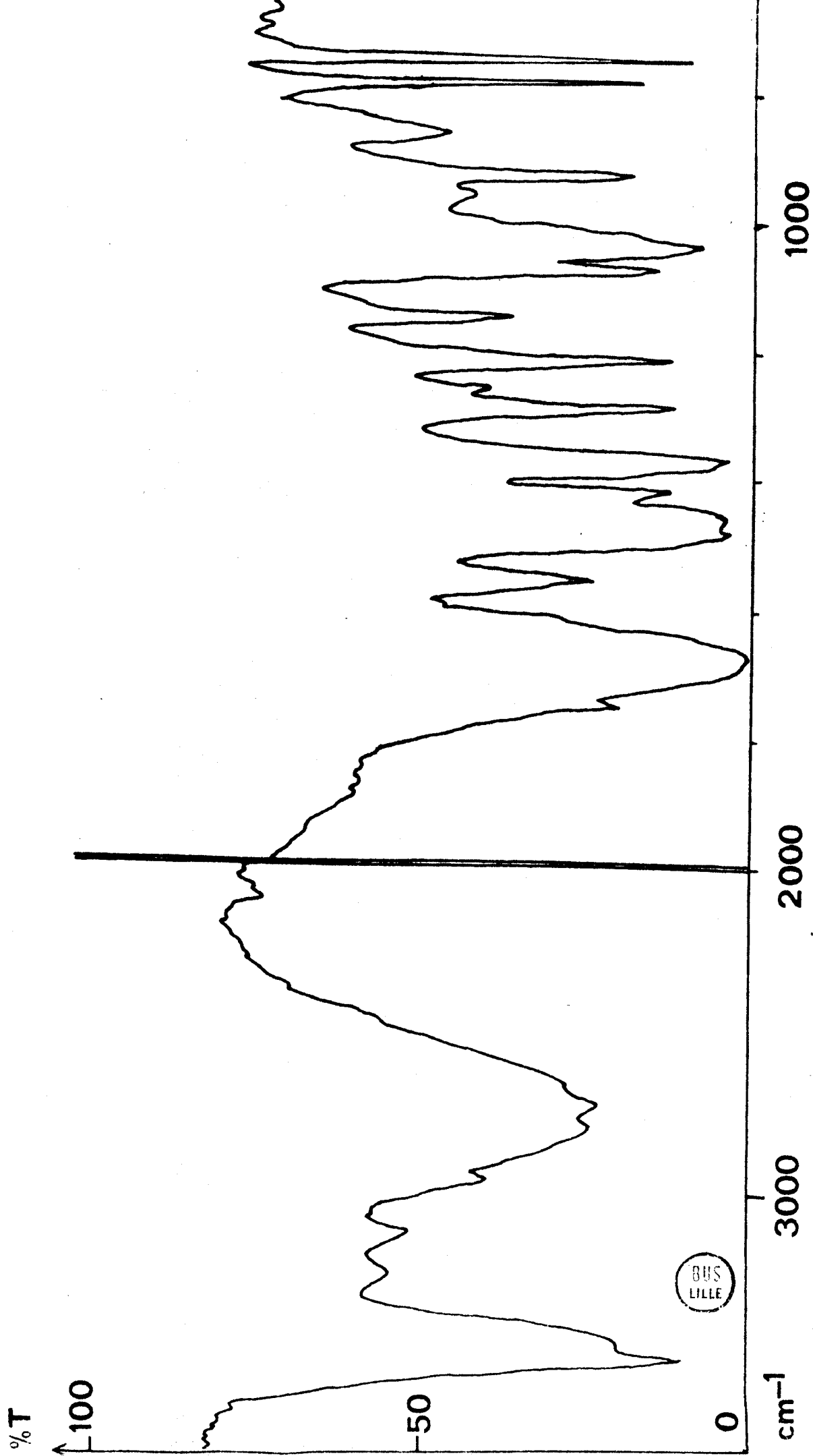
APOCAFEINE & ISOAPOCAFEINE



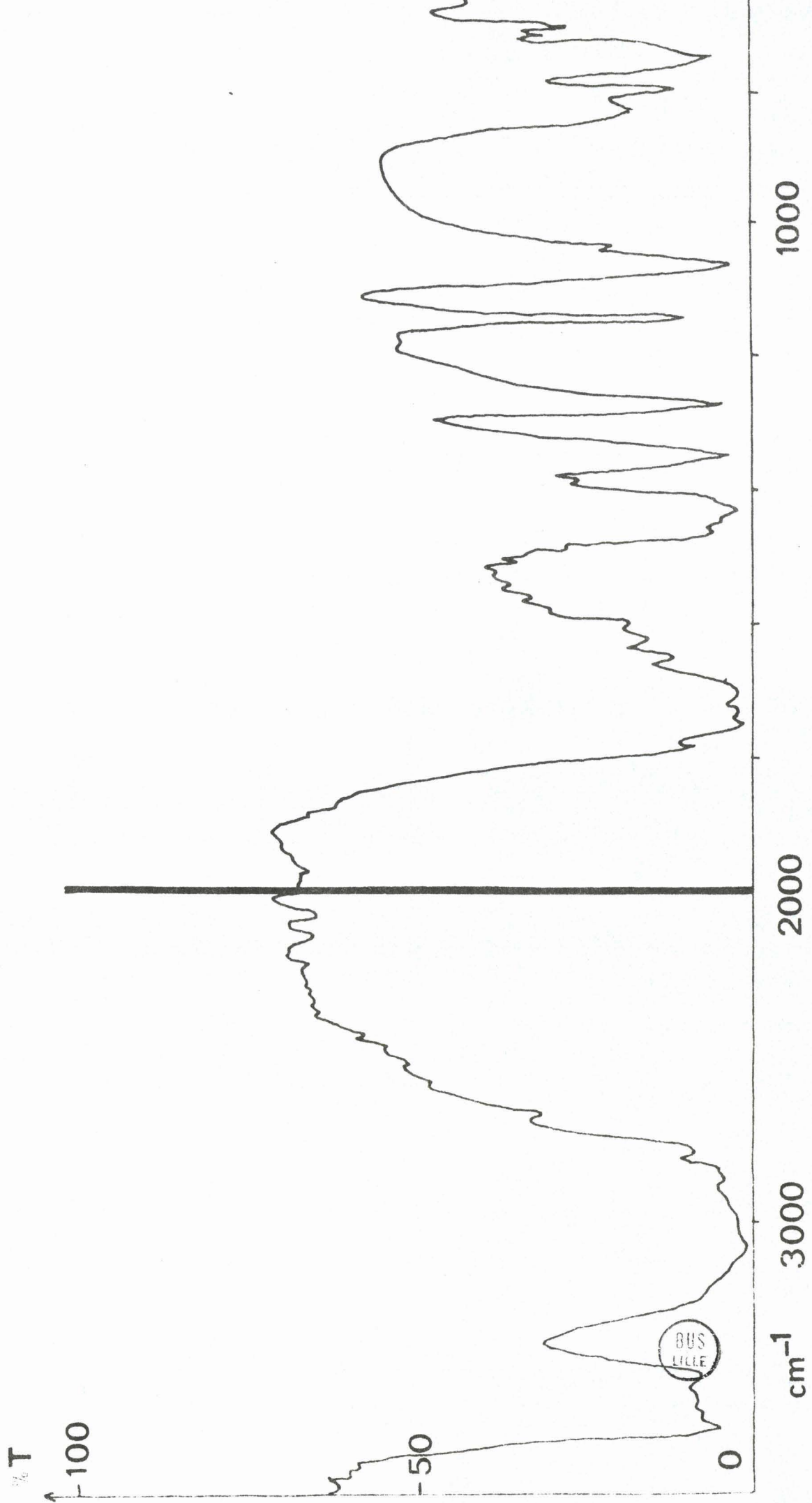
ACIDE AMALIQUE (TETRAMETHYLALLOXANTINE)



DMVA



ACIDE VIOLURIQUE



TECHNIQUES OPERATOIRES

Toutes les réactions en solution aqueuse nécessitent une eau bidistillée, déionisée sur colonnes de résines mixtes (anioniques et cationiques) et bouillie pour éliminer le gaz carbonique puis refroidie sous courant d'azote décarbonaté et sec. L'eau ainsi obtenue est conservée à l'abri de CO₂ et possède une conductivité inférieure à $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à un point tel que pour mesurer la résistance à l'aide de la cellule, il faut placer en parallèle des résistances pures connues pour effectuer la mesure avec le conductimètre de précision WBR utilisé pour les mesures de conductimétrie nécessaires pour l'obtention de la constante d'acidité de l'acide D.M.V.A. préparé.

Le conductimètre WBR est constitué par un pont de WHEATSTONE et réglé à l'aide d'un curseur rotatif. Un générateur de 1000 Hz délivre une tension d'alimentation de 4 volts.

L'amplificateur logarithmique TAV permet l'équilibre du zéro du pont de mesure alternatif. Le domaine de mesure s'étend de 1 à $10^7 \Omega$, avec une précision de 0,2‰ pour $R < 10^6 \Omega$.

La cellule de conductimétrie est à circulation de fluide thermostaté avec arrivée de courant minimisant les différents effets (effet PARKER notamment).

Les titrages s'effectuent dans un vase Tacussel dont le couvercle est muni de cinq ouvertures rodées permettant l'introduction d'électrodes de pHmétrie, de potentiométrie et de conductimétrie, d'une burette et d'un thermomètre au 1/100e. Une circulation d'eau pulsée à partir d'un dispositif de bain thermostaté régulé électriquement maintient une température constante ($25 \pm 0,01$)°C.

Les mesures de pH s'effectuent à l'aide d'un pHmètre potentiomètre RADIOMETER PHM 52 de précision 0,001 unité de pH. Les tampons phtalate de potassium (pH = 4,008) et borax (pH = 9,181) permettent l'étalonnage des électrodes.

Les mesures spectrophotométriques s'effectuent dans le domaine U.V et visible avec un spectrophotomètre JOUAN DF 170 équipé de cuves de mesure en quartz thermostatées par circulation d'eau. La précision obtenue avec cet appareil est de l'ordre de 0,1 % en densité optique.

CHAPITRE II

METHODE CONDUCTIMETRIQUE

La dissociation des acides était étudiée, dès le début du 20e siècle, par conductimétrie dans un domaine de concentration très faible et même très réduit pour conserver l'idéalité des solutions.

A présent, il est possible de déterminer des constantes d'acidité variant de 10^{-3} à 10^{-5} dans des domaines de concentration plus élevée suite aux travaux de FUOSS, SHEDLOVSKY et WIRTH.

En effet, MAC INNES et SHEDLOVSKY ont généralisé la loi d'ONSAGER relative à la mobilité de l'ion en ajoutant un terme correctif ; FUOSS corrige la loi de la dilution d'OSTWALD utilisée par KRAUS et BRAY relative aux forces interioniques.

Nous avons utilisé la méthode conductimétrique pour l'acidité de l'acide 1-3 diméthylviolurique, malgré certains désavantages (perte de temps par rapport à des méthodes pHmétriques, influence de CO_2 , appareillage spécial...), mais les résultats obtenus sont au moins aussi précis que ceux obtenus en pHmétrie ; de plus, elle nous fournit une constante thermodynamique.

DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITE

I) PRINCIPE

Des mesures de conductimétrie sont effectuées dans une cellule thermostatée dont la constante de cellule est déterminée à partir de solutions de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique. Pour la détermination de la résistance des solutions d'acide, nous utilisons une solution mère la plus concentrée possible et réalisons différentes dilutions avec de l'eau préparée à l'avance ($\chi < 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dans un erlenmeyer situé près de la cellule de mesure et un peu au-dessus pour permettre l'écoulement du liquide, le tout sous atmosphère d'azote très pur. Les concentrations d'acide varient de 1 à $8 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$. La cellule utilisée a une constante numériquement égale à $0,98 \text{ cm}^{-1}$.

La connaissance de la résistance $R (\Omega)$ et de la concentration C de la solution préparée en atmosphère de gaz inerte permet d'établir la constante de dissociation thermodynamique de l'acide envisagé d'après des méthodes exposées ci-après.

SIGNIFICATION DES SYMBOLES UTILISES

- χ : conductance spécifique de la solution $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Ω : conductance équivalente $\text{cm}^{+2} \Omega^{-1} \text{ mole}^{-1}$
- $$\Omega = 1000 \frac{\chi}{C}$$
- C : concentration en mole/l
- C_i : concentration de l'espèce ionique
- C_u : concentration de la molécule non dissociée
- Ω_o : conductance équivalente limite (même unité que Ω)
- k_c : constante de cellule cm^{-1}
- $$k_c = R\chi \quad \text{ici } k = 0,98 \text{ cm}^{-1}$$
- K : constante d'acidité
- α : degré d'ionisation
- γ_{\pm} : coefficient moyen d'activité
- D : constante diélectrique
- T : température absolue
- N : nombre d'AVOGADRO
- e : charge électronique
- a : rayon ionique
- k : constante de BOLTZMANN
- η : viscosité du solvant
- A : (
- (coefficients de la loi de DEBYE
- δ : (

II - ASPECT THEORIQUE DES METHODES UTILISEES

1) Méthode approchée

Dans le cas général d'un équilibre $A + B \rightleftharpoons AB$, la constante d'équilibre s'écrit, en utilisant le degré de dissociation :

$$K = \frac{C \alpha^2 Y_{\pm}^2}{1-\alpha}$$

Ceci s'applique bien sûr aux acides faibles HA, K étant la constante d'acidité.

La loi d'OSTWALD est une loi approchée d'autant qu'elle se déduit de la neutralité électrique en négligeant OH^- devant H^+ . Or, à dilution infinie, du fait de l'effet nivellant du solvant ($H^+ = OH^- = 10^{-7}$), le degré d'ionisation α est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + \sqrt{K_w}}$$

et ne devient égal à 1 que si $(K_w)^{1/2}$ est négligeable devant K_a , ce qui impose un acide de constante supérieure à 10^{-5} .

ARRHENIUS a proposé pour la définition :

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

c'est-à-dire supposé par là même une absence d'interaction entre les ions à concentration finie. La constante d'acidité K devient :

$$K = \frac{C \cdot \Omega^2 \cdot Y_{\pm}^2}{\Omega_0 (\Omega_0 - \Omega)}$$

avec Y_{\pm} relié à C par la relation :

$$-\log Y_{\pm} = \frac{A \sqrt{C}}{1 + a \cdot \delta \cdot \sqrt{C}}$$

et qui s'écrit sous une autre forme :

$$Y_{\pm}^2 \frac{\Omega \cdot C}{\Omega_0^2} = \left(\frac{1}{\Omega} - \frac{1}{\Omega_0} \right) K$$

2) Méthodes corrigées

Elles tiennent compte des interactions ioniques, des effets de relaxation et d'électrophorèse.

a) méthode de FUOSS et KRAUS (18)

La première approximation de la loi de DEBYE permet de calculer le coefficient Y_{\pm}

$$-\log Y_{\pm} = \beta \sqrt{C\alpha} / (1 + \delta \sqrt{C\alpha})$$

$$\text{où } \beta = 0,4343 \frac{e^2}{2 \cdot D \cdot k \cdot T} \left(\frac{8 \pi \cdot N \cdot e^2}{1000 \cdot D \cdot k \cdot T} \right)^{1/2}$$

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

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.u.}$$

$$N = 6,06 \cdot 10^{23}$$

$$k = 1,371 \cdot 10^{-16} \text{ erg/T}^\circ$$

$$D = 78,57 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Pour simplifier l'écriture, nous introduisons une variable x définie par :

$$x = \frac{1-\alpha}{\alpha^2} = C \cdot Y_{\pm}^2 / K$$

L'équation de DEBYE permet de représenter le changement de mobilité avec la concentration ionique :

$$\Omega = \alpha (\Omega_0 - b \sqrt{C \cdot \alpha})$$

où b est la valeur calculée par ONSAGER

$$b = \frac{8,18 \cdot 10^5}{(D \cdot T)^{3/2}} \cdot \Omega_0 + \frac{82}{\eta (D \cdot T)^{1/2}}$$

$$\eta = 8,95 \cdot 10^{-3} \text{ poise}$$

$$\frac{\Omega}{\Omega_0} = \alpha - \frac{b \sqrt{K}}{\Omega_0} \cdot \frac{x^{1/2} \cdot \alpha^{3/2}}{Y_{\pm}}$$

$$\alpha = \frac{\frac{\Omega}{\Omega_0}}{1 - b \Omega_0^{-1} \left[C x \frac{\frac{\Omega}{\Omega_0}}{1 - b \cdot \Omega_0^{-1} \left[C x \dots \right]^{1/2}} \right]^{1/2}}$$

Ω_0 étant fixé, nous pouvons déterminer :

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0} \quad ; \quad \alpha' = \frac{\frac{\Omega}{\Omega_0}}{1 - b \cdot \Omega_0^{-3/2} \sqrt{C \cdot \Omega}} \quad ; \quad \alpha'' = \dots$$

$$\alpha^{(n+1)} = \frac{\frac{\Omega}{\Omega_0}}{1 - b \cdot \Omega_0^{-1} \sqrt{C \cdot \alpha^{(n)}}}$$

et nous arrêtons quand $\alpha^{(p)}$ est constant.

Ayant déterminé α , \sqrt{x} est calculé $\sqrt{x} = \frac{\sqrt{1-\alpha}}{\alpha}$

puis Y_{\pm} et $Y_{\pm} \sqrt{C}$ est porté en fonction de \sqrt{x} . La droite obtenue passe par l'origine et a pour pente \sqrt{K} . Si la droite ne passe pas par l'origine, il faut réajuster la valeur de Ω_0 .

b) méthode d'IVES (19), (20)

$$K = C i^2 \cdot Y_{\pm}^2 / C u$$

Y_{\pm} est pris égal à 1 pour la molécule non dissociée aux concentrations utilisées.

$$C i = \alpha \cdot C = \Omega \cdot C / \Omega_x$$

$$C u = (1-\alpha) C = \left(\frac{\Omega_x - \Omega}{\Omega_x} \right) C$$

Ω_x étant la somme des mobilités des ions à la concentration C.

$$\Omega + b.C_i^{1/2} = \Omega_0 - \frac{\Omega^2 . C . 10^{-2A\sqrt{C_i}}}{\left(\Omega_0 - b.C_i^{1/2} \right) . K}$$

En portant $Y_I = \Omega + b.C_i^{1/2}$ en fonction de

$$X_I = \frac{\Omega^2 . C . 10^{-2A\sqrt{C_i}}}{\Omega_0 - b.C_i^{1/2}} , \text{ nous obtenons une droite de pente}$$

$-\frac{1}{K}$ et d'ordonnée à l'origine Ω_0 .

c) méthode de FUOSS (21), (22)

Le degré d'ionisation α est corrigé par la fonction de FUOSS $F(Z) = 1 - Z \left[1 - Z (1 \dots)^{-1/2} \right]^{-1/2}$ dont la limite est égale à :

$$F(Z) = 1 - Z \left[\frac{4}{3} \cos^2 \frac{1}{3} \arccos - 3\sqrt{3} \frac{Z}{2} \right]^{-1/2}$$

$$\text{où } Z = \delta(\Omega) . \sqrt{\Omega . C . \Omega_0}^{-3/2}$$

$$\delta(\Omega) = \theta . \Omega_0 + \sigma$$

$$\theta = 0,2299 (\text{l.mole}^{-1})^{1/2}$$

$$\sigma = 60,64 \text{ cm}^2 . \Omega^{-1}$$

pour des électrolytes 1-1 dans l'eau à 25°C .

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0 \cdot F(Z)}$$

Les valeurs de la fonction F(Z) sont données dans le "JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY" (21) de Z = 0 à Z = 0,209.

En substituant α dans la loi d'action de masses

$$K = C \cdot \alpha^2 \cdot Y_{\pm}^2 / (1-\alpha)$$

nous obtenons :

$$\frac{F(Z)}{\Omega} = \frac{1}{\Omega_0} + \frac{C \cdot \Omega \cdot Y_{\pm}^2}{F(Z) \cdot K \cdot \Omega_0^2}$$

En portant $Y = \frac{F(Z)}{\Omega}$ en fonction de $X = C \cdot \Omega \cdot Y_{\pm}^2 / F(Z) / \Omega_0^2$, nous obtenons une droite de pente $\frac{1}{K}$, qui fournit une nouvelle valeur de Ω_0 réintroduite jusqu'à l'obtention de Ω_0 constant. S'étant assuré de la présence de n points sur la droite, nous appliquons la méthode des moindres carrés qui fournit K

Ω_0 et K sont solutions de l'équation :

$$\Omega_0 = \frac{\left[\sum (x) \right]^2 - n \cdot \sum (x^2)}{\sum (x) \cdot \sum (x \cdot y) - \sum (x^2) \cdot \sum (y)}$$

$$K = \frac{\left[\sum (x) \right]^2 - n \cdot \sum (x^2)}{\sum (x) \cdot \sum (y) - n \cdot \sum (xy)}$$

La méthode permet d'utiliser des concentrations de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-4} .

d) méthode de SHEDLOVSKY (22), (23), (24)

Elle est préférable à celle de FUOSS surtout pour les solutions non aqueuses et aussi dans un domaine où K varie de 10^{-3} à 1. Dans les autres cas, elle est aussi satisfaisante que celle de FUOSS. Le degré d'ionisation α est lié à la fonction de SHEDLOVSKY $\delta(Z)$ par la relation :

$$\alpha = \Omega \cdot \delta(Z) / \Omega_0$$

avec
$$\delta(Z) = \left[\frac{Z}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{Z}{2}\right)^2} \right]^2$$

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

La fonction $\delta(Z)$ de SHEDLOVSKY est plus simple que celle de FUOSS $F(Z)$ examinée précédemment. De même, nous obtenons la relation :

$$\frac{1}{\Omega \cdot \delta(Z)} = \frac{1}{\Omega_0} + \frac{C \cdot \Omega \cdot Y_{\pm}^2 \cdot \delta(Z)}{K \cdot \Omega_0^2}$$

e) méthode de WIRTH (25)

WIRTH corrige aussi le fait que la conductivité des ions à concentration finie est inférieure à celle calculée par la loi limite.

Il apporte la fonction $W(Z) = 1-Z$, telle que

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0 \cdot W(Z)}$$

ainsi :

$$\frac{W(Z)}{\Omega} = \frac{1}{\Omega_0} + \frac{C \cdot \Omega \cdot Y_{\pm}^2}{W(Z) \cdot K \cdot \Omega_0^2}$$

f) détermination de la conductance du solvant

Méthode de SHEDLOVSKY-KAY modifiée (26)

Pour éviter la mesure de la conductance du solvant, ce qui amènerait une grande source d'erreur, il est possible d'extrapoler à partir d'une équation modelée de SHEDLOVSKY et KAY.

$$\Omega = 1000 (\chi_{\delta} - \chi_0) / C$$

où χ_{δ} est la conductance spécifique de la solution (mesurée)

χ_0 , la conductance spécifique du solvant (inconnue)

$$\sqrt{K_{\delta}} = (\alpha_C Y_{\pm} \sqrt{C}) (1 - \alpha_C)^{-1/2}$$

$$1000 \left(\chi_{\delta} - \chi_0 \right) = \left(\Omega_0 \frac{\sqrt{K_{\delta}} \cdot C}{\delta(Z) \cdot Y_{\pm}} \right) \left(1 - \delta(Z) \frac{\Omega^*}{\Omega_0} \right)^{1/2}$$

$$\text{où } \Omega^* = \frac{1000 \chi_{\delta}}{C}$$

En portant χ_{δ} en fonction de $\frac{\left(1 - \Omega^* \delta(Z) / \Omega_0 \right)^{1/2} \cdot \sqrt{C}}{Y_{\pm} \cdot \delta(Z)}$

nous obtenons χ_0 l'ordonnée à l'origine.

g) détermination de la conductance limite Ω_0 (26), (27), (24)

La loi d'additivité de KOHLRAUSCH permet d'établir la conductivité limite Ω_0

$$\Omega_0^{\text{HA}} = \Omega_0^{\text{HCl}} - \Omega_0^{\text{NaCl}} + \Omega_0^{\text{NaA}}$$

Une valeur plus précise de Ω_0^{HA} est établie à partir de l'extrapolation à $C \rightarrow 0$ de $\frac{1}{\Omega^{\text{HA}}}$ en fonction de \sqrt{C} .

Le sel est obtenu à partir de l'acide en ajoutant 99,5 % de la quantité stœchiométrique de soude nécessaire à la neutralisation.

III - RESULTATS

- Détermination du χ_{eau}

La méthode de SHEDLOVSKY et KAY à partir de couples de mesures Ω , C nous fournit une conductance spécifique de l'eau égale à $4,7 \cdot 10^{-7}$ dans un domaine de concentration de 1 à $8 \cdot 10^{-3} \text{M/l}$.

L'appareillage utilisé avec des solutions tenues à l'abri de l'air (CO_2) en contact avec de l'azote débarrassé de tout anhydride carbonique permet d'obtenir une valeur de χ_{eau} bien inférieure à celle mentionnée ci-dessus.

- Détermination du Ω_0 du sel Na DMV

Loi de KOHLRAUSCH :

$$\Omega_{\text{DMVA}} = \Omega_{\text{HCl}} - \Omega_{\text{NaCl}} + \Omega_{\text{NaDMV}}$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C} \quad \Omega_{\text{HCl}} = 426,04 - 156,70 \sqrt{C} + 165,5 \cdot C \cdot (1 - 0,2274 \sqrt{C})$$

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

La loi d'ONSAGER est assez bien vérifiée

$$\Omega_0 = \frac{\Omega + \beta \sqrt{C}}{1 - \alpha \sqrt{C}}$$

$$\alpha = 0,2274 \quad ; \quad \beta = 59,79$$

$$\Omega_{\circ} \text{ NaDMV} = (82,8 \pm 0,8) \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Omega_{\circ} \text{ DMVA} \quad \# \quad 382,4 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{En posant } Y &= X_{\delta} \\ X &= \left(1 - \delta(Z) \cdot \frac{\Omega_{\circ}^{\#}}{\Omega_{\circ}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\sqrt{C}}{Y \pm \delta(Z)} \end{aligned}$$

l'équation de la droite de SHEDLOVSKY et KAY peut s'écrire

$$Y = 4,73 \cdot 10^{-7} + 0,046 X \quad (\text{figure 1})$$

Vérification des différentes lois

- Méthode de SHEDLOVSKY, WIRTH, FUOSS

$$\Omega_{\circ} = 375,5$$

L'équation de la droite de SHEDLOVSKY, WIRTH, FUOSS

(figure 2) $Y_{S,W,F} = 0,266 \cdot 10^{-2} + 0,471 X_{S,W,F}$ permet d'en tirer

$$\Omega_{\circ} = 375,6$$

$$K_{S,W,F} = 1,505 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_{S,W,F} = 4,82_2$$

- Méthode de FUOSS et KRAUS (figure 3)

$$\Omega_{\circ} = 375,5$$

$$K_{F,K} = (1,50_4 \pm 0,004) \cdot 10^{-5}$$

$$pK_{F,K} = 4,82_3$$

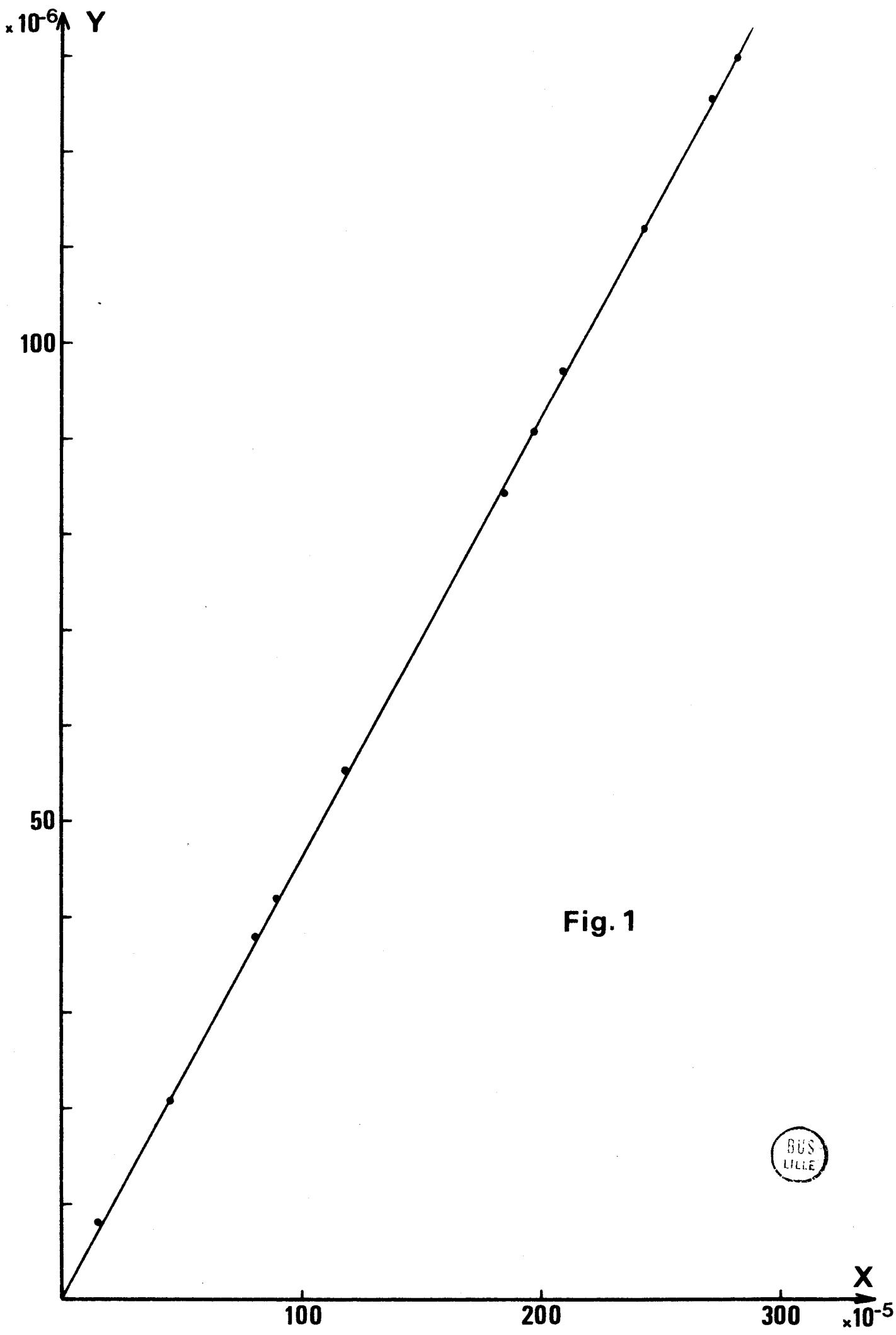


Fig. 1



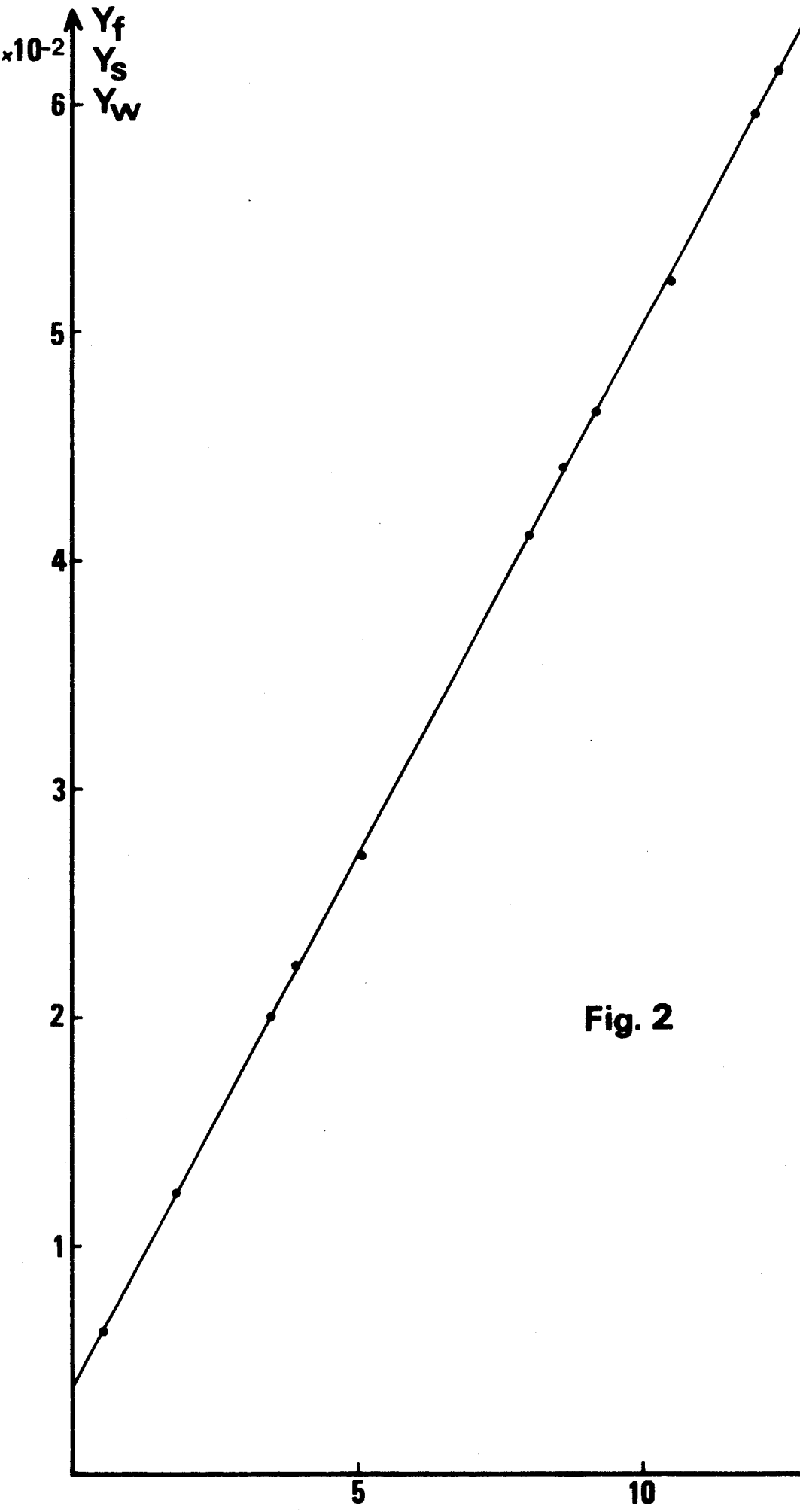


Fig. 2



X_f X_s X_w
15 $\times 10^{-2}$

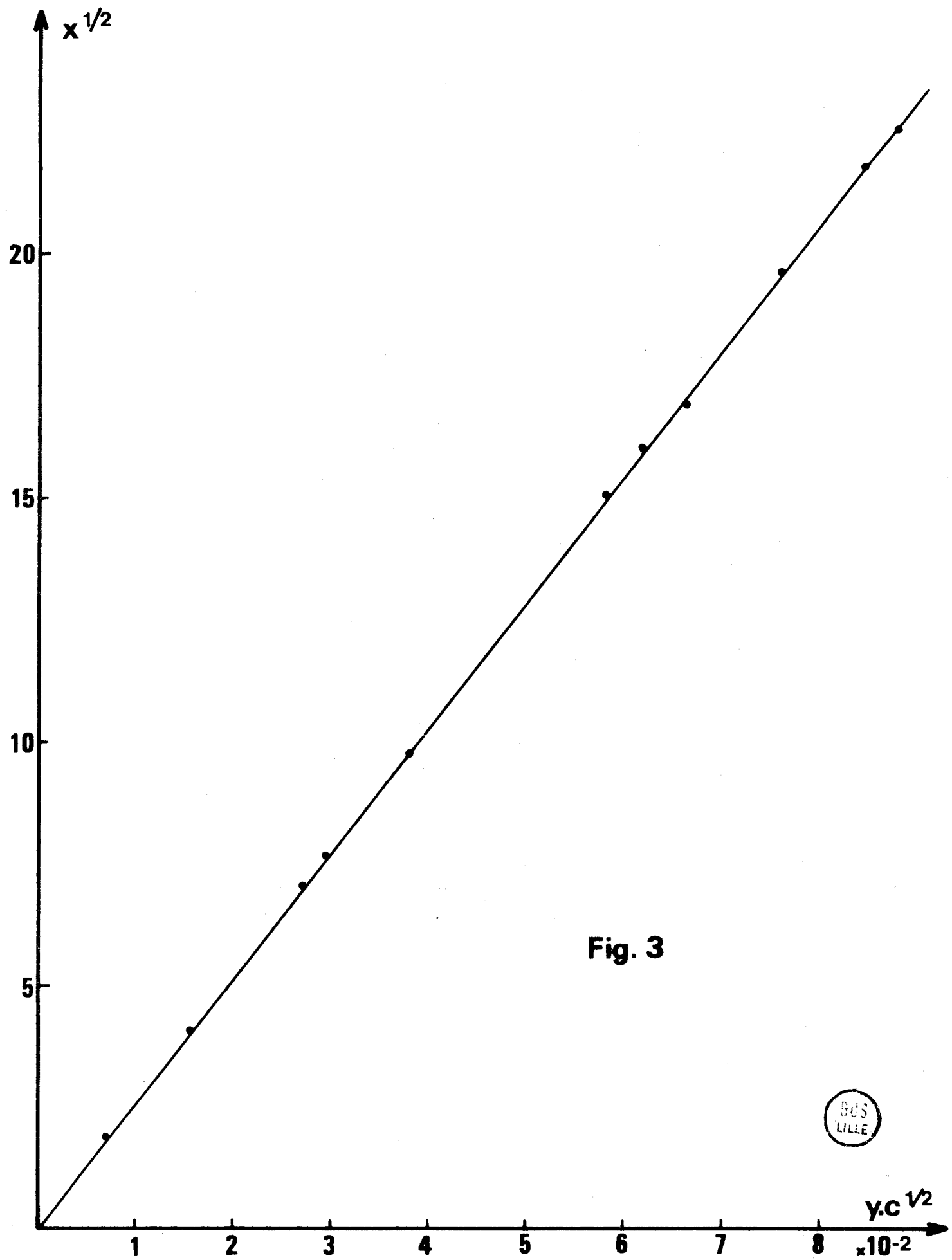


Fig. 3

BUS
LILLE

- Méthode d'IVES (figure 4)

$$pK_I = 4,82$$

La méthode est moins précise que les méthodes précédentes vu la moins bonne répartition des points représentatifs.

La technique utilisée permet à présent de descendre le χ_{eau} (ici $4,7 \cdot 10^{-7}$) à 10^{-8} et aussi d'améliorer considérablement la précision.

Nous avons été limités par le nombre de points et n'avons pu atteindre des concentrations plus élevées en D.M.V.A. pour pouvoir juger de la divergence des méthodes les plus perfectionnées (SHEDLOVSKY - FUOSS - WIRTH) car nous avons dû tenir compte de la faible solubilité de l'acide 1-3 diméthylviolurique en solution aqueuse et aussi travailler avec le même solvant pour les différentes mesures, toute variation du χ_o du solvant se traduit au cours des différentes expériences par un ensemble de points sur des droites parallèles et non plus sur une même droite de "SHEDLOVSKY et KAY".

L'erreur commise sur χ_{eau} doit donc être réduite au maximum, en quelque sorte, il faut minimiser la valeur de χ_{eau} , ce que nous avons favorablement réalisé à présent.

Si χ_{eau} augmente pK et Ω_o diminuent

Si χ_{eau} diminue pK et Ω_o augmentent

Quand à l'erreur sur Ω_o , elle contribue très peu dans l'obtention de la constante d'acidité K .

Toutefois, s'il fallait choisir la meilleure méthode, nous nous prononcerions pour la méthode de WIRTH, dont la fonction est la plus simple à calculer et qui donne les mêmes résultats que les autres dans le domaine de concentration envisagé.

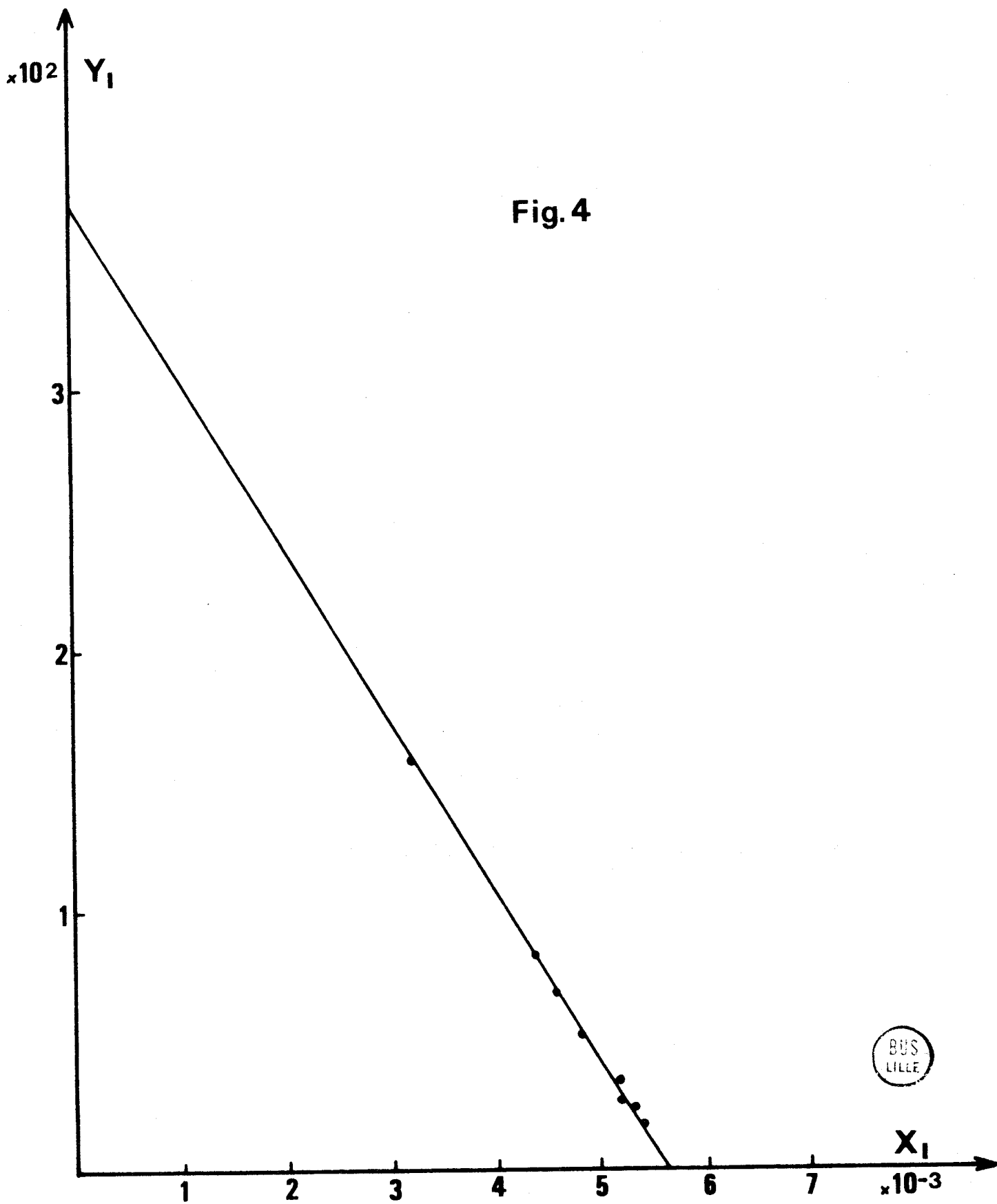


Fig.4



X_1
 $\times 10^{-3}$

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

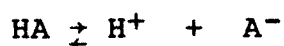
III - DETERMINATION DE LA CONSTANTE
D'ACIDITE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

1) DOMAINE ULTRA-VIOLET

a) théorie

La méthode de détermination de la constante d'acidité n'utilise que la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ_{HA} de l'espèce acide et non celle de l'espèce basique conjuguée ϵ_{A^-} calculée à partir de la fonction d'HAMMETT.

L'équilibre acide base :



est caractérisé par la constante thermodynamique :

$$K'_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

La fonction d'HAMMETT H_o satisfait à l'équation :

$$H_o = pK'_a - \log \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

$$pK'_a - \log \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = pH + \log \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \quad \# \quad pH - \log f_{A^-}$$

$$pK'_a - \log \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad \# \quad pH - \log \gamma_{\pm}$$

La formule de ROBINSON fournit le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} à 25°C :

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

La densité optique D et la conservation de masse C s'écrivent :

$$D = \ell \sum_i C_i \epsilon_i$$

$$C = C_{HA} + C_{A^-}$$

$$D = \ell \left[\epsilon_{HA} \cdot C_{HA} + \epsilon_{A^-} \cdot C_{A^-} \right] = \ell \cdot C \left(\epsilon_{HA} (1-\alpha) + \epsilon_{A^-} \cdot \alpha \right)$$

α représentant la fraction molaire de A^-

$$D_{A^-} = \ell \cdot C \cdot \epsilon_{A^-}$$

$$D_{HA} = \ell \cdot C \cdot \epsilon_{HA}$$

$$D = \ell \cdot C \cdot \epsilon = \ell \left[C_{HA} \cdot \epsilon_{HA} + C_{A^-} \cdot \epsilon_{A^-} \right]$$

$$\frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = \frac{\epsilon - \epsilon_{A^-}}{\epsilon_{HA} - \epsilon}$$

$$H_0 = pK'_a - \log \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = pK'_a - \log \frac{\epsilon - \epsilon_{A^-}}{\epsilon_{HA} - \epsilon}$$

$$K'_a = 10^{-pK'_a} = 10^{-H_0} \left| \frac{\epsilon - \epsilon_{HA}}{\epsilon_{A^-} - \epsilon} \right| = h_0 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_{HA}}{\epsilon_{A^-} - \epsilon} \right|$$

avec $10^{-H_0} = h_0$

Sous la forme :

$$\frac{1}{K'_a} = \frac{\epsilon_{A^-}}{h_o (\epsilon - \epsilon_{HA})} - \frac{\epsilon}{h_o (\epsilon - \epsilon_{HA})}$$

en posant :

$$\frac{-1}{h_o (\epsilon - \epsilon_{HA})} = x \quad \text{et} \quad x \cdot \epsilon = y$$

x et y étant connus, nous pouvons en tirer $\frac{1}{K'_a}$ et ϵ_{A^-}

b) partie expérimentale

L'emploi de solutions tampons, de force ionique connue permet de suivre l'évolution des spectres d'absorption du D.M.V.A. en fonction du pH (fig. 5).

Ces solutions sont préparées à partir d'acétate de sodium acidifiées par HCl maintenues à la force ionique $I = 0,1$ par addition de KCl. Le coefficient d'activité est alors pris égal à 0,776.

L'utilisation de telles solutions impose une concentration en D.M.V.A. relativement faible de façon à réduire toute réaction acide-base donc toute variation de pH des tampons.

Nous avons exploré le domaine spectral 200-350 nm en cuves de 5 mm pour une concentration en D.M.V.A. fixée à 10^{-4} M/l.

Les spectres obtenus montrent les absorptions relatives à l'espèce acide (253 nm) et à l'espèce basique (314 et 222 nm) ainsi que la présence de points isobestiques à 283 et 233 nm (fig. 6).

Les mesures ont été effectuées en ultra-violet à 253 nm et 314 nm à 25°C.

c) calculs et résultats

Nous utilisons l'équation relative à l'espèce acide :

$$\frac{1}{K} + \epsilon_{A^-} \left[\frac{1}{h_O (\epsilon_{HA} - \epsilon)} \right] - \frac{\epsilon}{h_O (\epsilon_{HA} - \epsilon)} = 0$$

α) $\lambda = 253 \text{ nm}$

La méthode des moindres carrés d'équation

$Y = 57897 + 2347 X$ appliquée aux points autres que ceux pour lesquels les solutions ont été tamponnées à l'acétate (fig. 7) fournit $K_a = 1,73 \cdot 10^{-5}$ soit $pK_a = 4,763$.

Les points représentatifs se trouvent tous au-dessous de la droite des moindres carrés ici envisagée, ce qui semble indiquer une interférence avec l'acétate.

A cette longueur d'onde, la densité optique de l'espèce acide à $pH = 1,086$ fournit $D_{HA} = 0,818$ soit un coefficient molaire d'extinction $\epsilon_{HA} = 16360$. La droite des moindres carrés nous précise le coefficient ϵ_{A^-} relatif à l'espèce basique $\epsilon_{A^-} = 2350$.

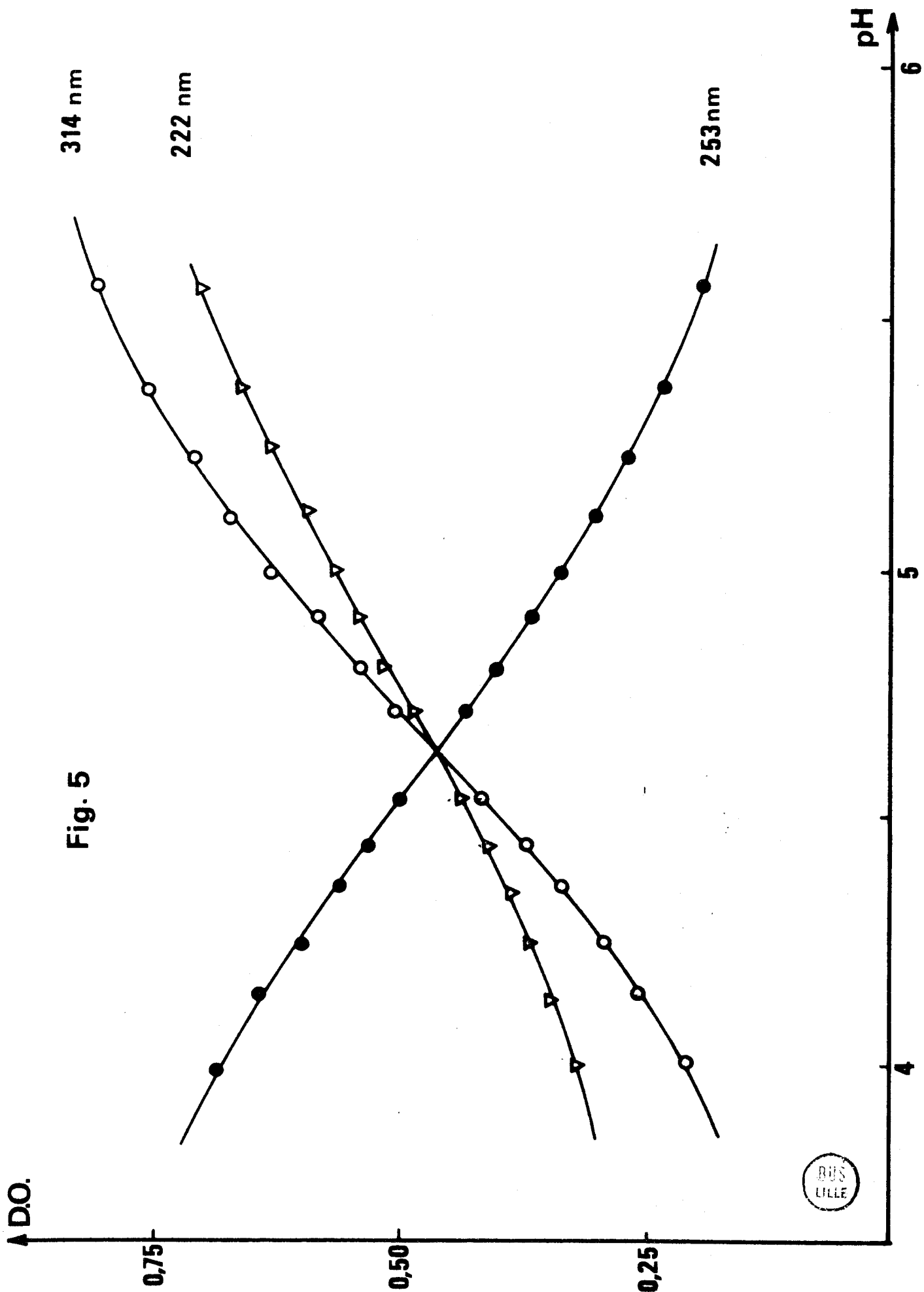
β) $\lambda = 314 \text{ nm}$

La densité optique de l'espèce acide D_{HA} est faible et numériquement égale à $0,056$ à $pH = 1,086$ $\epsilon_{HA} = 1120$.

La droite des moindres carrés d'équation $Y = 57737 + 17786 X$ permet de tirer (fig. 8).

$K = 1,73 \cdot 10^{-5}$ soit $pK = 4,761$

$\epsilon_{A^-} = 17786$



D.O.

Fig. 6

- | | pH |
|---------|-------|
| — | 8,100 |
| - - - | 5,080 |
| - · - · | 4,830 |
| - - - | 4,281 |
| ····· | 1,072 |

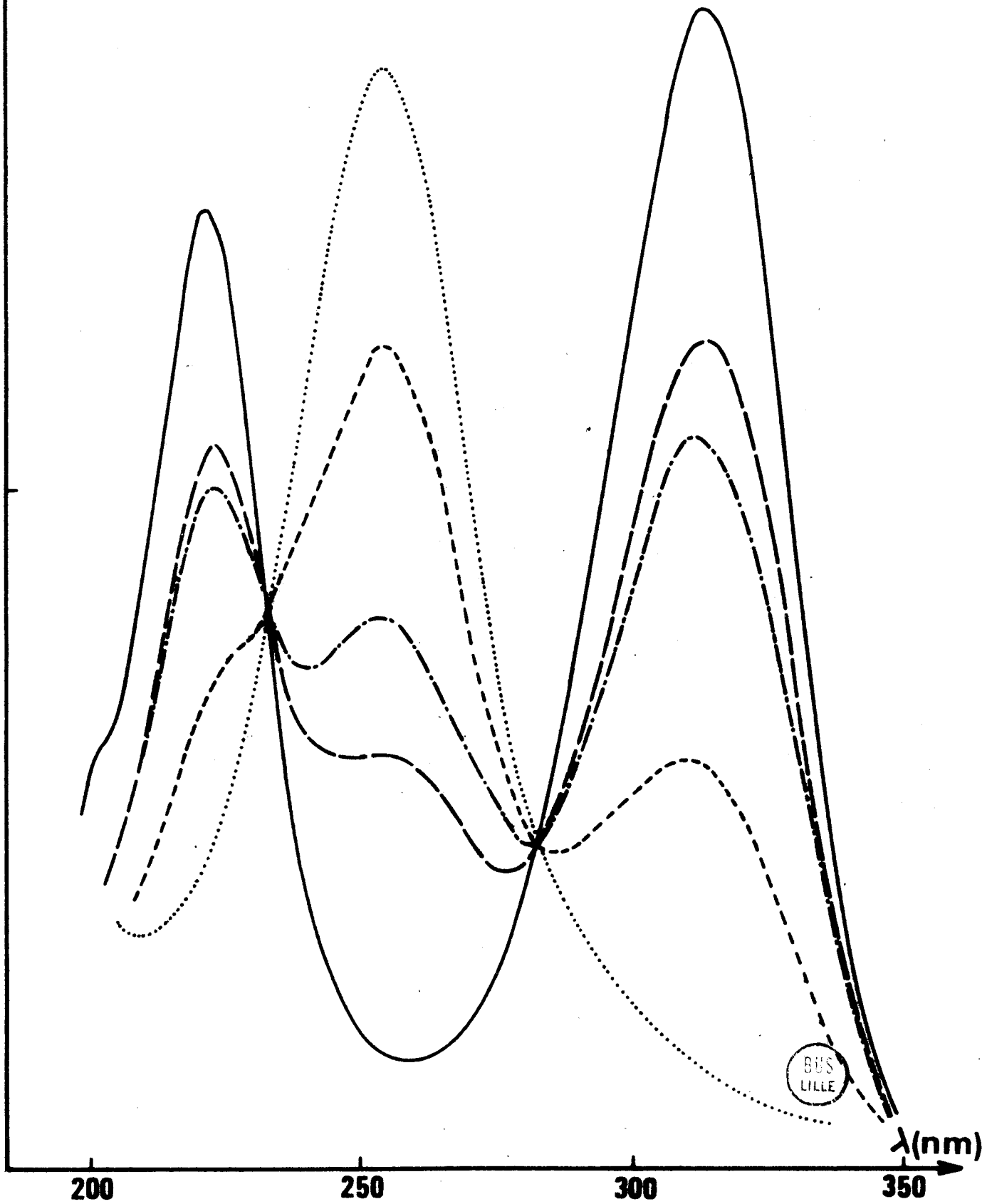
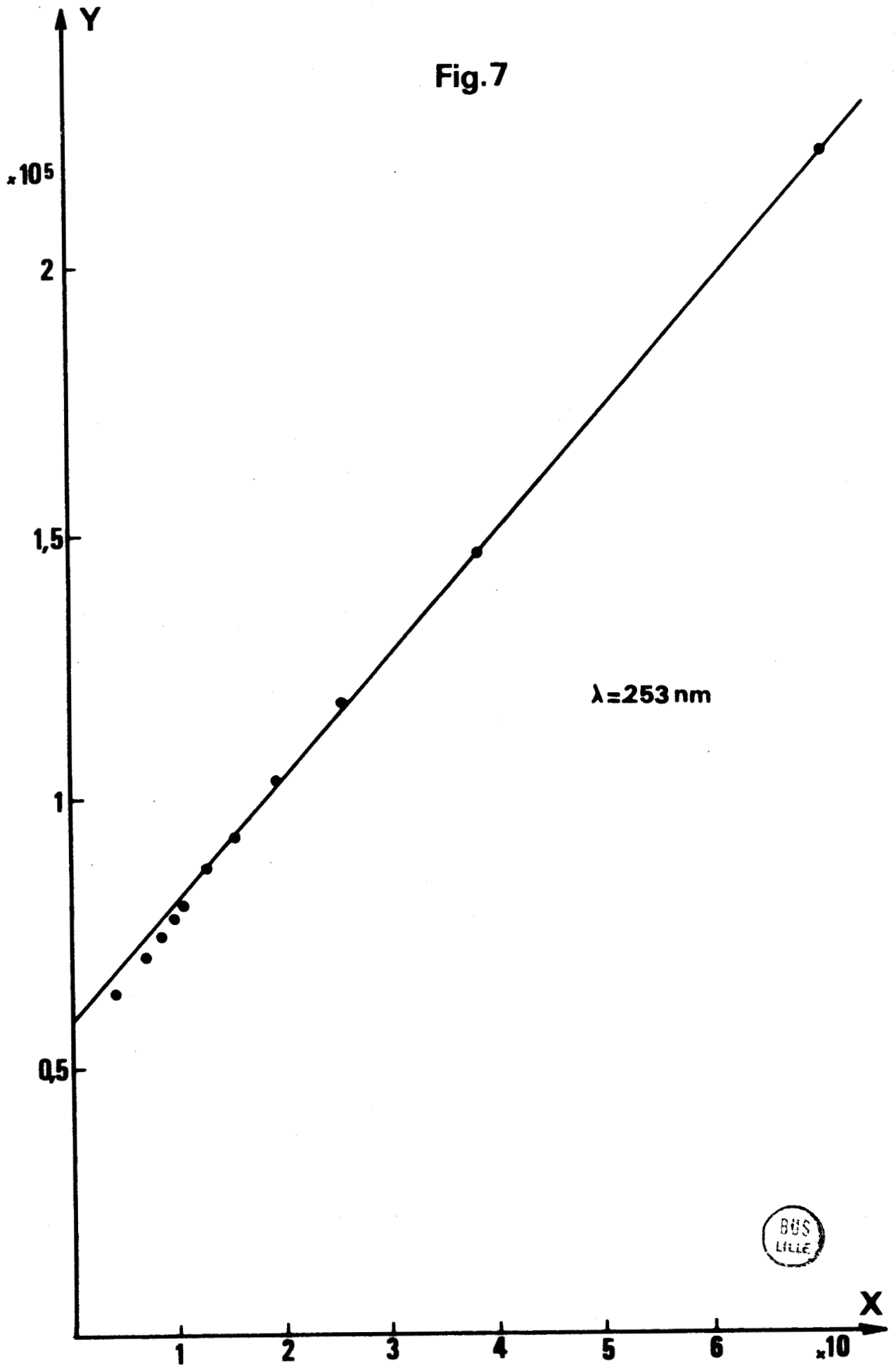


Fig.7



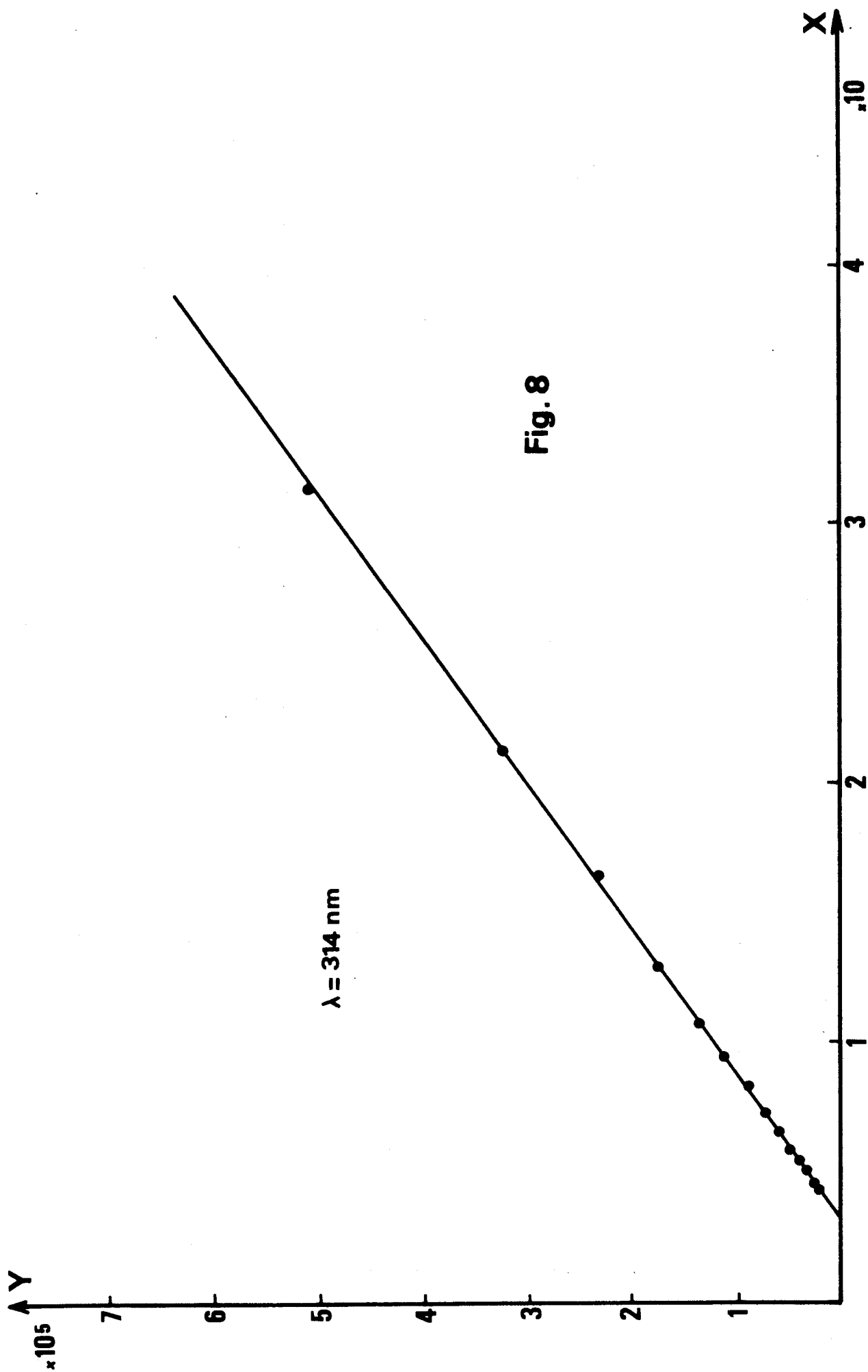


Fig. 8

BUS
LILLE

Nous n'utilisons pas les valeurs de densité optique obtenues à 222 nm pour déterminer le pK à cause des nombreuses espèces qui interfèrent vers ces longueurs d'onde et aussi du coefficient d'absorption de l'espèce basique beaucoup plus faible qu'à 314 nm.

2) DOMAINE VISIBLE

a) partie expérimentale et rappel théorique

Dans le domaine visible, le coefficient d'extinction relatif à l'espèce basique est beaucoup plus faible que dans le domaine U.V. Il nous faut donc augmenter la concentration, ce qui nous oblige à accroître la concentration de la solution tampon et par la même la force ionique. A cause de la légère interférence possible avec les tampons, nous avons préféré l'addition de Na OH pour suivre le pH.

Nous avons tracé la densité optique en fonction du pH pour une série de solutions d'acide D.M.V.A. à concentration constante 5.10^{-3} M mais à pH différents dans des cuves de 4 cm d'épaisseur (fig. 9)

$$pK_a = pH - \log \frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}} - \log \gamma_{\pm}$$

$$\text{Au point d'inflexion I : } \frac{d^2 pH}{dD^2} = 0$$

$$\text{ce qui nous entraîne } D_I = \frac{D_{HA} + D_{A^-}}{2}$$

$$pK_a = pH - \log \gamma_{\pm}$$

La densité optique est mesurée à $\lambda = 540$ nm, valeur du maximum d'absorption (fig. 10).

Les solutions sont ajustées à force ionique constante $I = 0,1$ avec KCl et le pH mesuré avec un pHmètre au millième à 25°C

Le minimum de densité optique des solutions acides est nul $D_{\text{HA}} = 0$ et le maximum des solutions basiques calculé par la même méthode que dans le domaine U.V. à partir de la fonction d'HAMMETT.

$$H_o = \text{pK}'_a - \log \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} = \text{pH} - \log \gamma_{\pm}$$

$$h_o = 10^{-H_o}$$

$$\frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} = \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{A}^-}}{\epsilon_{\text{HA}} - \epsilon}$$

$$\frac{1}{K} + \epsilon_{\text{A}^-} \left[\frac{1}{h_o (\epsilon_{\text{HA}} - \epsilon)} \right] - \frac{\epsilon}{h_o (\epsilon_{\text{HA}} - \epsilon)} = 0$$

b) résultats

L'équation de la droite des moindres carrés (fig. 11) $Y = 59257 + 57,43 X$ fournit $K_a = 1,687 \cdot 10^{-5}$ soit $\text{pK}_a = 4,773$.

Le coefficient d'extinction à cette longueur d'onde est faible $\epsilon_{\text{A}^-} = 57,4$.

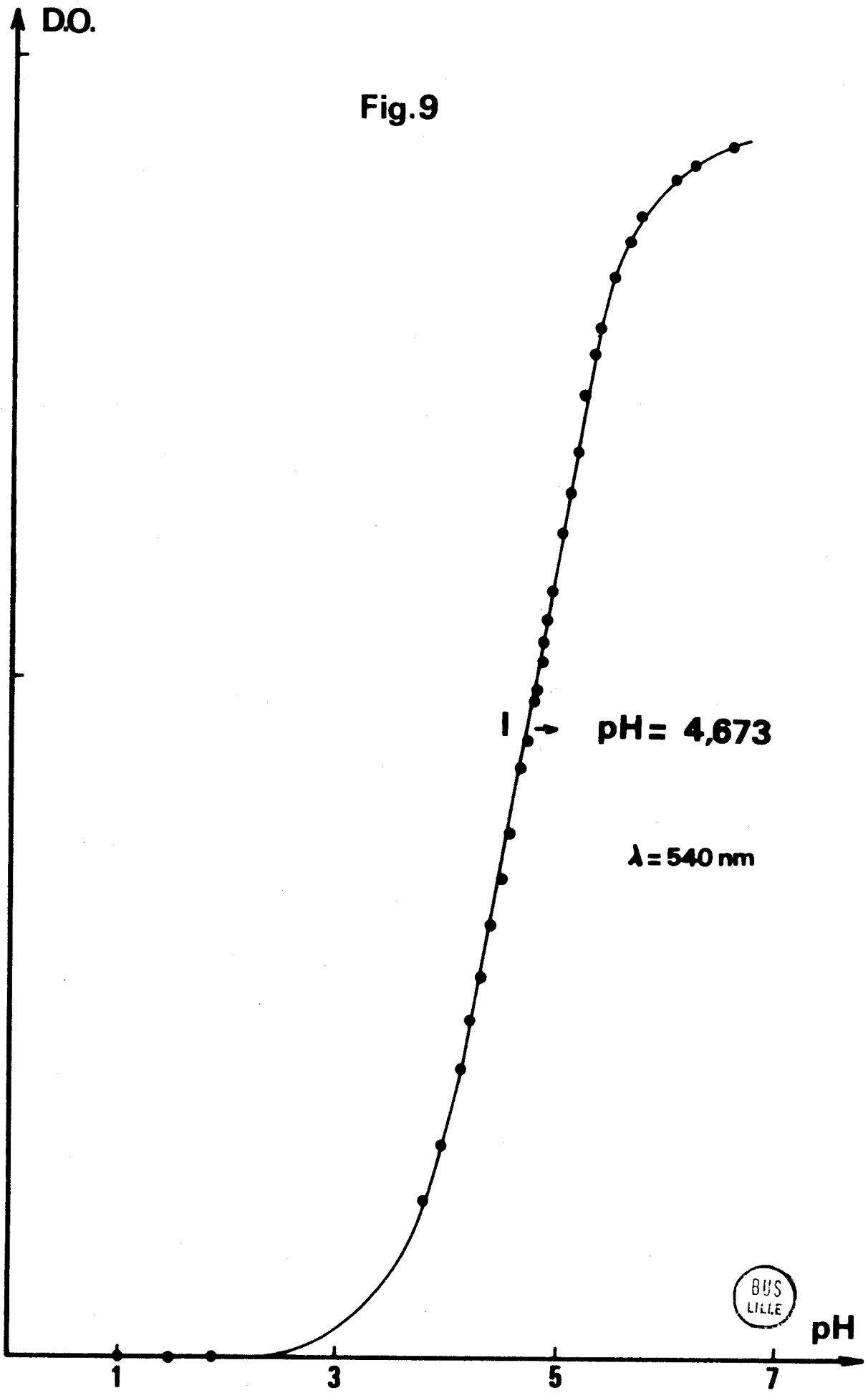


Fig.9

pH = 4,673

$\lambda = 540 \text{ nm}$

BUS
LILLE

pH

D.O.

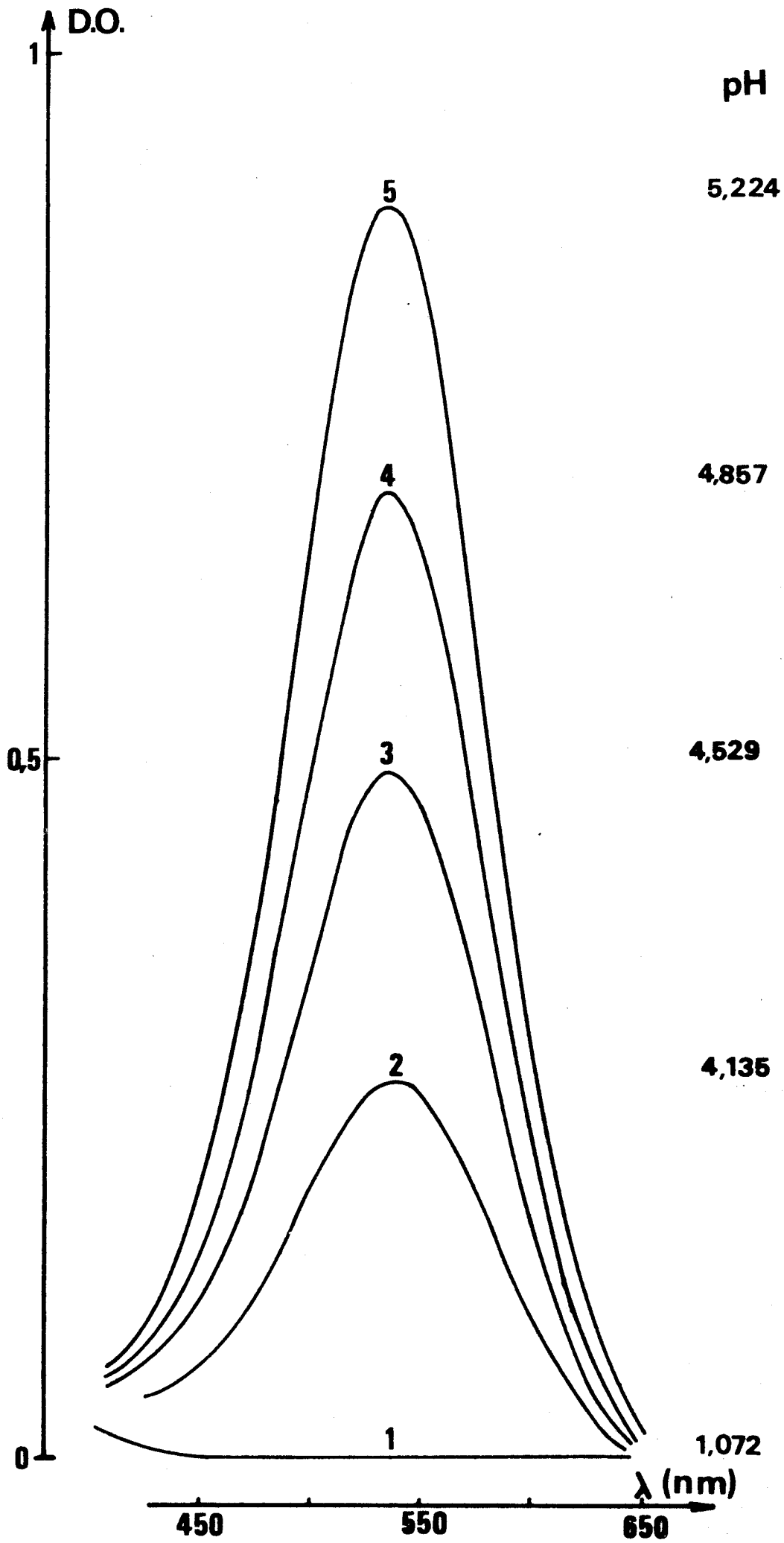
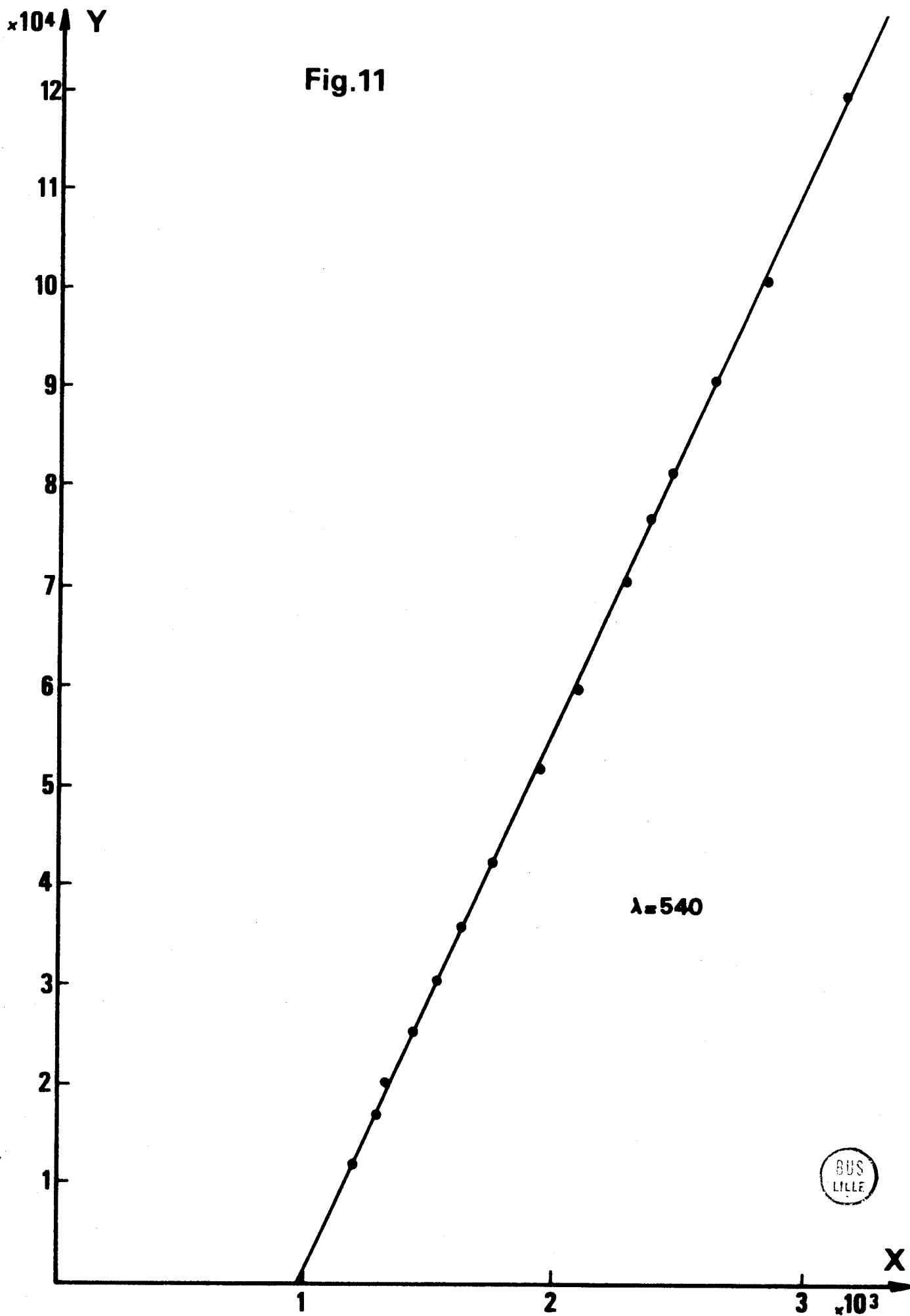


Fig. 10



Fig.11



Avec ces valeurs de densité optique $D_{A^-} = 1,149$ et $D_{HA} = 0$ en utilisant l'équation :

$$pK_a = pH - \log \frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}} - \log \gamma_{\pm}$$

la moyenne de 15 mesures fournit $pK_a = 4,77_5$.

Le point d'inflexion de la courbe de la figure 9 fournit

$$pK_a = pH - \log \gamma_{\pm}$$

$$\text{soit } 4,67_3 + 0,1 = 4,77_3$$

TAYLOR (28) trouve la valeur 4,70 à $t = 23^\circ\text{C}$ mais ne précise pas la force ionique utilisée.

CHAPITRE IV

ETUDE POTENTIOMETRIQUE

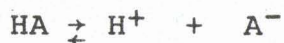
ETUDE SOMMAIRE DES SELS ALCALINS

DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITE

PAR PHMETRIE

1) THEORIE

L'acide diméthylviolurique est un monoacide faible, dont l'équilibre en solution peut se symboliser sous la forme :



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

$$\{\text{NaOH}\} = C \cdot \frac{V}{V_0 + V}$$

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

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

Ces relations permettent d'obtenir la concentration $\{\text{HA}\}$

$$\{\text{HA}\} = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_0 + V} - \{\text{Na}^+\} - \{\text{H}^+\} + \{\text{OH}^-\}$$

Dans le domaine de pH envisagé ($\text{pH} < 5$), la concentration de l'espèce $\{\text{OH}^-\}$ est négligeable vis à vis des autres.

$$\{\text{HA}\} = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_0 + V} - C \cdot \frac{V}{V_0 + V} - \{\text{H}^+\}$$

$$\{\text{A}^-\} = C \cdot \frac{V}{V_0 + V} + \{\text{H}^+\}$$

La constante d'acidité K s'exprime différemment selon qu'il s'agit de concentrations (C), d'activités (T) ou même d'un mélange des deux appelée alors constante mixte.

$$K_C = \frac{\{\text{H}^+\}\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}} ; \quad K_T = \frac{\{\text{H}^+\}^* \{\text{A}^-\}^*}{\{\text{HA}\}^*} ; \quad K_M = \frac{\{\text{H}^+\}^* \{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}}$$

$$K_C = \{\text{H}^+\} \frac{C \cdot V + \{\text{H}^+\} (V_0 + V)}{C_0 V_0 - C V - \{\text{H}^+\} (V_0 + V)}$$

$$\text{p}K_M = \text{pH} + \log \frac{C_0 V_0 - C V - \{\text{H}^+\} (V_0 + V)}{C V + \{\text{H}^+\} (V_0 + V)}$$

Nous désignons par $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$ la force ionique du milieu où C_i et Z_i sont respectivement la concentration et la valence de l'ion i .

En utilisant un sel de fond (KCl par exemple) à une concentration supérieure à celle des autres ions en solution, KCl impose alors la force ionique du milieu et $I = \frac{1}{2} \left[\{\text{K}^+\} + \{\text{Cl}^-\} \right]$.

Avec la variation de volume qui passe de V_0 à $(V_0 + V)$, la force ionique varie légèrement, c'est la raison pour laquelle le volume ajouté V est toujours faible par rapport au volume initial V_0 , sinon il faut ajuster la solution versée à la même force ionique que celle de la solution initiale, c'est-à-dire additionner à la solution le sel de fond de façon à avoir une force ionique équivalente.

Si par contre les ions en solution n'ont plus une concentration négligeable par rapport au sel de fond, (c'est le cas pour des forces ioniques faibles) une correction s'impose :

$$I' = I \frac{V_0}{V_0 + V} + \frac{1}{2} \{Na^+\} + \frac{1}{2} \{H^+\} + \frac{1}{2} \{A^-\}$$

comme $\{Na^+\} + \{A^-\} = 2 \{Na^+\} + \{H^+\}$



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

Les coefficients d'activité utilisés sont donnés par la formule de ROBINSON pour des forces ioniques faibles $I < 0,1$ à $25^\circ C$.

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

et où l'activité de l'ion H^+ est reliée au pH par la relation :

$$\{H^+\}^* = 10^{-pH}$$

Le problème principal réside ici dans le passage de l'activité de H^+ soit $\{H^+\}^*$ à la concentration $\{H^+\}$ particulièrement dans les zones de pH très acides, où une force ionique élevée est alors nécessaire et où la loi de ROBINSON n'est plus applicable.

Nous verrons plus loin notre façon de procéder dans de tels cas.

Dans le cas d'une force ionique peu élevée, là où la formule de ROBINSON peut s'appliquer et où y_{\pm} ne dépend que de la valeur de la force ionique du milieu et non pas de l'espèce des ions qui la composent (H^+ en particulier), nous avons calculé les constantes en chaque point et pris la moyenne, ce qui correspond à la même valeur que celle adoptée en représentant graphiquement pH en fonction de $\log \frac{\{A^-\}}{\{HA\}}$.

Ceci peut se traduire autrement en utilisant la fonction de formation de BJERRUM donnant le nombre moyen de ligand A^- complexé sous forme HA :

$$\bar{n}_H = \frac{\{HA\}}{\{A^-\} + \{HA\}}$$

$$1 - \bar{n}_H = \frac{\{A^-\}}{\{A^-\} + \{HA\}}$$

d'où la relation :

$$pH = pK_M + \log \frac{1 - \bar{n}_H}{\bar{n}_H}$$

2) RESULTATS

a) utilisation de la formule de ROBINSON

Pour une concentration en D.M.V.A. égale à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M à des températures et des forces ioniques variables imposées par l'addition de sels neutres différents, nous obtenons (fig. 12) :

Force ionique $\underbrace{\quad\quad\quad}_I$ KNO ₃ KCl		Température T	Nombre de Mesures	Valeur du pK		
				pK _T	pK _M	pK _C
-	0,1	25	40	4,804	4,702	4,599
0,1	-	25	32	4,806	4,703	4,601
-	0,05	25	31	4,814		
-	0,1	20	34	4,831		
-	0,1	21	21	4,814		
-	0,1	22	22	4,798		

Nous constatons que pour une même force ionique $I = 0,1$ imposée par le chlorure de potassium, le pK_T passe par un maximum entre 21 et 25°C.

b) étalonnage des électrodes

A des forces ioniques $I > 0,1$ les formules théoriques fournissant le coefficient d'activité moyen ne sont plus applicables nous avons donc pensé à réaliser directement le pH à la concentration en H^+ de la solution.

Il s'avère qu'une relation assez simple relie $-\log \{H^+\}$ au pH pour une force ionique donnée. En traçant $-\log \{H^+\}$ en fonction du pH, la courbe obtenue peut être considérée comme une droite pour un pH inférieur à 3 et une portion de parabole à grand rayon de courbure pour un pH compris entre 3 et 5 (fig. 13).

Ainsi $\{H^+\}$ est relié au pH par la relation :

$$\{H^+\} = 10^{- (A_2 \text{ pH}^2 + A_1 \text{ pH} + A_0)}$$

Nous avons vérifié cette loi empirique pour plusieurs ensembles de valeurs et parvenons à une erreur absolue inférieure au $\frac{5}{10000}$ en $\log \{H^+\}$.

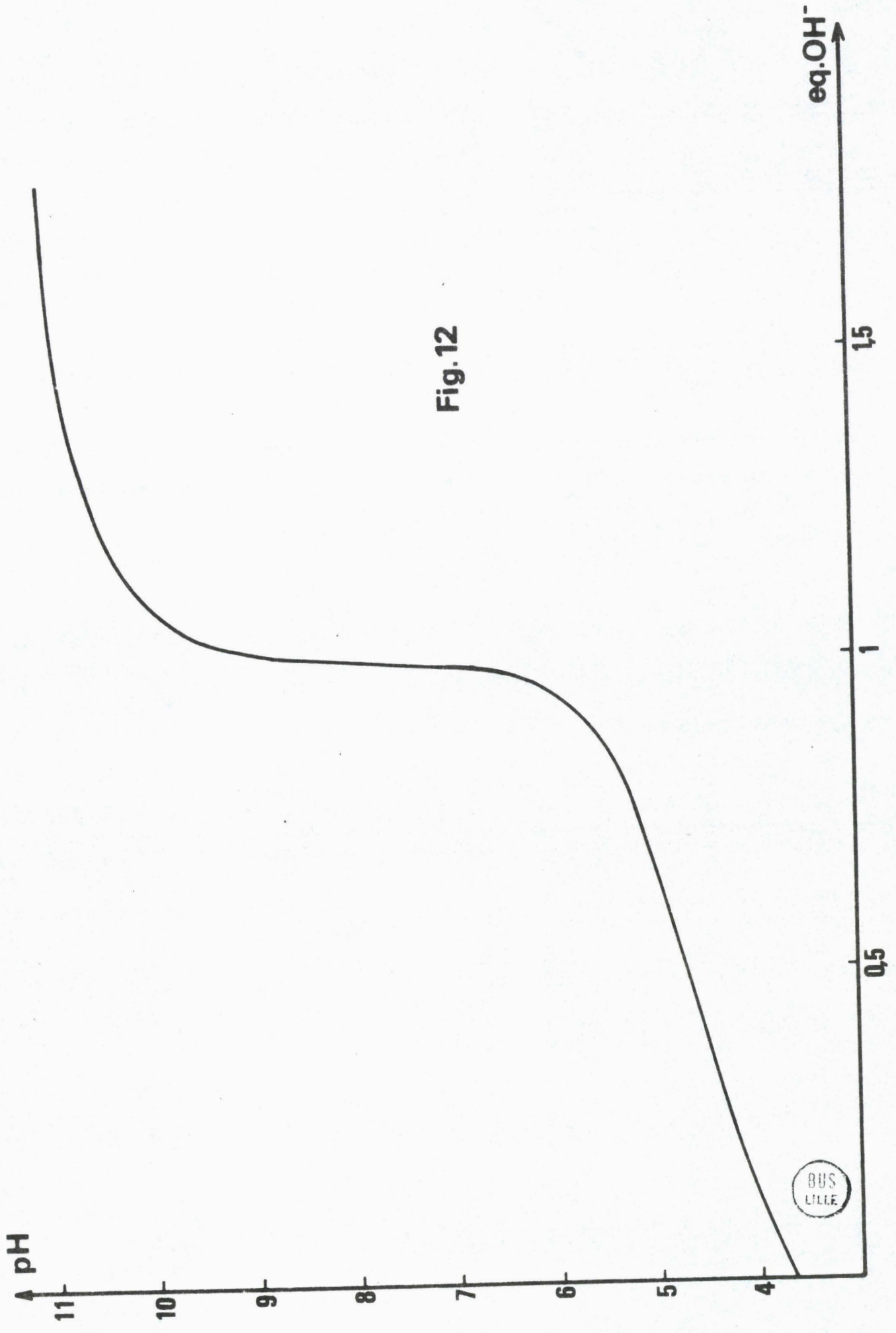


Fig. 12

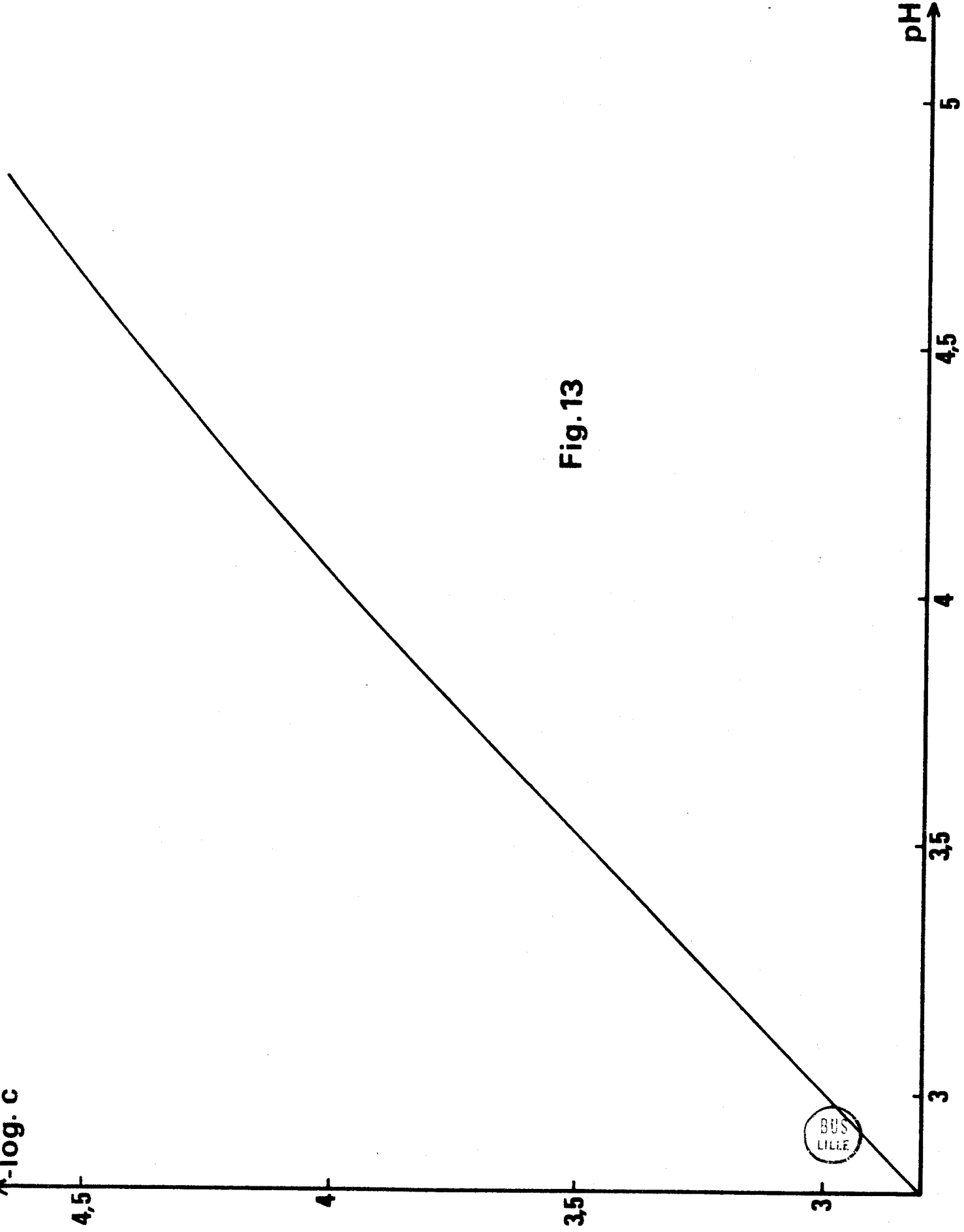


Fig. 13

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

- I = 0,1 milieu NaNO_3 - HNO_3

A \ pH	2,858	3,455	4,114	4,144	4,310	5,251
A_0			← - 0,23687		→	
			← - 0,4354		→	
	← - 0,20385					
A_1			← 1,1443		→	
			← 1,2264		→	
	← 1,10431					
A_2			← - 0,02452		→	
			← - 0,03283		→	
	← - 0,016752					



- I = 0,5 milieu NaNO_3 - HNO_3

pH	1,5	2,76	3	3,16	3,55	3,92	4,004	5,12
A ₀							← - 1,6674 →	
				← - 0,36281 →				
			← - 0,069463 →					
	← - 0,04536 →							
A ₁							← 1,8815 →	
				← 1,2329 →				
			← 1,057396 →					
	← 1,0401 →							
A ₂							← - 0,11873 →	
				← - 0,03812 →				
			← - 0,011589 →					
	← - 0,008957 →							



Les coefficients varient évidemment avec chaque électrode mais aussi au cours du temps, nécessitant dès lors une vérification périodique de l'étalonnage.

A force ionique $I = 10^{-1}$ (NaNO_3) pour différentes concentrations de D.M.V.A., nous avons tracé pH en fonction de $\log \frac{1 - \bar{n}_H}{\bar{n}_H}$ et obtenu $\text{pK}_M = 4,680$ (fig. 14).

A force ionique $I = 5 \cdot 10^{-1}$ (NaNO_3) la même fonction conduit à $\text{pK}_M = 4,572$ (fig. 15).

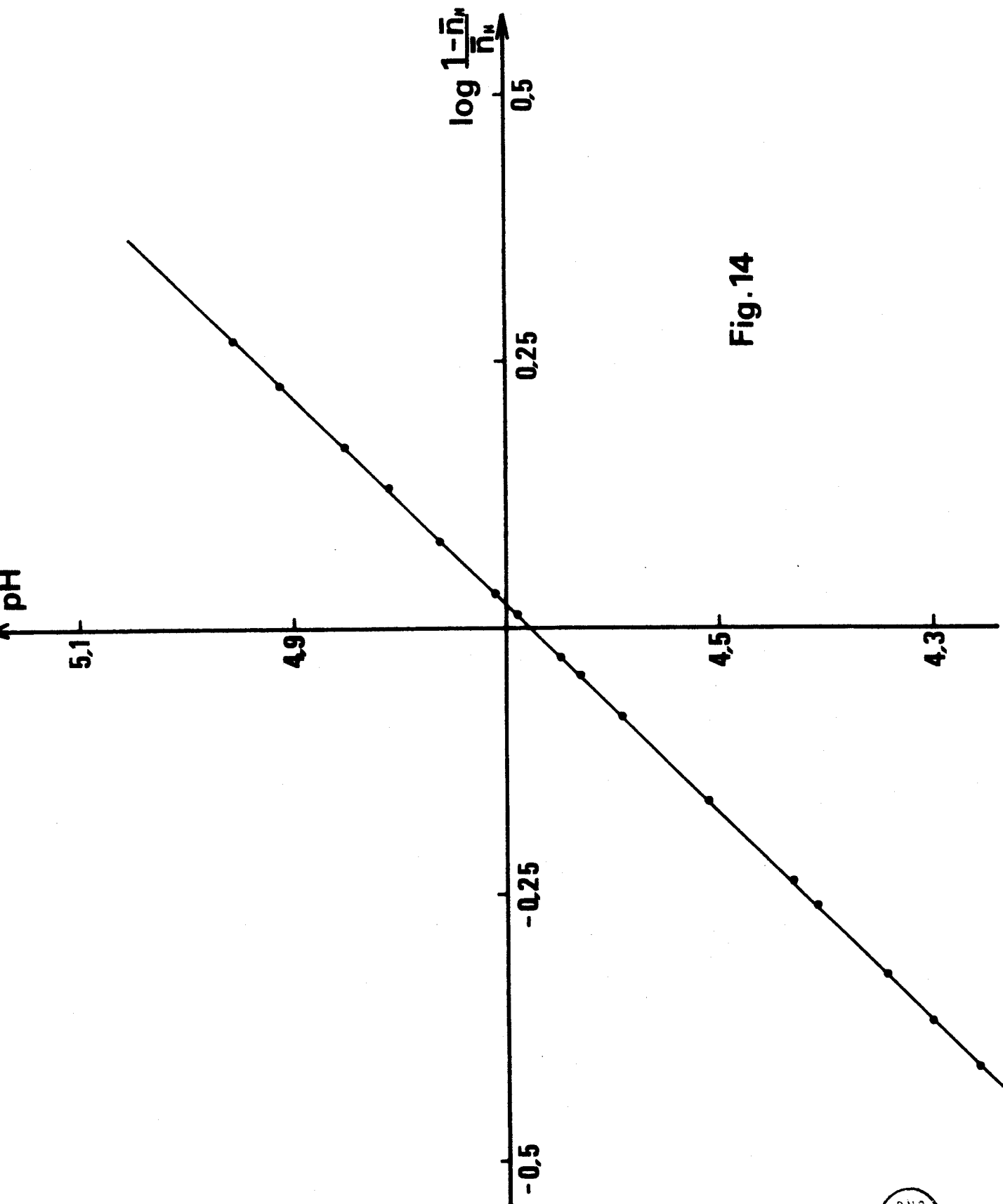


Fig. 14



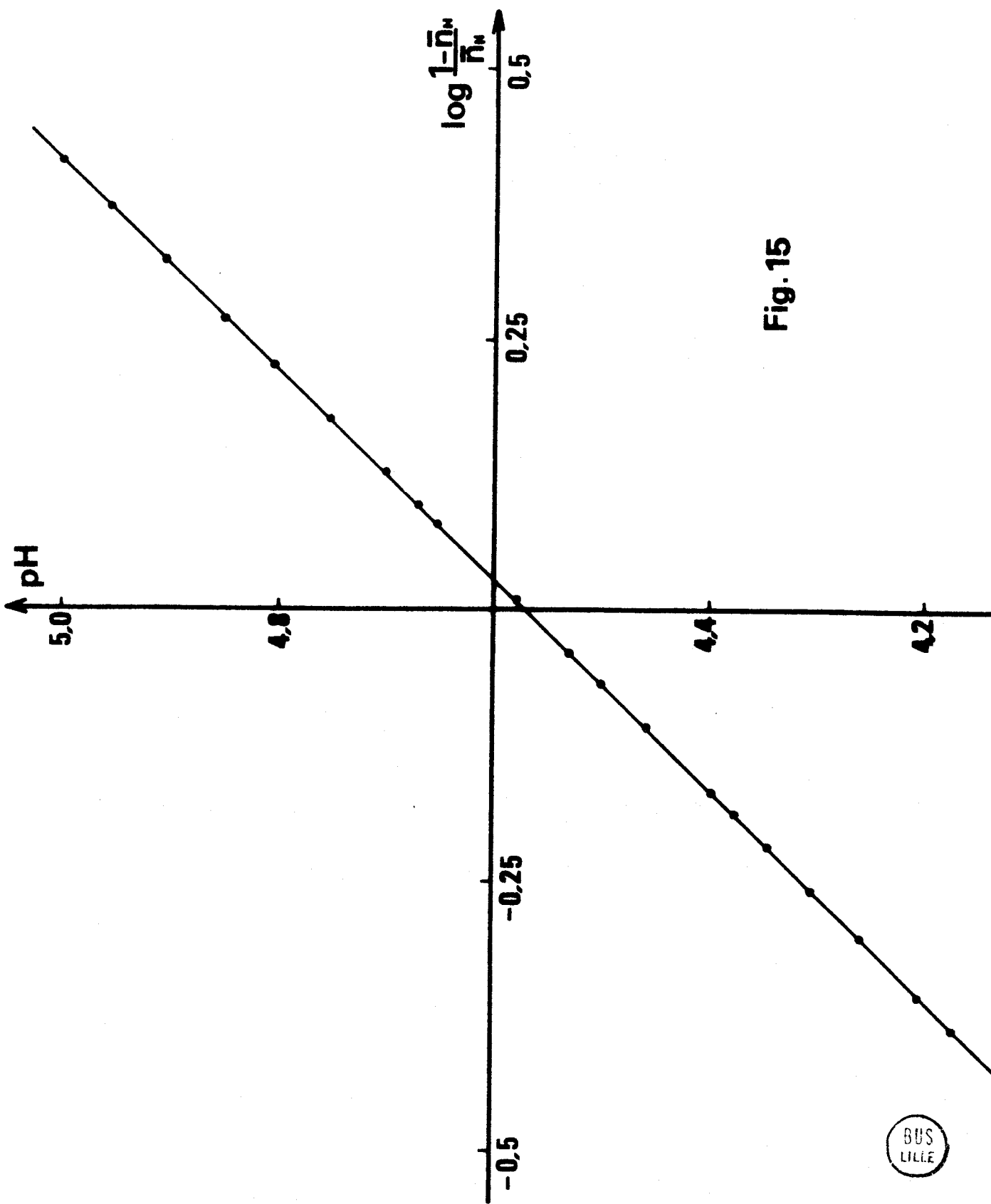


Fig. 15

BUS
LILLE

ETUDE SOMMAIRE DES SELS DU D.M.V.A.

I) PREPARATION

1) Sels de sodium

a) dans l'eau

Il s'obtient par l'action du nitrite de sodium sur l'acide 1-3 diméthylbarbiturique en solution aqueuse vers 60°C. Il est purifié par cristallisation. Il est rose violet plus ou moins foncé selon l'hydratation (1 à 3 H₂O).

b) dans l'éthanol absolu

Par action de la soude alcoolique sur le D.M.V.A. en solution dans l'éthanol. Le sel obtenu de teinte rose répond à la formule Na D.M.V. 1,5 H₂O.

2) Sel de potassium

- dans l'éthanol absolu

par action de la potasse alcoolique sur le D.M.V.A. dissous dans l'éthanol. Il est de couleur rose violet et hydraté comme le sel de sodium.

3) Sel d'ammonium

- dans l'éthanol absolu

par action de l'ammoniaque alcoolique sur l'acide D.M.V.A. dissous dans l'alcool éthylique. le sel d'ammonium est de couleur violette et hydraté à 1 H₂O.

II) ETUDE SOMMAIRE

Les spectres réalisés dans l'infra-rouge de chacun des sels ainsi que des clichés R.X. ont été effectués et sont donnés à la fin de ce chapitre.

Les spectres I.R. de ces différents sels sont très voisins mis à part un léger décalage des différents maxima d'absorption vers les nombres d'ondes élevés lorsque nous passons pour un sel du même cation Na^+ de l'espèce monohydratée - trihydratée vers l'espèce à 1,5 H_2O préparée dans l'éthanol.

Les sels préparés dans l'éthanol présentent un décalage des maximums vis à vis de ceux obtenus en solutions aqueuses.

Des analyses thermogravimétriques furent menées sur chacun de ces sels à l'aide d'une balance ADAMEL avec circulation d'air et des programmes de chauffe de 60, 120 et 300°C/heure.

Les clichés R.X. 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 1,5405 Å

1) Sel de sodium

a) sel préparé dans l'eau

- un cliché de DEBYE SCHERRER est effectué.

Nous appliquons la relation de BRAGG pour la raie $K\alpha_1$ du Cu :

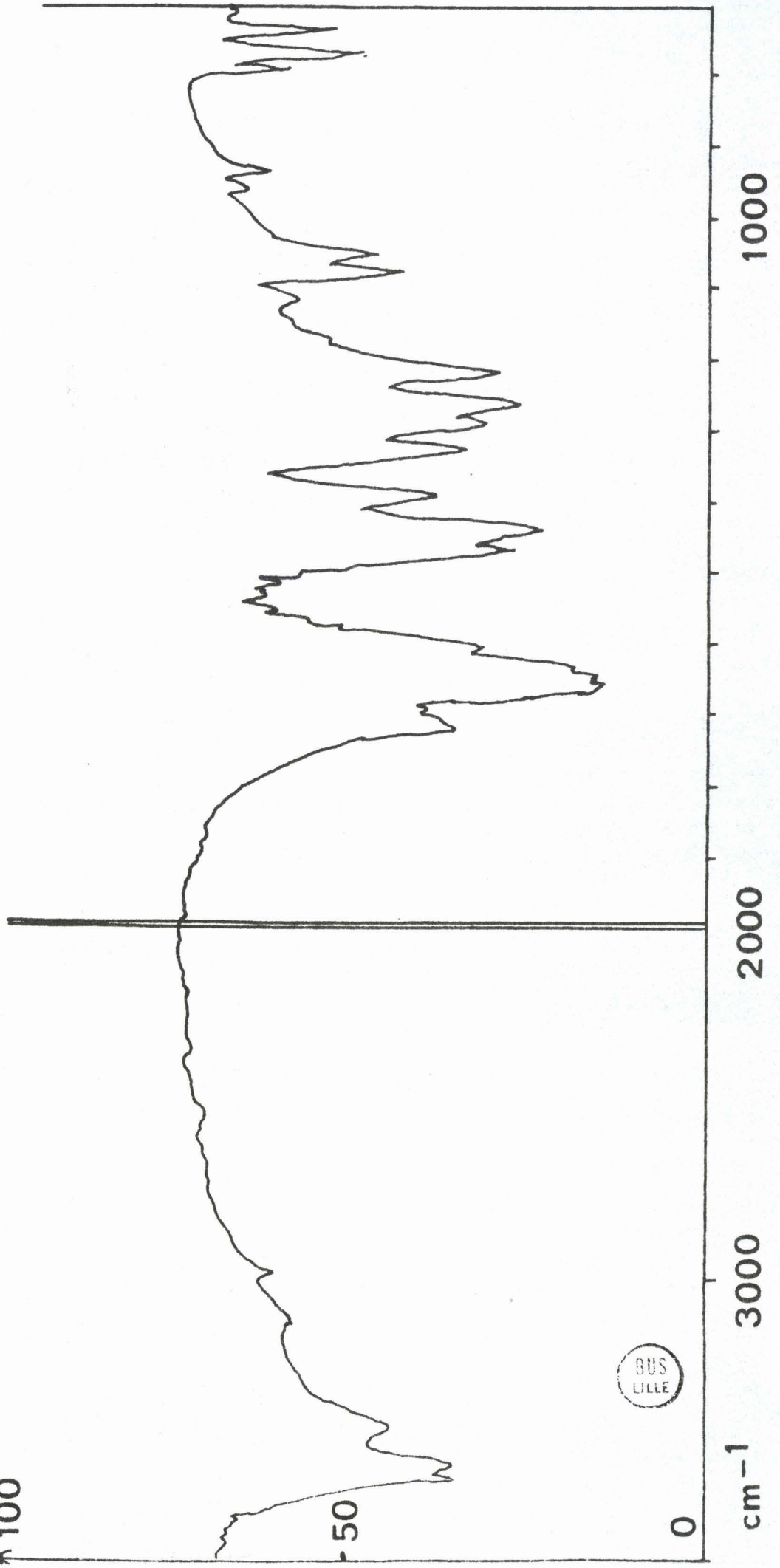
$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

$$\text{soit } d = \frac{0,77025}{\sin \theta}$$

Des tables de corrélation permettent d'obtenir 2θ ; l'intensité est qualifiée de f (faible) ou F (fort).

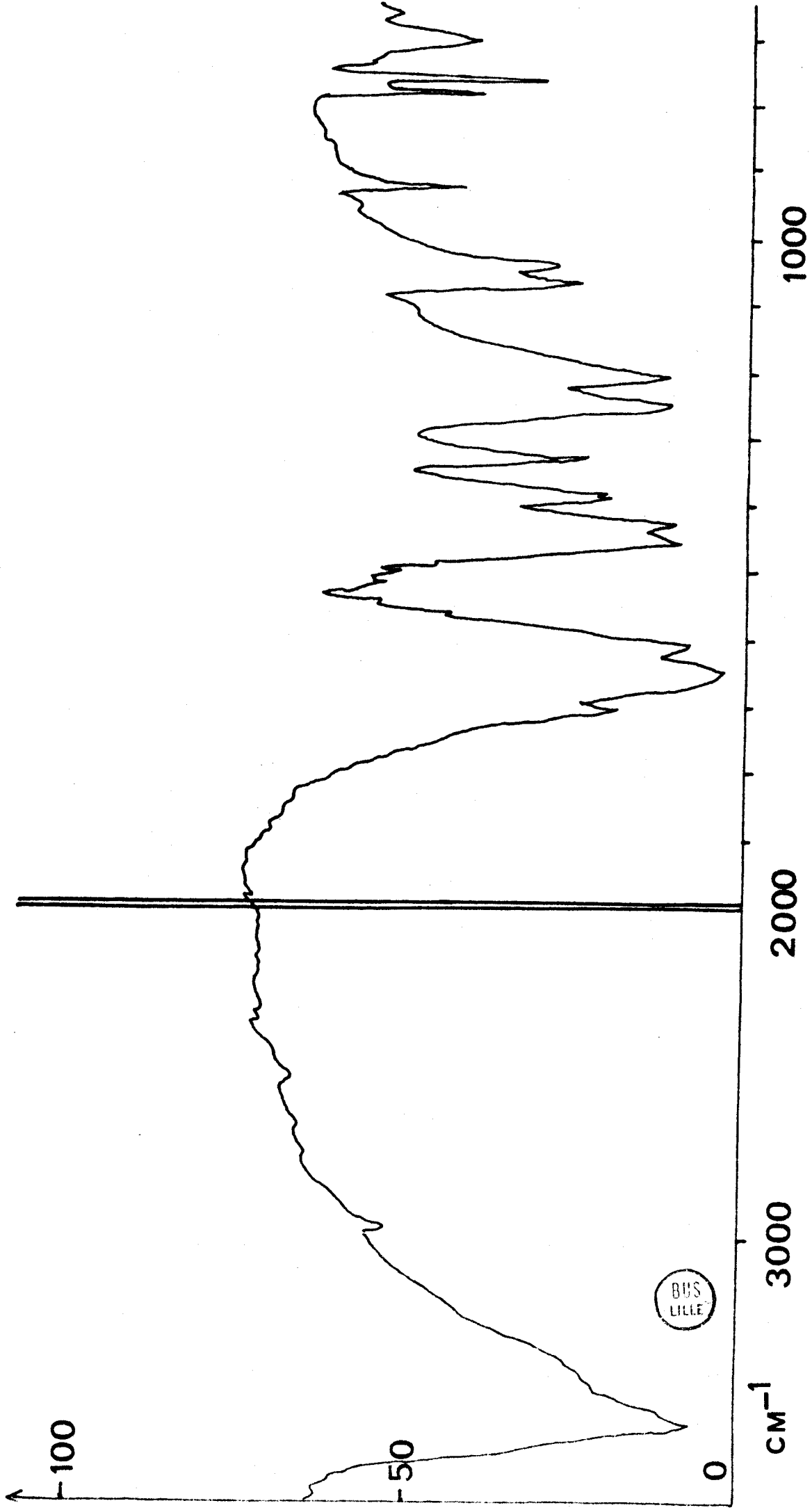
Na DMV 1H₂O

%T
↑ 100

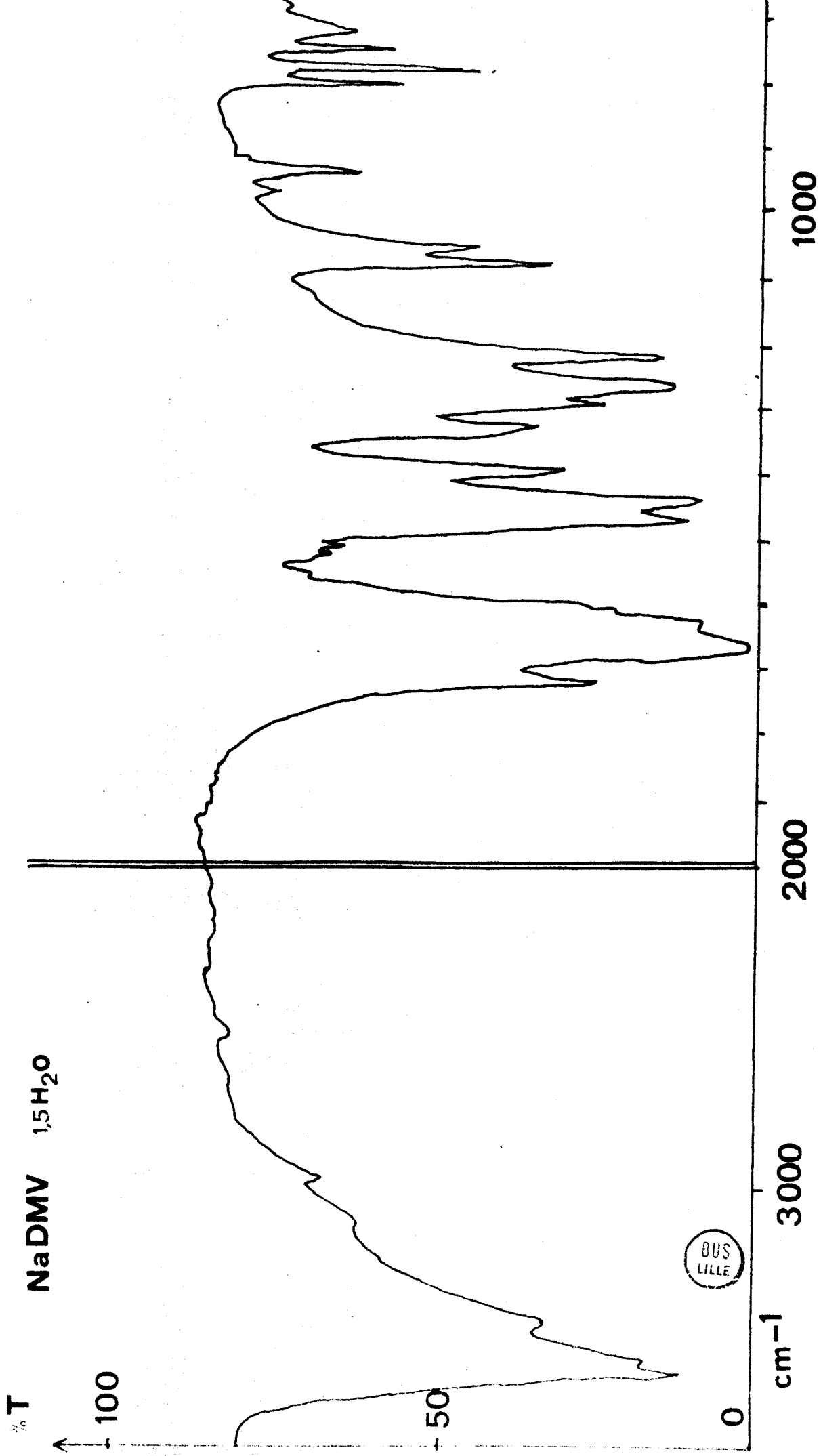


NaDMV 3H₂O

%T



BUS LILLE



KDMV 1.5H₂O

%T
↑ 100

50

BUS
LILLE

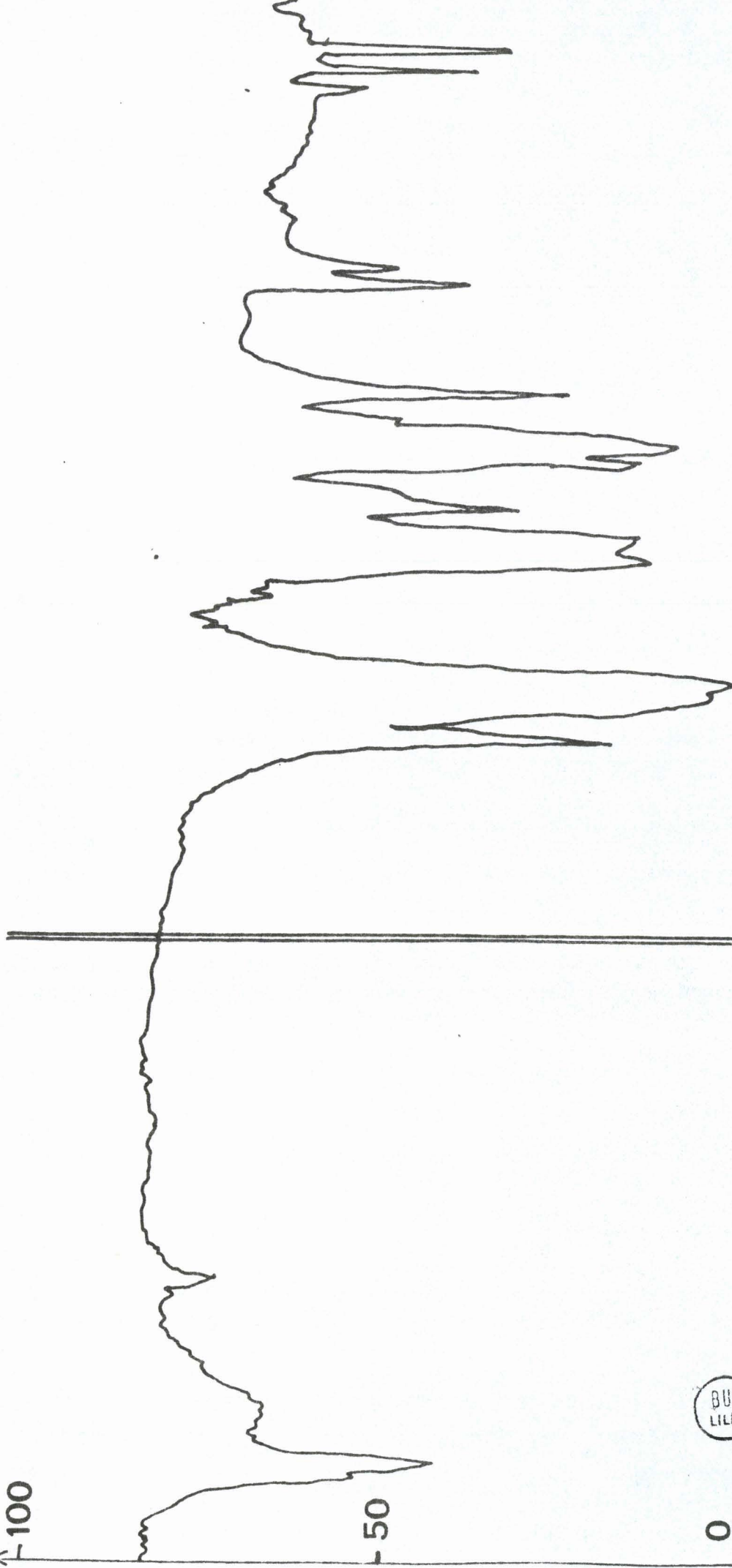
0

cm⁻¹

3000

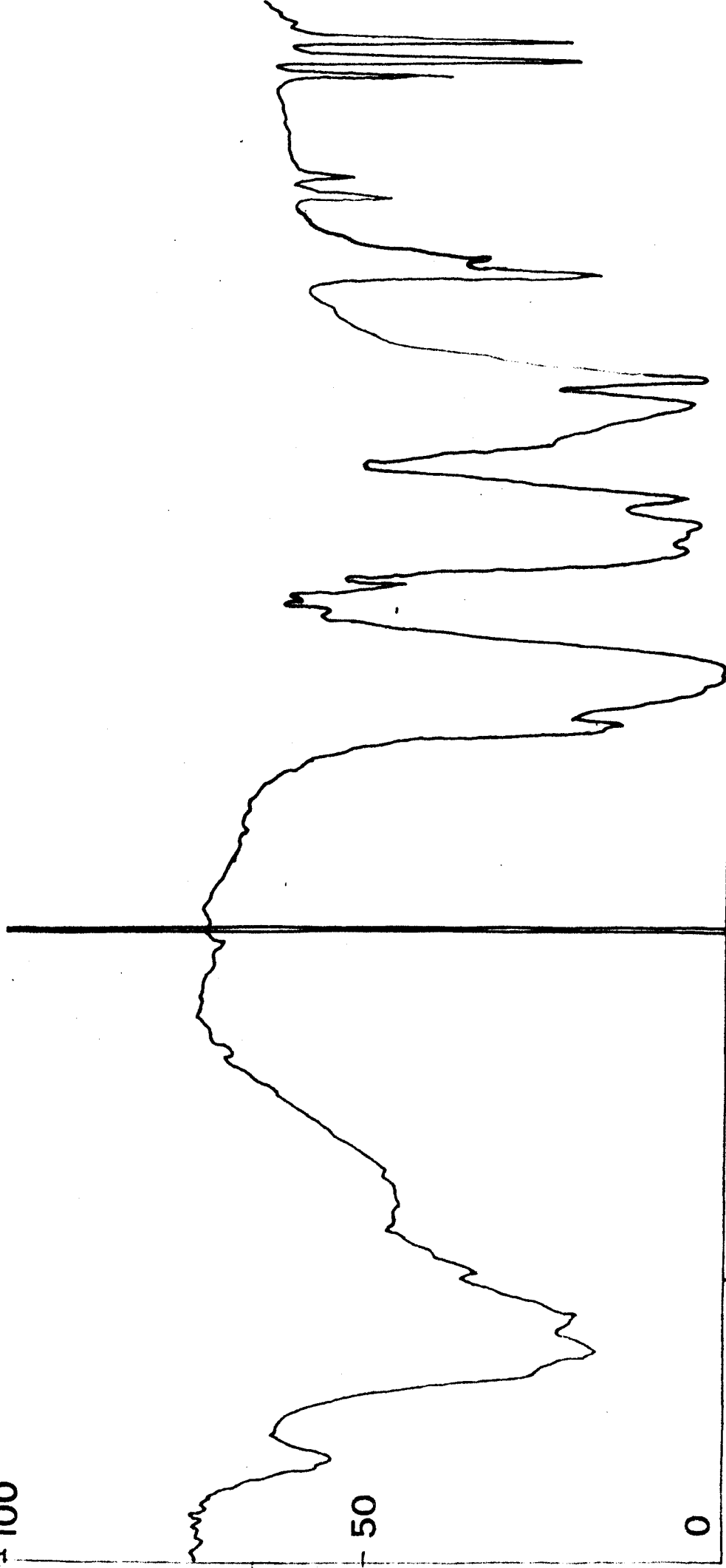
2000

1000



$\text{NH}_4\text{DMV} \cdot \text{H}_2\text{O}$

%T
100



cm⁻¹

BUS
LILLE

3000

2000

1000

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Na D.M.V. , 1 H₂O

Intensité	d (nm)	2 θ °
f	25	35,9
f	33,96	26,2
ff	35,56	25,02
F	50,79	17,44
F	54,55	15,94
F	56	15,81
f	61,58	14,37
f	64,75	13,66
f	67,34	12,94
f	70,17	12,60
f	85,9	10,41
f	104,2	8,48



Le spectre est différent de celui du D.M.V.A.

D. M. V. A.

Intensité	d (nm)	2 θ °
TF	21,92	41,44
TF	26	34,46
f	27,20	32,90
f	30,25	29,50
F	33,67	26,45
f	37,32	23,82
f	45,16	19,64
TF	50,80	17,44
f	51,50	16,87
F	52,51	16,55
F	56,15	15,77
f	59,98	14,75
f	63,67	13,90
f	73,45	12,04
f	78,50	11,26



Analyse thermogravimétrique

(figure 16) Na DMV , 3 H₂O

La perte de poids s'effectue en 2 étapes à basse température :

- la première qui débute vers 70°C pour finir à 115°C correspond au départ de 2 molécules d'eau.

- la seconde se situe entre 125 et 290°C et correspond globalement à une molécule d'eau.

Cette deuxième étape peut se scinder en deux :

. de 125 à 155°C perte d' $\frac{1}{2}$ molécule d'eau

. de 250 à 290°C perte de l'autre $\frac{1}{2}$ molécule d'eau restante suivie d'une brusque perte de poids vers 295-300°C qui devient plus régulière à partir de 305°C. Vers 1000 °C, nous aboutissons au composé Na₂O.

b) préparé dans l'alcool absolu

Analyse thermogravimétrique du Na DMV - 1,5 H₂O (figure 17).

Nous observons une première perte de poids de 80 à 100°C correspondant à $\frac{1}{2}$ molécule d'eau, puis de 115 à 150°C, une seconde perte de poids et de 220 à 250°C une troisième. Vers 250°C nous parvenons au composé anhydre. Ce composé se réhydrate à l'air ambiant en prenant une molécule d'eau. Nous constatons ensuite une brusque perte de poids pour parvenir vers 1000°C au composé Na₂O.

2) Sel de potassium

Analyse thermogravimétrique de K DMV - 1,5 H₂O (figure 18)

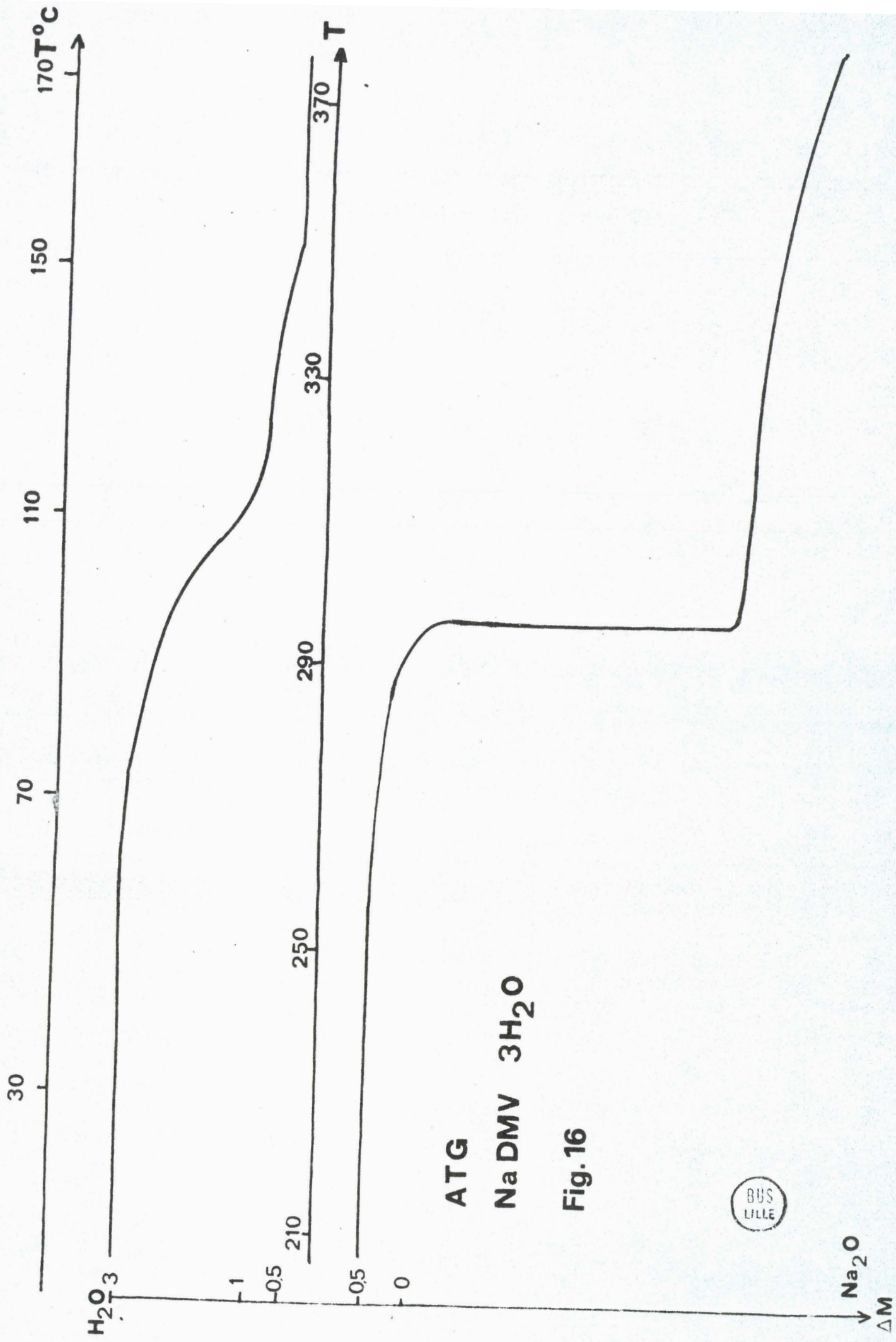
Nous relevons 2 pertes de poids assez nettes, la première de 130 à 155°C, la seconde de 185 à 240°C correspondant au départ respectif de 0,5 et 1 molécule d'eau. Le sel anhydre est stable jusque 270°C et après une lente et régulière perte de poids, nous parvenons à partir de 920°C au composé K₂O.

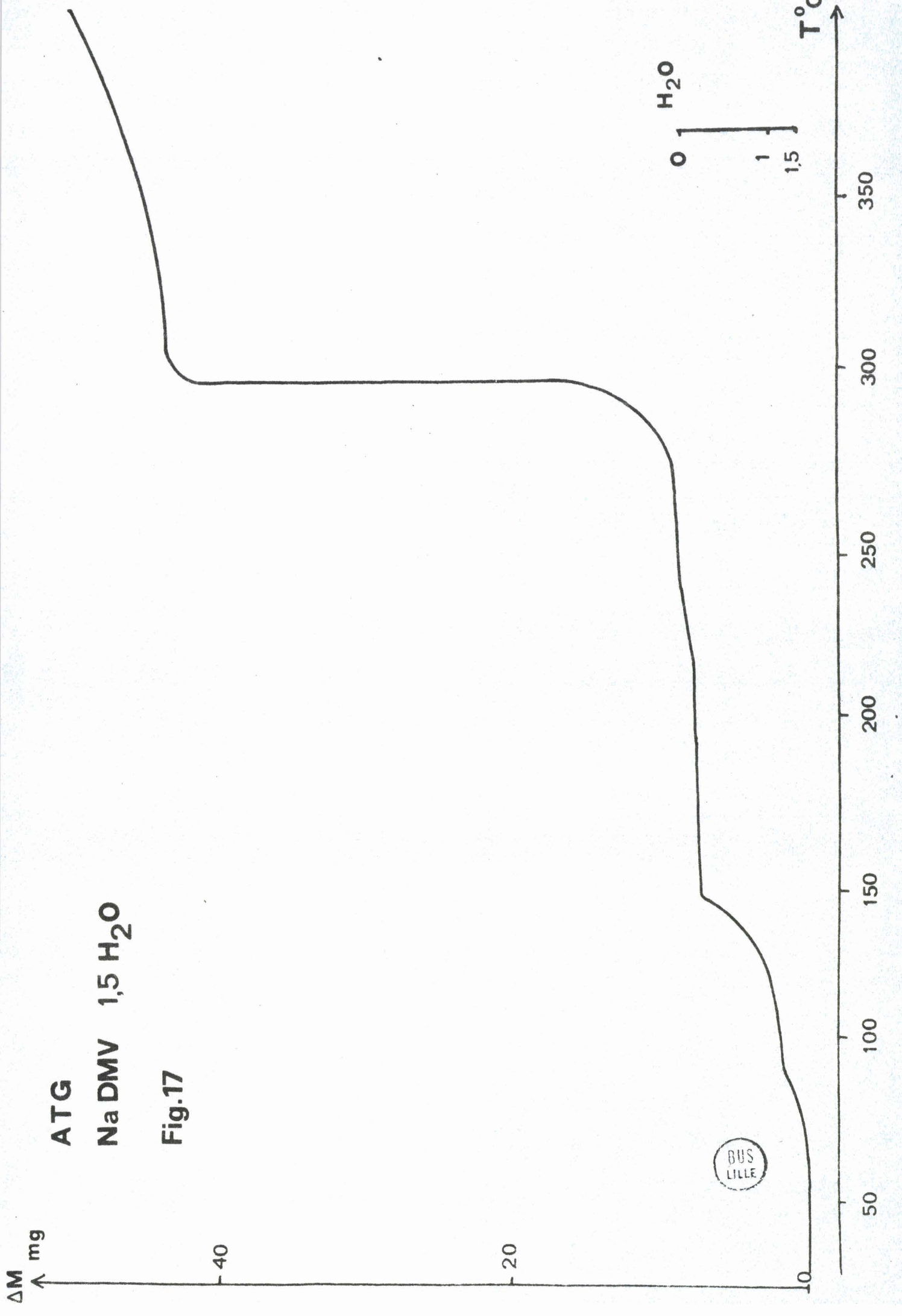
3) Sel d'ammonium

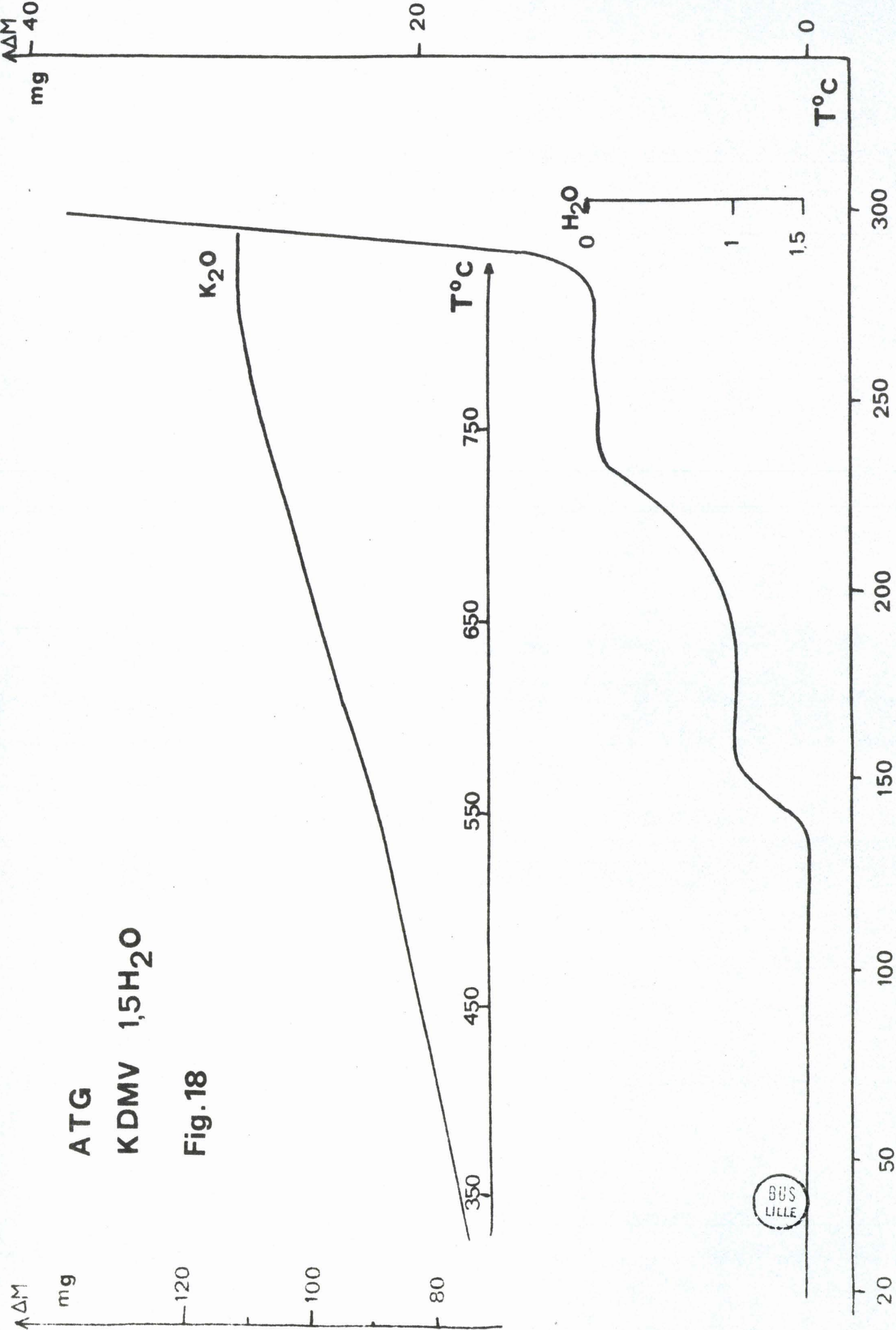
Analyse thermogravimétrique de $\text{NH}_4 \text{ DMV}$, 1 H_2O (figure 19)

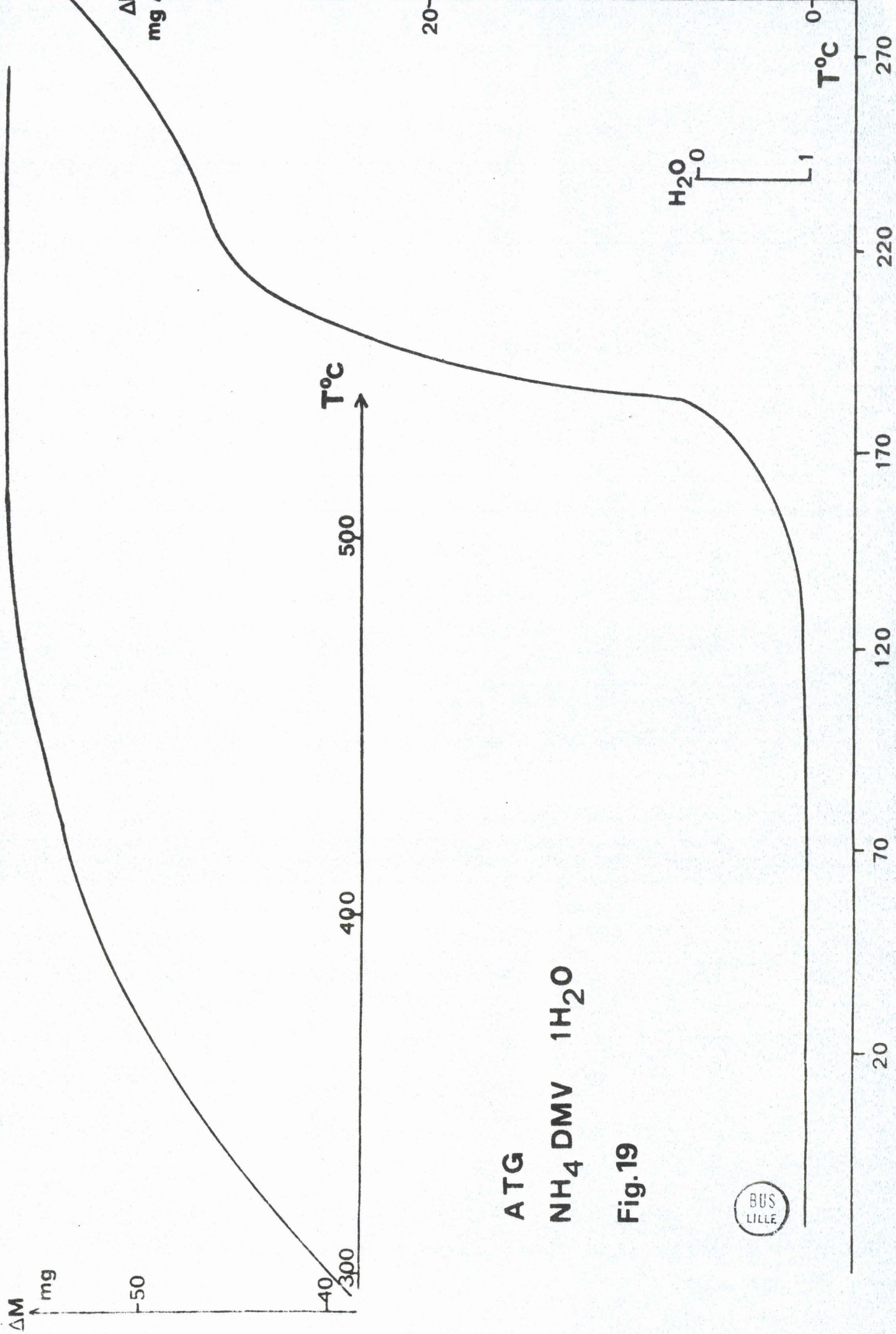
Une perte de poids correspond au départ d'1 mole d'eau à partir de 120°C et est directement suivie par la décomposition du produit vers 190°C . A partir de 520°C avec le programme de chauffe $120^\circ\text{C}/\text{heure}$, il ne reste plus rien dans le creuset.

Les différents sels examinés ont été passés sur résine AMBERLITE IR 120 (H) et le D.M.V.A. correspondant dosé avec la soude pour déterminer leurs masses molaires qui correspondent aux résultats de l'analyse thermogravimétrique.









ATG
 NH₄ DMV 1H₂O

Fig.19



CHAPITRE V

ETUDE COMPLEXANTE DU D.M.V.A.

Méthode potentiométrique de détermination de complexes mononucléaires et de leur constante de stabilité.

Signification des symboles utilisés :

β_j^H : constante mixte de stabilité des acides, inverse de la constante mixte d'acidité

$$\beta_j^H = \frac{\{H_j A\}}{\{H^+\}^{*j} \{A^{-j}\}^{-1}}$$

a : concentration du ligand libre $\{A^{-j}\}$

h : activité de l'ion H^+ ; $h = \{H^+\}^*$

A : concentration totale en ligand sous toutes ses formes.

M : concentration totale en métal sous toutes ses formes complexées ou non.

Z_I : valence de l'espèce I

I : caractérise la concentration de toute espèce qui ne contient ni A, ni M
soit H, OH, Na, NO_3 ,.....

β_n : constante globale de stabilité des complexes

$\sum_I Z_I \{I\}$: charge totale de toutes les espèces I rassemblées dans le milieu.

\bar{n} : nombre moyen de ligands par atome de métal.

Nous avons étudié la complexation de quelques cations métalliques bivalents offrant des complexes mononucléaires semblables.

Aussi, nous nous efforçons d'étudier théoriquement le problème de complexation d'un cation M^{2+} avec un polyacide H_jA , où A est considéré comme l'ion "carboxylate" et espèce complexante pour former les complexes MA, MA_2, \dots, MA_n , de constantes respectives $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$.

La conservation de masse

en métal :
$$M = \sum_0^N \{MA_n\}$$

et en ligand :
$$A = \sum_0^J \{H_ja\} + \sum_0^N n \{MA_n\}$$

et la neutralité électrique de la solution :

$$\sum_I z_I \{I\} + \sum_0^J (j-1) \{H_jA\} + \sum_0^{N=2} (2-n) \{MA_n\} = 0$$

permettent de déterminer les constantes de stabilité :

$$\beta_c = \frac{\{MA_c\}}{\{M\}\{A\}^c}$$

En utilisant les constantes de formation β_j^H des acides, nous pouvons exprimer β_c en fonction des espèces acides et des constantes β_j^H sous la forme :

$$a = \frac{\sum_0^J j \{H_j A\}}{\sum_0^J j \cdot \beta_j^H \cdot h^j}$$

h désignant l'activité de l'ion H^+ puisque β_j^H est exprimée en constante mixte.

Cette concentration a peut encore s'exprimer à partir de A, M, I

soit

$$a = \frac{A - 2M - \sum_I z_I \{I\}}{\sum_0^J j \cdot \beta_j^H \cdot h^j}$$

La fonction de formation de BJERRUM, \bar{n} se détermine à partir de la relation précédente :

$$\bar{n} = \frac{A - a \sum_0^J \beta_j^H \cdot h^j}{M}$$

\bar{n} peut aussi s'écrire en fonction des constantes de complexation β_n :

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot a + 2 \beta_2 \cdot a^2}{1 + \beta_1 \cdot a + \beta_2 \cdot a^2}$$

pour les 2 complexes envisagés MA, MA₂, ce qui peut se mettre sous une autre forme directement applicable pour l'obtention de β_1 et β_2 :

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

Cette méthode sera appliquée à la complexation des ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} qui forment avec l'acide 1-3 diméthylviolurique des complexes mononucléaires de la forme MA, MA_2 .

I - COMPLEXES DE L'ION CUIVRIQUE

ET DU D.M.V.A.

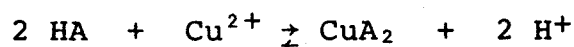
Les constantes de complexation du cuivre avec le D.M.V.A. n'ont jamais été déterminées. Aussi avons-nous cherché à mettre en évidence le plus simplement possible par conductimétrie et par pHmétrie les complexes formés.

1) Mise en évidence par pHmétrie

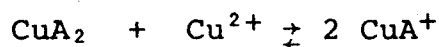
Addition d'une solution cuivrique à une solution de D.M.V.A.

Nous avons ajouté à une solution de D.M.V.A. $9 \cdot 10^{-4}$ M, une solution de nitrate de cuivre $2,12 \cdot 10^{-2}$ M et suivi la variation du pH tout au long de l'addition (figure 20).

Nous avons constaté une libération d'ions H^+ due à la formation du complexe CuA_2 :



puis avec excès de cuivre au complexe CuA^+ :



Nous avons déterminé le pH théorique obtenu avec une addition de 20 ml de nitrate de Cuivre. La valeur 3,24 correspond à celle expérimentale extrapolée en considérant que l'acide faible D.M.V.A. s'est totalement transformé en acide fort.

2) Mise en évidence par conductimétrie

a) addition d'une solution de nitrate de cuivre à une solution de D.M.V.A.

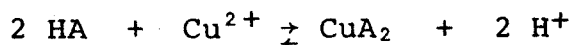
Nous ajoutons à une solution de D.M.V.A. 10^{-3} M une solution de nitrate de cuivre : $2,12 \cdot 10^{-2}$ M.

L'addition de la solution de cuivre se traduit par l'apparition d'une teinte jaune clair qui s'accroît au fur et à mesure de l'addition d'ions cuivriques.

Les courbes de variation de conductance en fonction du rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{D.M.V.A}$ présentent 3 parties distinctes (figure 21).

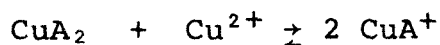
La conductance croît rapidement jusqu'à des proportions de réactif égales à 0,5.

Cette partie correspond à la conductance des ions H^+ libérés lors de la formation du complexe CuA_2 selon la réaction :



du fait que nous sommes en excès de D.M.V.A.

Ensuite la conductance croît plus lentement jusqu'au rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{HA} = 1$, ce qui s'explique par la formation du 2e complexe CuA^+ selon l'équation de réaction :

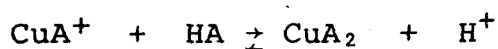
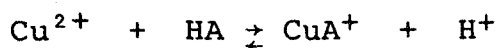


puis la conductance croît plus lentement encore, ce qui correspond à l'excès d'ions cuivriques versés.

b) addition d'une solution de D.M.V.A. à une solution de nitrate de cuivre.

En ajoutant du D.M.V.A. : 10^{-2} M à une solution de nitrate de cuivre : $4,2 \cdot 10^{-2}$ M, une coloration jaune clair apparaît. La courbe du rapport de conductance en fonction du rapport HA/Cu^{2+} présente deux cassures un peu moins nettes que celles obtenues lors de l'addition inverse (figure 22).

Elles correspondent aux équilibres :



puis à l'excès de HA.

Fig. 20

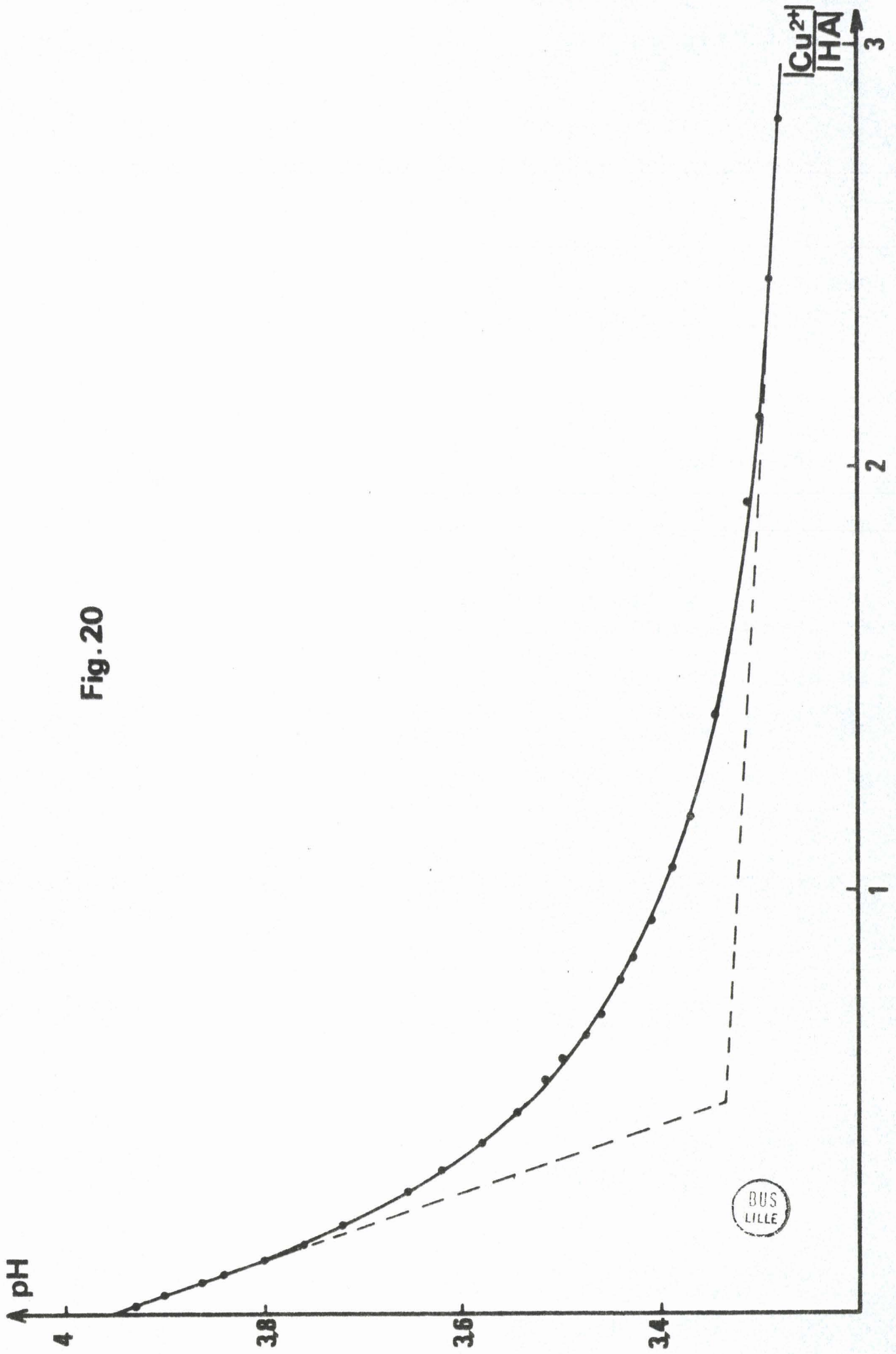


Fig. 21

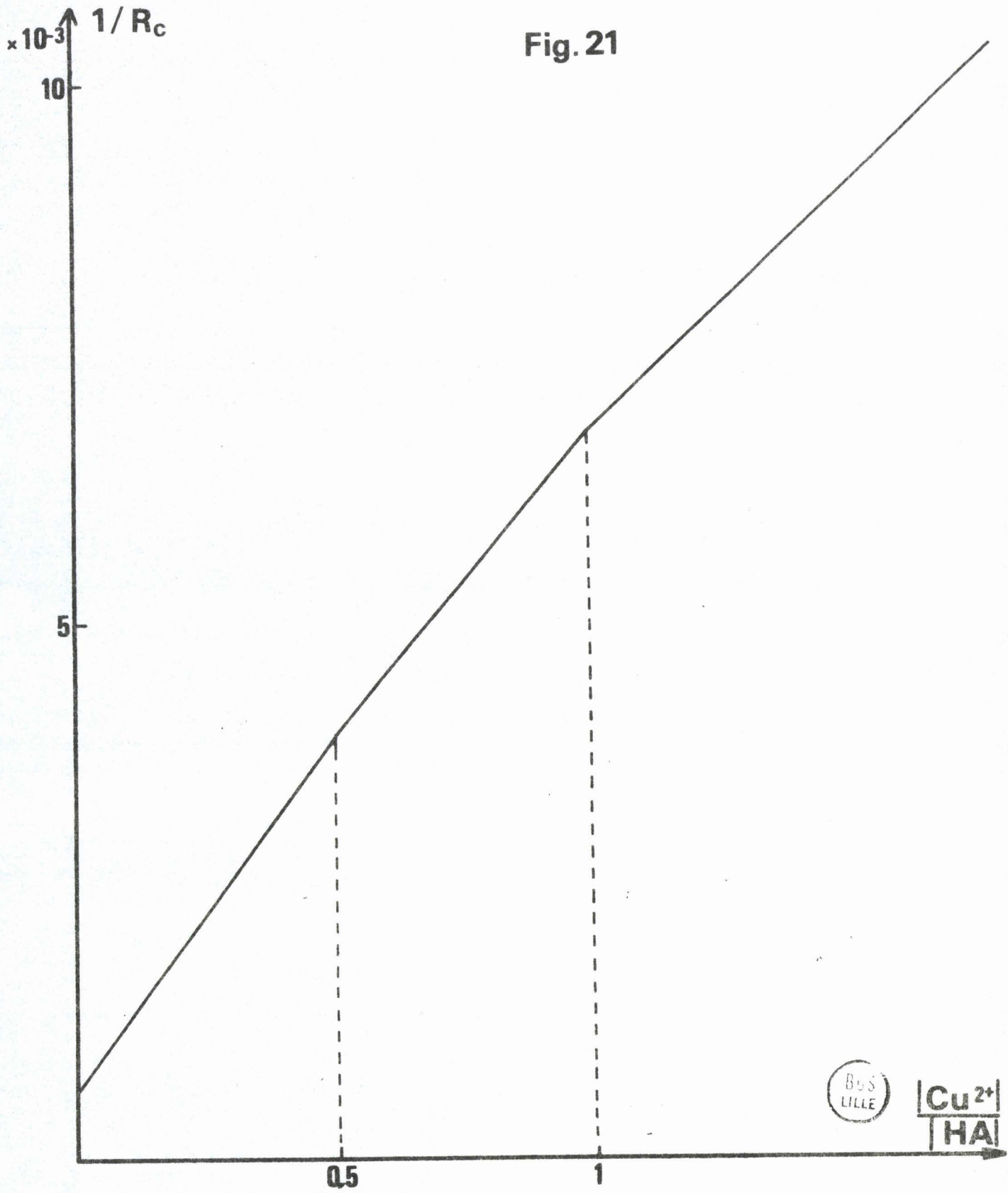
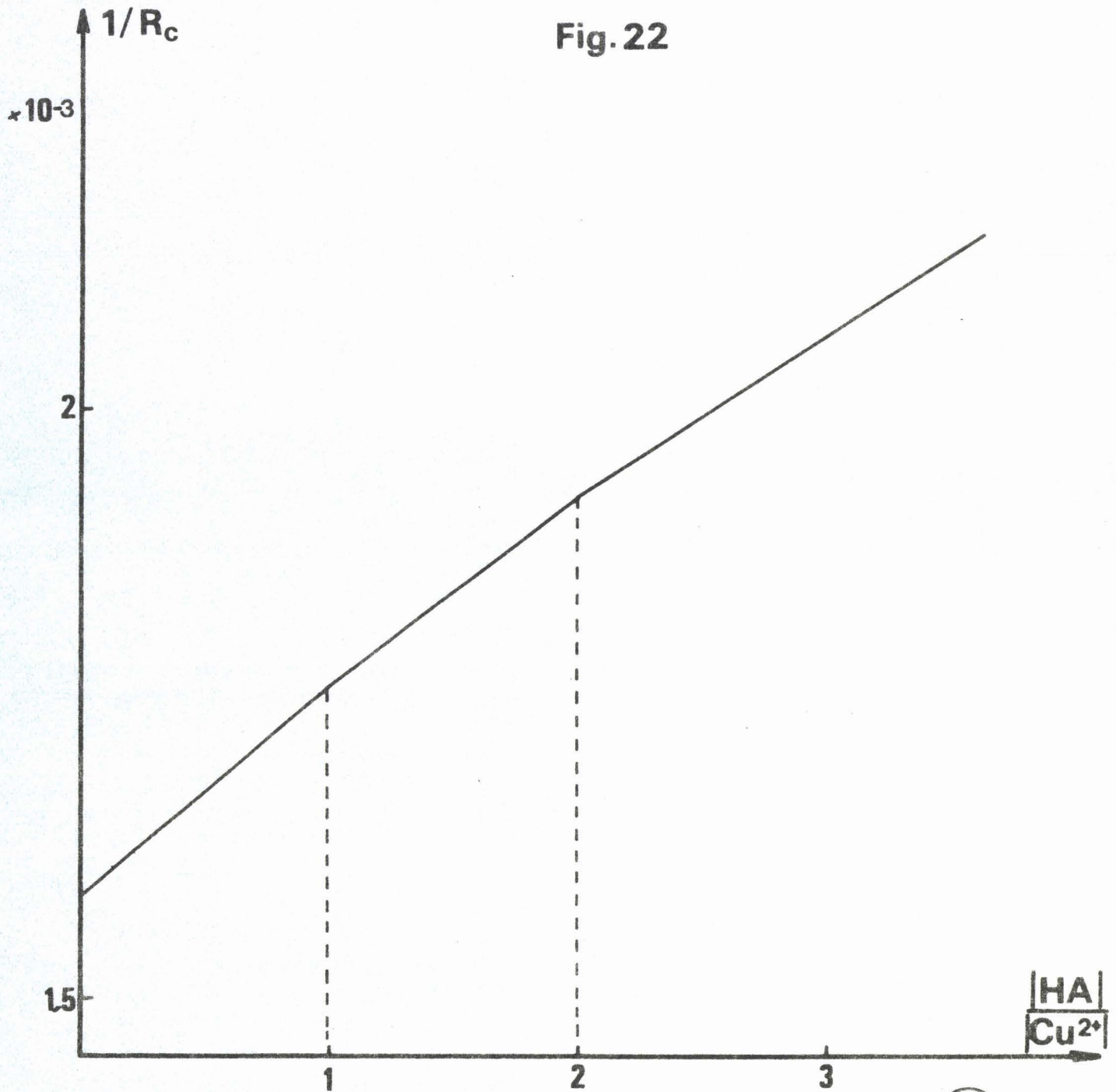
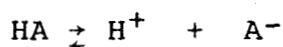


Fig. 22



L'augmentation de conductance est plus faible que prévue, due à l'équilibre acide-base du D.M.V.A.



l'apparition de H^+ faisant rétrograder cet équilibre vers la formation de HA.

3) Détermination des constantes de complexation

Nous avons neutralisé différents mélanges de D.M.V.A. et de nitrate cuivrique en proportions variables (rapport D.M.V.A./ Cu^{2+} = 2, 5, 10,) mais en gardant constante la force ionique $I = 0,5$ (nitrate de sodium) ainsi que la concentration en D.M.V.A. : $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Nous avons gardé le même milieu que pour la détermination des constantes d'acidité.

La figure 23 représente la fonction :

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

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

Nous trouvons ainsi à force ionique 0,5 :

$$\beta_1 = \frac{\{\text{CuA}^+\}}{\{\text{Cu}^{2+}\}\{\text{A}^-\}} = 5 \cdot 10^4$$

$$\beta_2 = \frac{\{\text{CuA}_2\}}{\{\text{Cu}^{2+}\}\{\text{A}^-\}^2} = 9,1 \cdot 10^7$$

d'où

$$k_2 = \frac{\{\text{CuA}_2\}}{\{\text{CuA}^+\}\{\text{A}^-\}} = 1,82 \cdot 10^{-3}$$

Le complexe CuA_2 est moins stable que le complexe CuA^+ , la preuve en est fournie à la figure 24 qui représente la distribution des degrés de formation α_c des différents complexes en fonction de $\log a$

$$\alpha_c = \frac{\{\text{CuA}_c\}}{\text{Cu}} = \frac{\beta_c \cdot a^c}{1 + \beta_1 \cdot a + \beta_2 \cdot a^2}$$

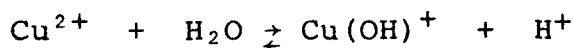
Nous avons représenté dans la figure 25 l'abaque permettant de connaître directement la concentration en ligand libre et la fonction de formation de BJERRUM \bar{n} suivant le pH, connaissant les concentrations totales initialement en métal et ligand sous toutes leurs formes. Elle a été tracée pour 3 pH différents 1, 2, 3, assez acides pour permettre de se rendre compte de la formation du complexe même en milieu très acide, complexes détectables par la teinte jaune de la solution qui persiste en milieu très acide.

Nous n'avons pas mentionné la présence des complexes hydroxylés du cuivre de la forme $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^+$...

En effet, dans notre méthode de calcul, nous nous sommes efforcés de travailler avec un excès de ligand de façon à réduire au maximum la présence de l'ion cuivrique Cu^{2+} , donc par la même la concentration en ion $\text{Cu}(\text{OH})^+$. De plus, nous n'avons pas travaillé dans un milieu à pH trop élevé pour la même raison.

Nous avons néanmoins déterminé les constantes de complexation de ces 2 complexes hydroxylés du cuivre dans le même milieu que celui dans lequel nous avons opéré (même force ionique imposée par le même sel de fond dans une zone de pH voisine).

La constante de complexation β_{11} relative à l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})^+$, formée lors de la réaction :



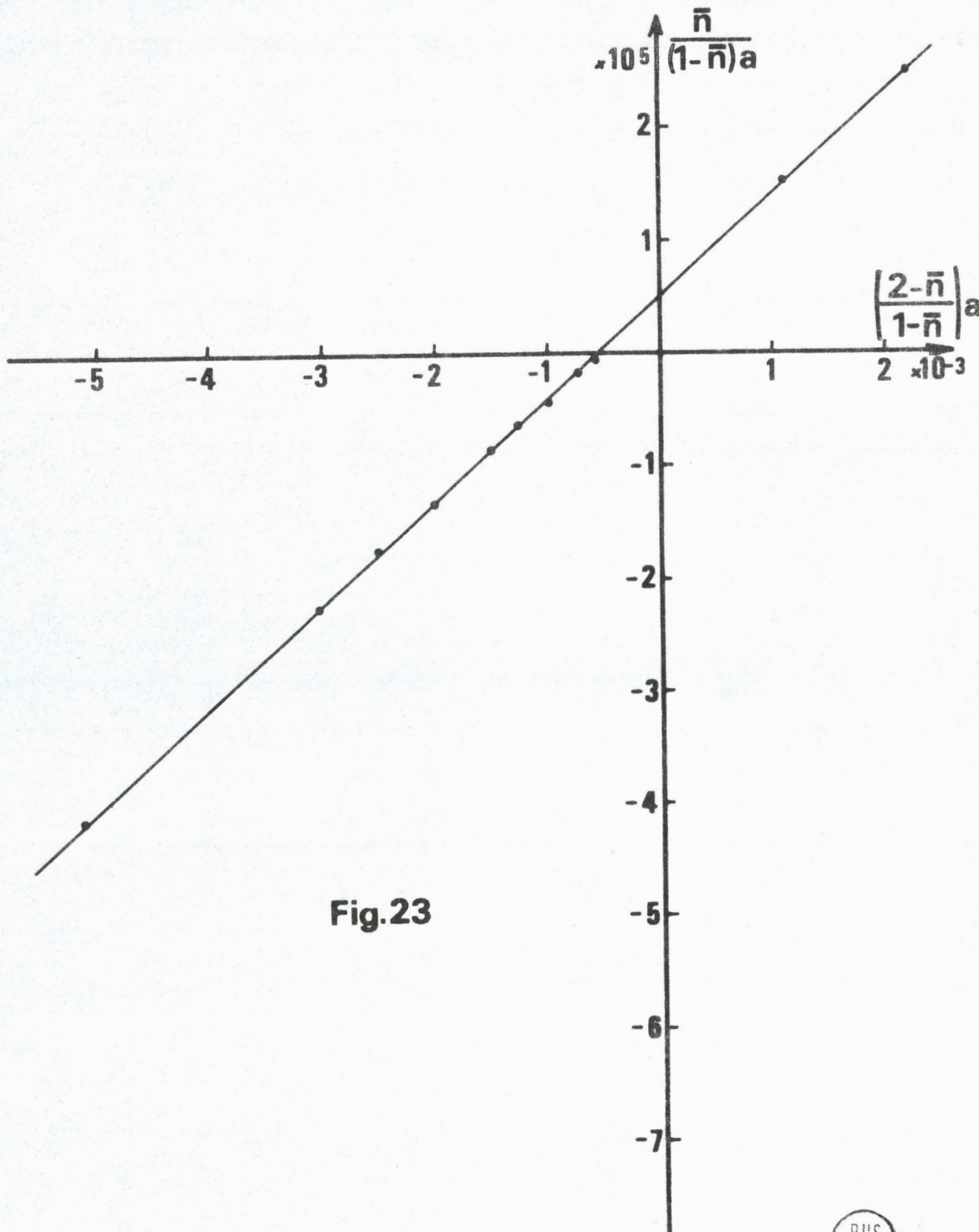
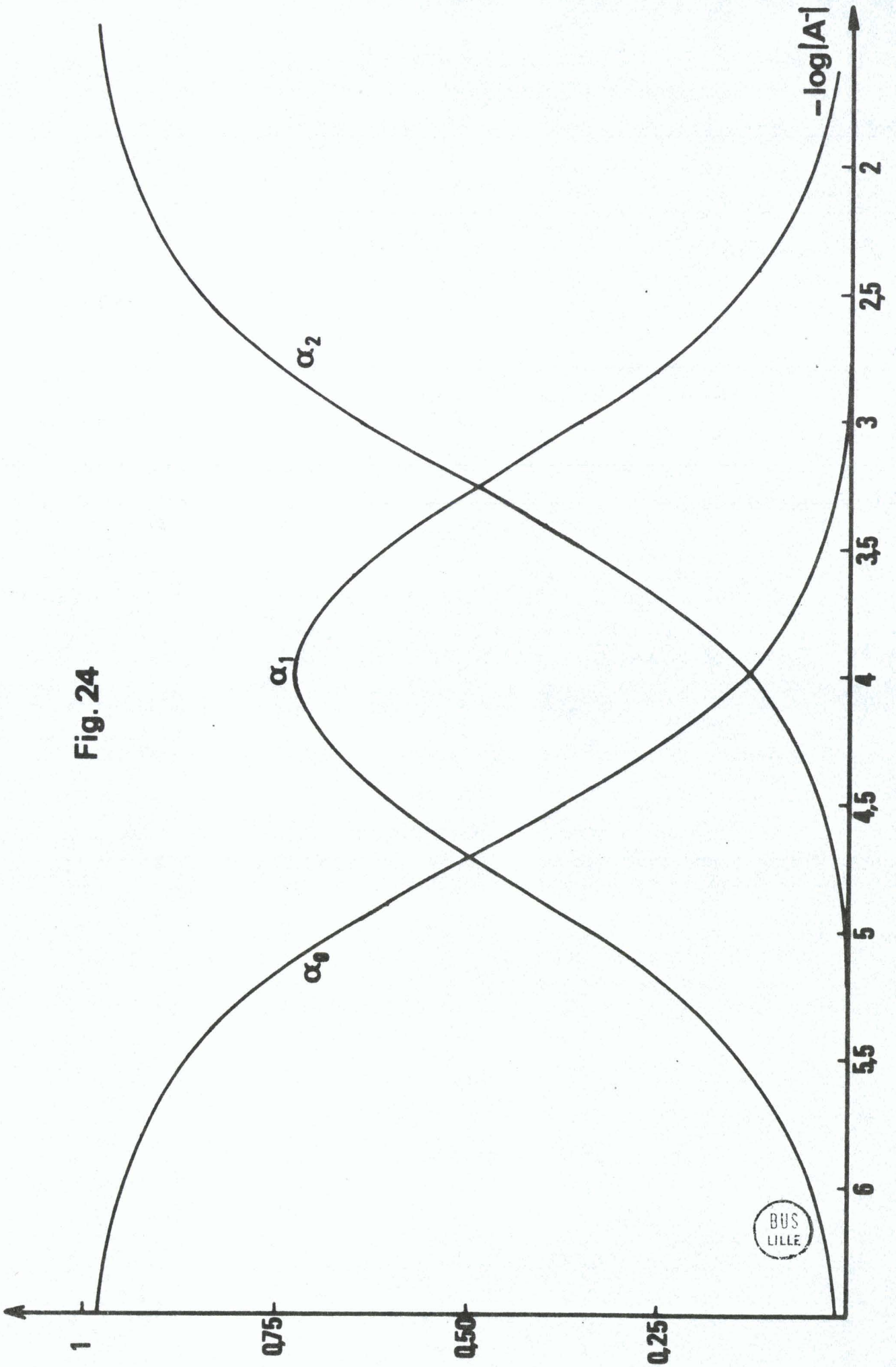


Fig.23



Fig. 24



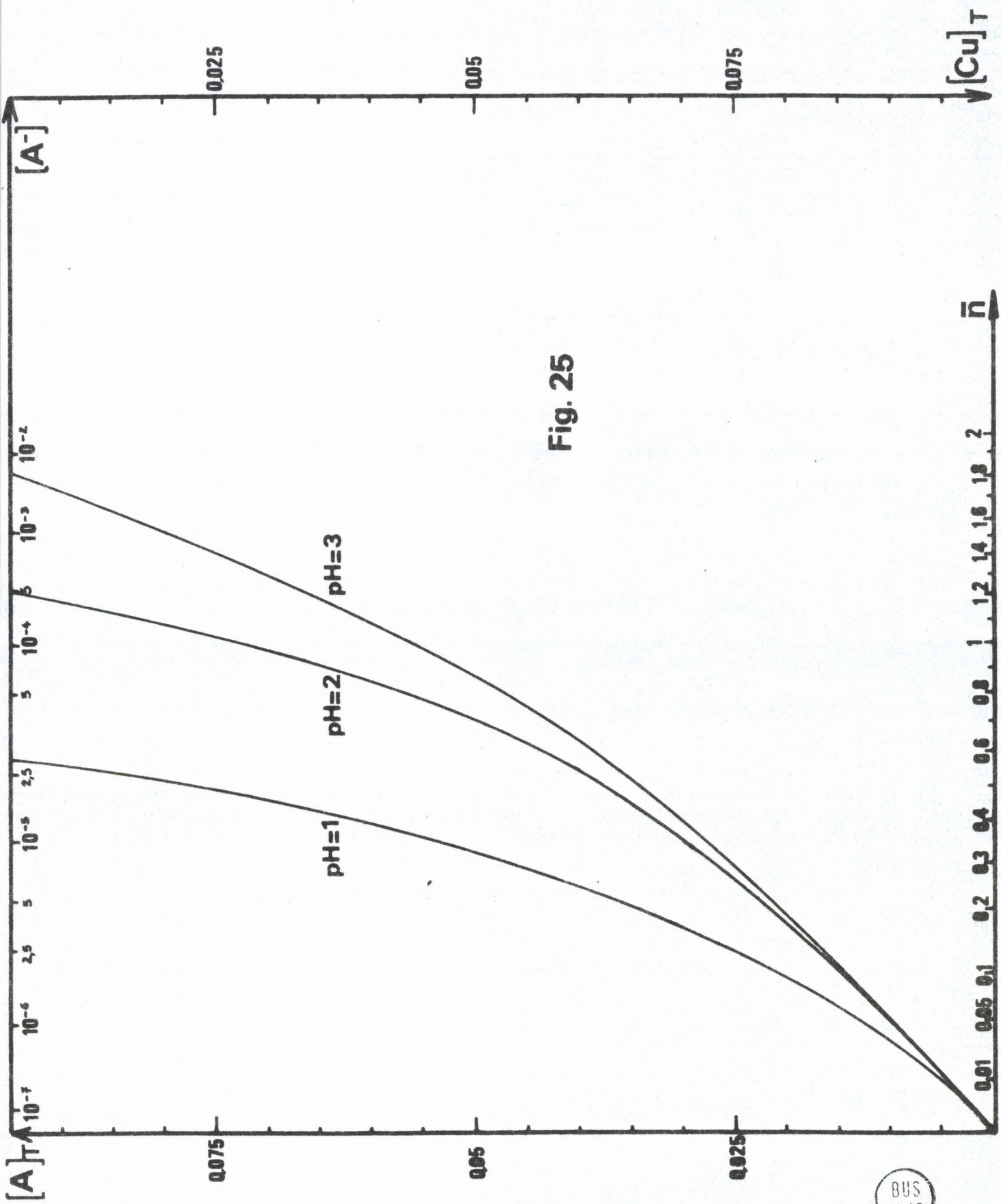


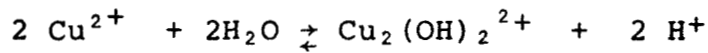
Fig. 25



s'écrit $\beta_{11} = \frac{\{\text{Cu}(\text{OH})^+\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{Cu}^{2+}\}}$

Nous l'avons trouvée numériquement égale à $1,5 \cdot 10^{-7}$.

La constante β_{22} relative à l'équilibre :



$$\beta_{22} = \frac{\{\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}\}\{\text{H}^+\}^2}{\{\text{Cu}^{2+}\}^2}$$

est numériquement égale à $2,5 \cdot 10^{-11}$.

Les valeurs faibles de ces constantes prouvent bien que les espèces hydroxylées étaient négligeables dans le cas envisagé avec des rapports D.M.V.A./ Cu^{2+} laissant prédominer l'acide.

$$\{\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}\} = \{\text{Cu}(\text{OH})^+\}^2 \frac{\beta_{22}}{\beta_{11}^2}$$

$$\{\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}\} = 1100 \{\text{Cu}(\text{OH})^+\}^2$$

L'espèce $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ prédomine quand la concentration de $\text{Cu}(\text{OH})^+$ est supérieure à $9 \cdot 10^{-4}$ M/l.

Une étude spectrophotométrique a été menée parallèlement à l'étude potentiométrique. Vu les résultats acquis avec la méthode potentiométrique, nous avons utilisé pour la détermination des constantes de complexation la mesure de la densité optique de solutions contenant un mélange d'acide 1-3 diméthylviolurique et de nitrate cuivrique dans un rapport tel que nous soyons en présence d'un seul complexe CuA^+ mais nous nous sommes aperçus que si le deuxième complexe CuA_2 pouvait être négligé en concentration, il ne l'était plus quant à sa participation à la densité optique. En effet, le coefficient d'absorption molaire ϵ_{CuA_2} du complexe CuA_2 possède une valeur 4 fois plus grande que celui ϵ_{CuA} du complexe CuA^+ , ces 2 complexes absorbant à la même longueur d'onde $\lambda = 415 \text{ nm}$.

D'autre part, les tampons utilisés (acétate en particulier) complexent aussi l'ion cuivrique et interfèrent même avec l'acide. Ces différentes constantes préliminaires ont été déterminées. L'étude pour définir les constantes de complexation est en cours.

II - COMPLEXES DE L'ION Ni²⁺ et Co²⁺

Une étude conductimétrique ne permet pas de déceler des cassures nettes mais une augmentation lente de la conductance, lorsqu'une solution de nitrate de nickel ou cobalt est versée sur une solution d'acide 1-3 diméthylviolurique et vice versa.

- Méthode potentiométrique :

Nous avons neutralisé différents mélanges contenant une concentration constante ($5 \cdot 10^{-4}$ M/l) en Co²⁺ ou en Ni²⁺ et des quantités croissantes de D.M.V.A. de façon à faire varier le rapport de 2 à 10.

Nous constatons que pour un rapport donné D.M.V.A./Cu²⁺=10 et une concentration initiale en D.M.V.A. identique dans les 3 cas ($5 \cdot 10^{-3}$ M), l'abaissement de pH est d'autant plus élevé que nous passons du Co²⁺ (pH = 3,392) au nickel Ni²⁺ (pH = 3,222), et du nickel Ni²⁺ (pH = 3,222) au cuivre Cu²⁺ (pH = 3,140).

Cet abaissement est une mesure de la stabilité des complexes, qui croît dans le sens Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺.

Pour le cobalt, les mesures de pH doivent être effectuées rapidement à cause du manque de stabilité du pH vers pH = 5, dû à l'oxydation du Co²⁺ en Co³⁺, qui est complexé très facilement et de façon plus stable par le D.M.V.A.

En utilisant les mêmes relations que pour le cuivre, nous portons $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a}$ en fonction de $\left(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}\right)a$

Les figures 26 et 27 représentent la fonction pour les ions Ni²⁺ et Co²⁺.

Pour le cobalt, la droite passe par l'origine : le complexe Co (C₆O₄N₃H₆)⁺ n'existe pas ou présente une constante très faible.

Les valeurs obtenues à force ionique $I = 0,5$ sont respectivement pour le Co^{2+} et Ni^{2+} :

Co^{2+}	(β_1 # 0
	(β_2 # $3,3 \cdot 10^5$
Ni^{2+}	(β_1 # $5 \cdot 10^3$
	(β_2 # $1,34 \cdot 10^7$
	(K # $2,68 \cdot 10^3$

Le complexe Me A^+ est plus stable que le second sauf pour le cobalt ($\text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)

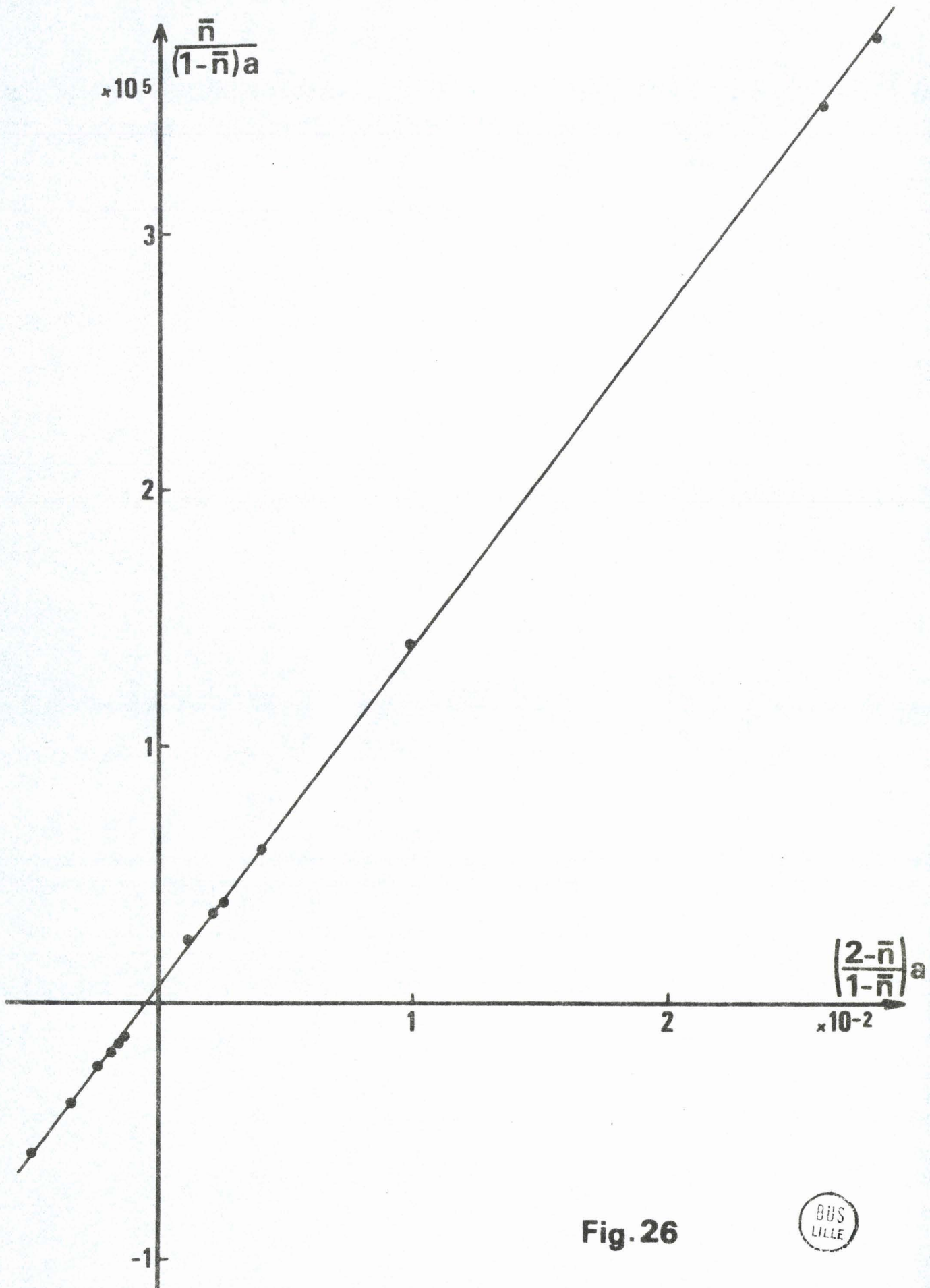


Fig. 26



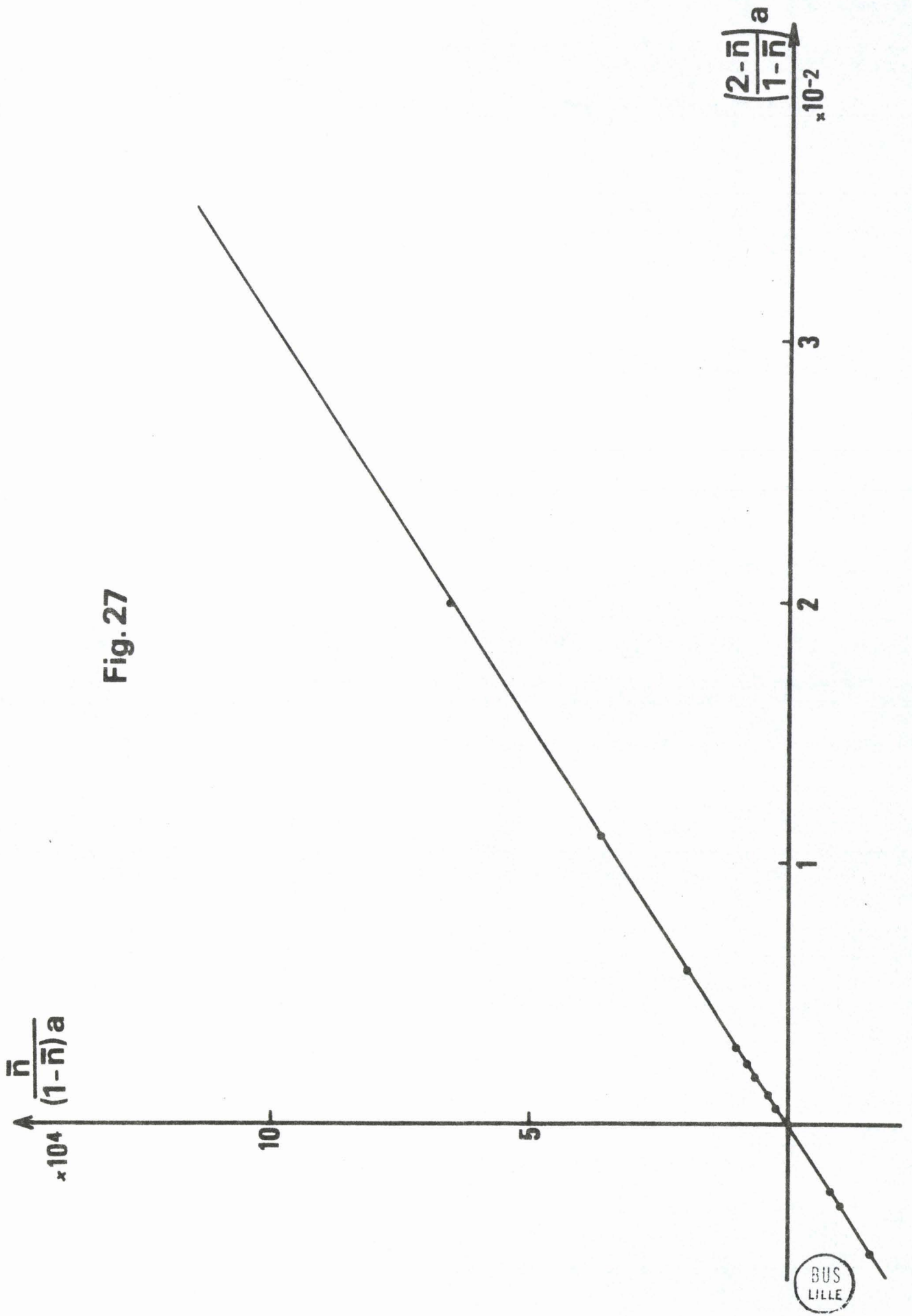


Fig. 27

III - COMPLEXE DE L'ION Zn²⁺

De la même manière que pour les ions Co²⁺, Ni²⁺ et Cu²⁺, le zinc Zn²⁺ forme un complexe avec le D.M.V.A. de constante de stabilité très faible.

En effet, nous avons neutralisé des mélanges de nitrate de zinc et de D.M.V.A. en gardant constante la concentration du D.M.V.A. : 5.10⁻³ M et en faisant varier celle du zinc dans des rapports D.M.V.A./Zn = 3,2 ; 8 ; ∞ .

Le pH des solutions de départ, avant la neutralisation des mélanges, est respectivement : 3,381 - 3,402 - 3,415 pour des rapports D.M.V.A./Zn = 3,2 - 8 - ∞ .

La figure 28 représente la fonction :

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a} = f \frac{(2-\bar{n})a}{1-\bar{n}}$$

En utilisant les mêmes relations que pour le cuivre :

$$\bar{n} = \frac{\{A\}_T - \{A^-\} \left(1 + \frac{\{H^+\}^*}{k_M} \right)}{\{Zn\}_T}$$

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

Nous remarquons que la droite obtenue à la figure 28 est parallèle à l'axe des abscisses.

Il ne se forme vraisemblablement que le complexe Zn (C₆N₃O₄H₆)⁺ de faible constante β₁ = 211.

Zn (C₆N₃O₄H₆)₂ n'est pas décelable.

IV - COMPLEXE DU FER Fe^{2+}

Le seul travail de complexation réalisé avec le D.M.V.A. a été l'oeuvre de LEERMAKERS et HOFFMAN (29).

Ils appliquèrent la méthode d'EDMONDS et BIRNBAUM à 2 cations Cu^{2+} et Fe^{2+} . Leurs résultats avec le cuivre Cu^{2+} ne correspondent pas à la réalité : ils n'observent qu'un complexe et tamponnent avec de l'acétate 4.10^{-2} M qui fixe aussi leur force ionique, sans se préoccuper du complexe Cuivre-acétate, ni de l'interférence de l'acétate avec le D.M.V.A.

Avec l'ion ferreux, ils déterminent la constante $k = (7 \pm 4).10^{-11}$ pour le complexe 3-1.

Par conductimétrie, nous avons pu observer la cassure de la courbe de conductimétrie en ajoutant du D.M.V.A. sur une solution de sel ferreux pour le rapport D.M.V.A./Fe = 3. Nous avons aussi noté la coloration bleu foncé du complexe $Fe(C_6H_3O_4H_6)_3^-$ formé, d'autant plus prononcée que le milieu est plus basique.

- Méthode potentiométrique

Nous avons neutralisé des mélanges contenant du sulfate ferreux et de l'acide diméthyl violurique dans des proportions variables D.M.V.A./Fe = 2, 5, 10, ∞ , en gardant constante la concentration de l'acide : 5.10^{-3} M. La force ionique, comme dans toutes les autres complexations réalisées, a été maintenue par du nitrate de sodium à une valeur constante : 0,5.

L'utilisation des conservations de masse pour les espèces Fe, SO_4 , A, et de la neutralité électrique permet l'obtention de la constante :

$\times 10^2$
 $\bar{\sigma} \sqrt{(1-\bar{n})} a$

Fig. 28



$\left(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}\right) a$
 $\times 10^{-3}$

BUS
LILLE

Conservation de masse :

$$\{\text{Fe}^{2+}\}_T = \{\text{Fe}^{2+}\} + \{\text{FeA}_3^-\}$$

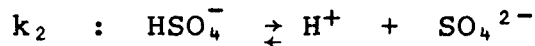
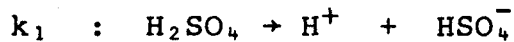
$$\{\text{SO}_4\}_T = \{\text{Fe}^{2+}\}_T = \{\text{HSO}_4^-\} + \{\text{SO}_4^{2-}\}$$

$$\{\text{A}\}_T = \{\text{A}^-\} + \{\text{HA}\} + 3\{\text{FeA}_3^-\}$$

Neutralité électrique :

$$\{\text{H}^+\} + 2\{\text{Fe}^{2+}\} + \{\text{Na}^+\} = \{\text{A}^-\} + \{\text{OH}^-\} + \{\text{HSO}_4^-\} + 2\{\text{SO}_4^{2-}\} + \{\text{FeA}_3^-\}$$

Les différentes espèces de l'acide sulfurique sont liées entre elles par les constantes :



$$k_1 = \frac{\{\text{H}^+\}\{\text{HSO}_4^-\}}{\{\text{H}_2\text{SO}_4\}}$$

k_1 tend vers l'infini, la première acidité est forte.

$$k_2 = \frac{\{\text{H}^+\}\{\text{SO}_4^{2-}\}}{\{\text{HSO}_4^-\}} = 3,98 \cdot 10^{-2}$$

$$\{\text{HA}\} = \{\text{A}\}_T - \{\text{A}^-\} - 3\{\text{FeA}_3^-\}$$

Nous tirons $\{\text{A}^-\}$ de la neutralité électrique et $\{\text{FeA}_3^-\}$ de la concentration de masse de l'espèce Fe ; nous en déduisons alors :

$$\{\text{HA}\} = \{\text{A}\}_T - \{\text{Na}^+\} - \{\text{H}^+\} - \{\text{HSO}_4^-\}$$

$$\text{Or} \quad \{\text{SO}_4^{2-}\} = k_2 \frac{\{\text{HSO}_4^-\}}{\{\text{H}^+\}} = \{\text{Fe}\}_T - \{\text{HSO}_4^-\}$$

ce qui permet d'en tirer HSO_4^-

$$\{\text{HSO}_4^-\} = \frac{\{\text{Fe}\}_T}{\frac{k_2}{\{\text{H}^+\}} + 1}$$

et de substituer sa valeur dans la relation fournissant :

$$\{\text{HA}\} = \{\text{A}\}_T - \{\text{Na}^+\} - \{\text{H}^+\} - \{\text{Fe}\}_T \frac{\{\text{H}^+\}}{k_2 + \{\text{H}^+\}}$$

La fonction de formation de BJERRUM \bar{n} est ainsi définie :

$$\bar{n} = \frac{\{\text{A}\}_T - \{\text{A}^-\} - \{\text{HA}\}}{\{\text{Fe}\}_T} = \frac{3 \{\text{FeA}_3^-\}}{\{\text{Fe}^{2+}\} + \{\text{FeA}_3^-\}}$$

En adoptant pour la constante K l'expression

$$K = \frac{\{\text{FeA}_3^-\}}{\{\text{Fe}^{2+}\} \{\text{A}^-\}^3}$$

résultant de l'équilibre $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{A}^- \rightleftharpoons \text{FeA}_3^-$

\bar{n} s'exprime alors comme fonction de K et $\{\text{A}^-\}$

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

soit en passant par le logarithme :

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

La figure 29 représente la fonction :

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

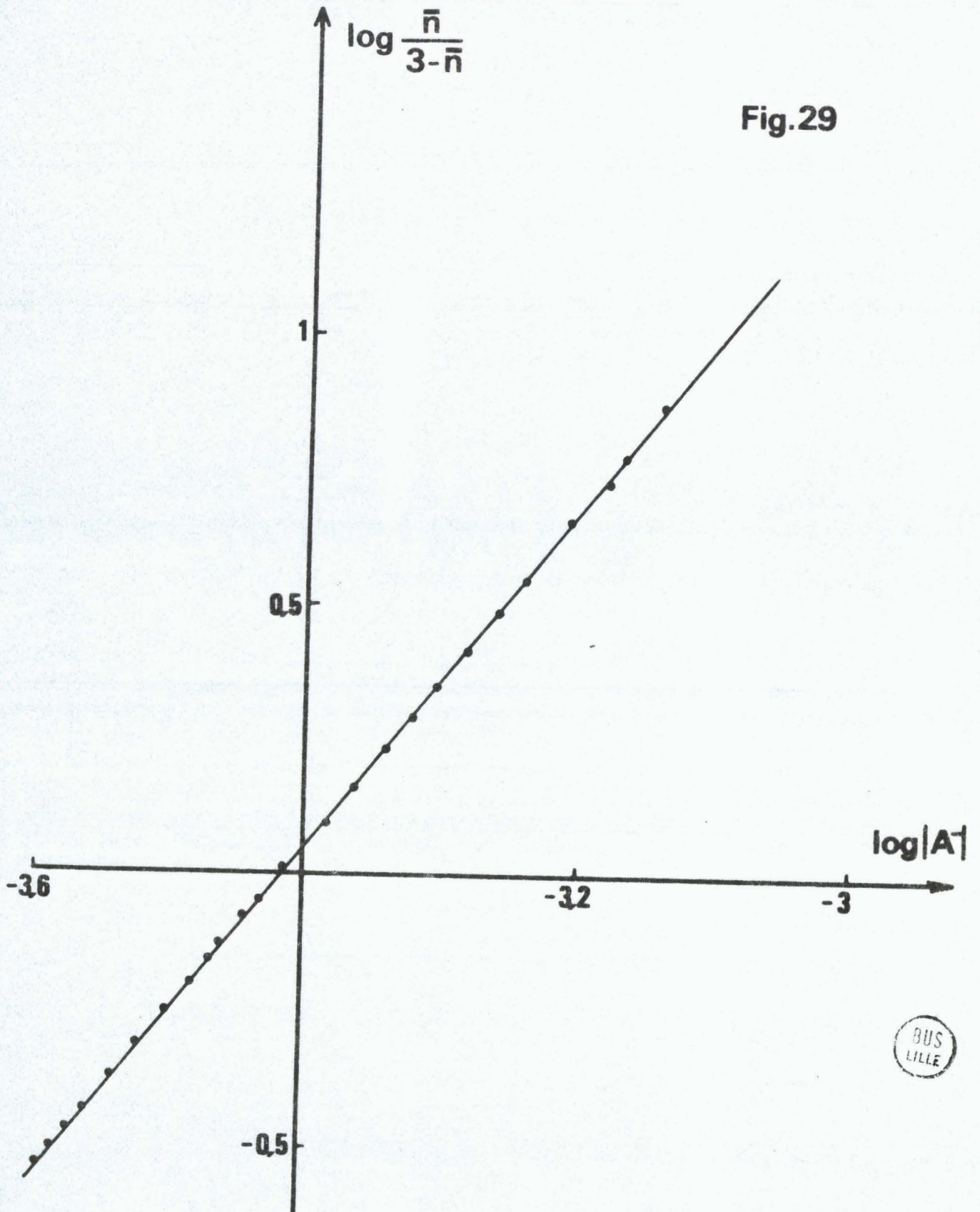
La droite obtenue de pente 3 coupe l'axe des abscisses à la valeur $\frac{1}{3} \log K$

$$K = 1,77 \cdot 10^{10}$$

$$pK = - 10,25$$

Le complexe hydroxyle $Fe(OH)^{2+}$ n'a pas été omis mais tout simplement négligé vis à vis de la concentration en $\{Fe^{2+}\}$ libre.

Fig.29



BUS
LILLE

RESUME - CONCLUSIONS

L'acide 1-3 diméthylviolurique, dérivé isonitrosé de l'acide 1-3 diméthylbarbiturique est obtenu par dégradation de la caféine selon la méthode de BILTZ de préférence à la synthèse malonique (avec l'anhydride acétique pouvant favoriser la production d'un peu de dérivé 5-acétylbarbiturique).

Il est considéré comme un monoacide faible, de force voisine à celle de l'acide acétique, dont nous avons déterminé, par potentiométrie, la constante de dissociation mixte dans le même milieu (nitrate de sodium comme sel de fond) et à la même force ionique $I = 0,5$ que celle envisagée lors de l'étude potentiométrique du D.M.V.A.

Ainsi nous avons obtenu le pK mixte de l'acide acétique égal à 4,507, alors que celui du D.M.V.A. est égal à 4,572 avec la même technique opératoire.

Il est plus faible que son homologue non substitué, l'acide violurique de pK mixte = 4,24.

La constante d'acidité thermodynamique, dont le pK est trouvé numériquement égal à 4,822 nous est fournie avec le plus de précision possible par la méthode conductimétrique, à condition d'opérer avec des précautions draconiennes. Ce n'est rien d'autre que l'application directe de la loi d'action de masses de GULDBERG et WAAGE, liée à l'équilibre entre les molécules non dissociées et les ions produits par l'ionisation, qui oblige à faire intervenir le degré d'ionisation introduit par la loi de dilution d'OSTWALD, comme nous l'avons appliquée pour la conductimétrie. Mais nous n'avons pas le droit d'utiliser cette formule pour les très grandes dilutions sans tenir compte du phénomène perturbateur qu'est l'ionisation de l'eau, qui, aux dilutions ordinaires telles qu'elles ont été faites durant cette étude est négligeable.

Les résultats trouvés par la méthode potentiométrique appliquée dans des milieux à faible force ionique concordent avec ceux de la méthode conductimétrique.

Le résultat des mesures dans l'étude spectrophotométrique n'est pas en parfait accord avec les deux autres méthodes de mesures par conductimétrie et par pHmétrie.

Nous avons remarqué la présence de maxima d'absorption dans le domaine U.V. à 222 nm et 314 nm pour l'espèce basique $C_6N_3O_4H_6^-$, à 253 nm pour l'espèce acide $C_6N_3O_4H_7$ et dans le visible à 540 nm pour l'espèce basique $C_6N_3O_4H_6^-$. Une interférence acétate-D.M.V.A. en cours d'étude est possible.

L'acide 1-3 diméthylviolurique présente des propriétés complexantes si nettement marquées qu'elles peuvent faire l'objet de caractérisation d'un bon nombre de cations métalliques et aussi de dosage de ces ions. Les ions divalents Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} qui se traduisent par un abaissement de pH important contribuent donc à faire modifier la force ionique, par leurs charges également, ce qui nous oblige à élever la force ionique à un point tel que les formules applicables dans un domaine de dilution limité ne le sont plus et nous devons avoir recours à des remèdes empiriques pour relier le pH à la concentration de l'ion H^+ de cette solution. Les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} se complexent avec le D.M.V.A. dans des rapports D.M.V.A./métal égaux à 1 et 2 et le cobalt Co^{2+} ainsi que le zinc Zn^{2+} sont très faiblement complexés et ne donnent qu'un seul complexe de rapports différents CoA_2 et ZnA^+ .

Les ions ferreux ne donnent qu'un seul complexe FeA_3^- assez stable et dont la valeur de la constante correspond avec celle de LEERMAKERS.

Le tableau suivant résume les espèces complexes obtenues ainsi que les constantes de stabilité correspondantes à force ionique 0,5, milieu nitrate de sodium, dans lequel la constante mixte d'acidité a été déterminée à 25°C et trouvée numériquement égale à 4,572 en pK_M , puisque nécessaire quant à l'obtention de la constante de complexation sous 3 formes :

1/1 : $M_{II} (C_6N_3O_4H_6)^+$ chargé positivement

2/1 : $M_{II} (C_6N_3O_4H_6)_2$ neutre

3/1 : $M_{II} (C_6H_3O_4H_6)_3^-$ chargé négativement

$$\beta_N^{-1} = \frac{\{M\}\{A\}^N}{\{MA_N\}}$$

Cations métalliques	Complexes 1/1 β_1	Complexes 2/1 β_2	Complexes 3/1 β_3
Cu^{2+}	$5 \cdot 10^4$	$91 \cdot 10^6$	
Ni^{2+}	$5 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^6$	
Co^{2+}	0	$3,28 \cdot 10^5$	
Zn^{2+}	211		
Fe^{2+}			$1,77 \cdot 10^{10}$

Vu la coordinence des ions, l'acide 1-3 diméthylviolurique est considéré comme un bidentate dont la force de complexation suit la classification d'IRVING-WILLIAMS, c'est-à-dire dans l'ordre $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$.

De plus, comparé à l'acide violurique tant pour les constantes d'acidité que pour les constantes de stabilité, nous avons observé une augmentation de la basicité du D.M.V.A. et par là-même, une augmentation de stabilité des complexes formés.

Des études, entreprises dès à présent, sur le composé intermédiaire (acide monométhylviolurique) permettront d'établir l'influence de la substitution sur l'acidité et les propriétés complexantes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. HANTZSCH, B. ISSAIAS, BERICHTE-42, p. 1000, (1909)
A. HANTZSCH, BERICHTE-48, p. 785, (1915)
- 2 - D.R. WILLIAMS, "IN THE METAL OF LIFE", Van Nostrand-Reinhold, London, (1971)
- 3 - E. GRIMAUX, Compt. rend. 88, p. 85, (1879)
- 4 - STAUDINGER-BEREZA, BERICHTE-41, p. 4463, (1908)
- 5 - AUGER, BERICHTE-30, p. 1022, (1897)
- 6 - MULDER, BERICHTE-12, p. 467, (1879)
- 7 - WHITELEY, Journal of Chem. Soc., p. 1338, (1907)
- 8 - SEMBRITZKY BERICHTE-30, p. 1815, (1897)
- 9 - H. BILTZ, T. HAMBURGER, BERICHTE-49, p. 652, (1916)
- 10a- A. MICHAEL, Journal für praktische Chemie-35, p. 456, (1887)
- 10b- A. MICHAEL, J. TAFEL, BERICHTE-37, p. 3658, (1904)
- 11 - H. BILTZ, H. WITTEK, BERICHTE-34, p. 1035, (1901)
- 12 - DAVIS, BLANCHARD, Journal of Am. Chem. Soc. 51, p. 1791, (1929)
- 13 - E. FISCHER-ACH, BERICHTE-28, p. 3142, (1895)
- 14 - H. BILTZ, BERICHTE-45, p. 3647, (1912)
- 15 - TAYLOR, Univ. Microfilms L.C. Card N° Mic 60, 4302
- 16 - E. FISCHER, LIEBIG'S ANNALEN-215, p. 258, (1882)
- 17 - TECHOW, BERICHTE-27, p. 3084, (1894)
- 18 - R.M. FUOSS, CH.A. KRAUS, Journal of Am. Chem. Soc., vol. 55, tome 1, p. 476, (1933)
- 19 - D.J.G. IVES, Journal of Chem. Soc., p. 731, (1933)
- 20 - D.J.G. IVES, Journal of Chem. Soc., p. 511, (1943)

- 21 - R.M. FUOSS, Journal of Am. Chem. Soc., vol. 57, tome 1, p. 488, (1935)
- 22 - R.M. FUOSS, T. SHEDLOVSKY, Journal of Am. Chem. Soc., vol. 71, tome 1, p. 1496, (1949)
- 23 - HARRY, M. DAGGETT, Journal of Am. Chem. Soc., vol. 73, tome 4, p. 4977, (1951)
- 24 - T. SHEDLOVSKY, Journal of Am. Chem. Soc., vol. 54, p. 1405, (1932)
- 25 - H.E. WIRTH, Journal of Physical Chem., vol. 65, tome 2, p. 1441, (1961)
- 26 - SHELOVSKY-KAY, Journal of Physical Chem., vol. 60 p. 151, (1956)
- 27 - BELCHER, Journal of Am. Chem. Soc., p. 2744, (1938)
- 28 - Murray TAYLOR, Rex ROBINSON, TALANTA, vol. 8, p. 518-520, (1961)
- 29 - P.A. LEERMAKERS, W.A. HOFFMAN, Journal of Am. Chem. Soc., vol. 80, p. 5664, (1958)

