

50376
1975
94

50376
1975
94

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur 3ème cycle

Mention Chimie Structurale

par

Brigitte THUMEREL

Maître ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ACIDES ARSONIQUES

ACIDITES ET PROPRIETES COMPLEXANTES



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

MM. M. LUCQUIN Président

B. VANDORPE 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. FOURET 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. DEPREZ 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
Mlle 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. SEGUIER 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
Mlle 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
Mme 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
Mlle KOSMANN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle 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
Mme 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
Mlle 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 Jacques NICOLE

Professeur à l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE LILLE

A MES PARENTS

A MON MARI

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Analytique de l'E.N.S.C.L. sous la direction de Monsieur le Professeur J. NICOLE.

Nous lui sommes infiniment reconnaissant de nous avoir accueilli dans son laboratoire et de nous avoir aidé de ses conseils et de ses encouragements. Sa patiente et bienveillante direction nous ont permis la réalisation de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre immense gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur LUCQUIN nous a fait l'honneur de présider notre Jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur VANDORPE d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de notre Jury. Nous lui présentons toute notre gratitude.

Madame COLLESSON, Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence, qu'ils en soient remerciés.

Les composés organiques de l'arsenic sont très nombreux et, parmi ceux-ci, les acides arsoniques, de formule générale $RAsO_3H_2$, ont fait l'objet de nombreuses études, plus particulièrement dans le domaine de la chimie de coordination des ions tétravalents. Cet intérêt est dû à l'analogie existant entre ces acides et leurs homologues carboxyliques et phosphoniques, surtout lorsqu'ils présentent un groupement "amino". En effet, les amino-acides, dans un sens très général, se trouvent chez les êtres vivants et participent, par l'intermédiaire de complexes, à toutes réactions biochimiques.

Moins nombreux à l'heure actuelle que les homologues carboxyliques ou phosphoniques, les acides arsoniques présentent un intérêt pharmacologique indéniable et il nous faut citer à ce sujet, entre autres, le méthylarsonate de sodium plus connu sous le nom d'arrhénal.

L'étude que nous avons entreprise sur l'acide arsono-acétique constitue une suite logique de celle de l'acide méthylarsonique $CH_3AsO_3H_2$ (1 - 2) dans lequel un hydrogène du groupement méthyle a été remplacé par le groupement carboxylique-COOH. Aucune étude physico-chimique de ce composé n'ayant été faite, nous avons porté nos recherches

- d'une part sur la détermination précise des constantes d'acidité à diverses forces ioniques.

- d'autre part sur l'interaction entre cet acide ou ses sels disodiques et les cations métalliques divalents et trivalents.

Les réactions sont suivies par potentiométrie, conductimétrie et spectrophotométrie UV et visible.

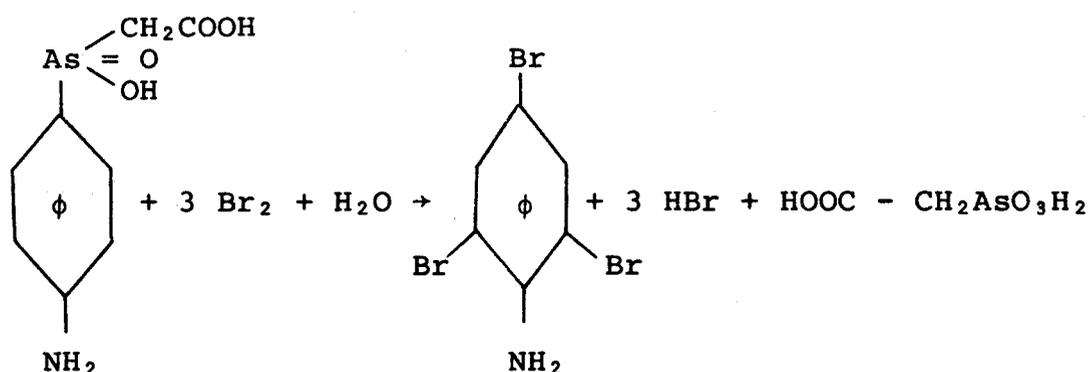
Ce mémoire comprend 6 parties.

- I - Préparations de l'acide arsonoacétique.
- II - Techniques expérimentales et méthodes analytiques.
- III - Etude de l'acide arsonoacétique, détermination des constantes d'acidité.
- IV - Interaction des ions Cr^{3+} et des acides arsoniques $\text{R} - \text{AsO}_3\text{H}_2$
- V - Interaction des ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} et de l'acide arsonoacétique.
- VI - Résumé et conclusions.

CHAPITRE I

PREPARATIONS DE L'ACIDE ARSONOACETIQUE

L'acide arsonoacétique a été préparé pour la première fois par EHRLICH et BERTHEIM (3) en 1910, par traitement de l'acide para-aminophényl-arsinoacétique par l'eau de brome.



La tribromoaniline, peu soluble, est éliminée et la solution résultante portée à ébullition après addition du chlorure de magnésium en milieu ammoniacal conduit à l'arsonoacétate de magnésium.

PALMER (4) a obtenu plus simplement l'acide arsonoacétique par action du chloracétate de sodium sur l'arsenite de sodium à température ambiante. La réaction est quantitative et exothermique.



Après réaction, la solution est additionnée de chlorure de baryum. L'arsonoacétate de baryum précipite alors rapidement sous forme d'une poudre blanche finement divisée.

Le sel de sodium est obtenu par réaction du sulfate anhydre de sodium sur le sel de baryum à 100°C pendant une heure.

L'acide arsonoacétique est facilement obtenu à partir du sel de baryum par action de l'acide sulfurique. Il cristallise, fond à 152°, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool mais pratiquement insoluble dans le benzène, l'acétone, le chloroforme et l'acétate d'éthyle.

RAMBERG et OHMAN (5) ont préparé l'acide arsonoacétique à partir du sel de plomb, lui même préparé en ajoutant à l'acide monochloracétique de l'arsenate de sodium et du carbonate de sodium. Après réaction, la solution est filtrée et additionnée d'acide acétique et d'acétate de plomb. Le sel de plomb précipite facilement.

L'acide arsonoacétique se forme par addition d'acide sulfurique en léger excès, à l'arsonoacétate de plomb. L'acide obtenu après recristallisation est très pur.

Par chauffage, il fond mais se décompose en CO₂ et acide méthylarsonique.

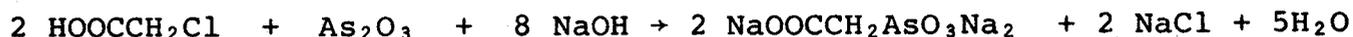
RAMBERG et OHMAN (5) ont préparé les sels mono et disodique. Le sel secondaire de baryum et l'arsonoacétate triar-gentique.

BACKER et MULDER (6) ont étudié les propriétés caractéristiques des acides α arsonocarboxyliques.

Les acides α arsonocarboxyliques sont des composés cristallisés très solubles dans l'eau. L'acide arsonoacétique est moins soluble que ses homologues supérieurs.

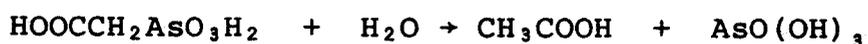
Les points de fusion de ces acides présentent un minimum pour l'acide O.arsonoénanthylique. Les trois constantes de dissociation ont été déterminées par titrage potentiométrique avec une électrode à quinhydrone.

A.R. MARQUEZ (7) a préparé cet acide de façon analogue mais a travaillé en milieu fortement basique. Il obtient un rendement de 99,9 %.



L'acide obtenu cristallise. Les cristaux sont blancs translucides, hexagonaux et fondent entre 148 et 152°C. Ils sont solubles dans l'eau et les solutions alcalines, insolubles dans l'alcool absolu, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique, le chloroforme et le benzène.

Cet acide se décompose à température élevée :



A.R. MARQUEZ a préparé les sels de baryum de sodium et d'ammonium de cet acide.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

METHODES ANALYTIQUES

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Toutes les solutions utilisées sont préparées avec de l'eau distillée, déionisée sur colonnes de résines anionique et cationique, puis bouillie pour éliminer le gaz carbonique et refroidie sous courant d'azote décarbonaté et sec.

La conductivité de l'eau ainsi obtenue est comprise entre 1 et $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Les réactions se font dans un vase de titrage en verre pyrex à double paroi, thermostaté par une circulation d'eau provenant d'un bain régulé électroniquement. La température choisie est $25^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$. Le couvercle du vase est pourvu de cinq ouvertures rodées permettant l'introduction d'un thermomètre, de burettes et d'électrodes.

Les mesures de pH s'effectuent, selon la précision demandée avec un pHmètre ISIS 4000 (précision 0,005) ou avec un pHmètre RADIOMETER PHM 52 (précision 0,001).

L'étalonnage des pHmètres se fait à l'aide des tampons phtalate acide de potassium (pH = 4,008) et borax (pH = 9,180).

Le spectrophotomètre JOUAN DF 170 permet d'effectuer des mesures spectrophotométriques dans le domaine UV et visible avec une précision de 0,1 % en densité optique.

Un conductimètre de précision WBR permet de mesurer les résistances. Il est constitué par un pont de Wheastone dans lequel le fil du pont est enroulé sur un tambour et réglé à l'aide d'un curseur rotatif. Un générateur 1000 Hz délivre une tension de 4 volts pour l'alimentation du pont de mesure. Un amplificateur logarithmique sert à indiquer l'équilibre du zéro du pont de mesure alternatif.

Le domaine de mesure s'étend de 1 à $10^6 \Omega$ avec une précision de 0,2 %.

II - METHODES ANALYTIQUES

Sels alcalins de l'Acide Arsonoacétique

Les sels alcalins sont dosés par échange d'ions sur résine cationique (Amberlite IR 120 H). Les ions Na^+ sont échangés contre des ions H^+ . L'acide arsonoacétique obtenu est dosé par pHmétrie.

Dosage de l'Arsenic

La présence d'arsenic sous forme de composé organique nécessite la minéralisation avant le dosage. La méthode de NEWBERRY et BALLARD (8) consiste en une destruction du composé organique à chaud par le persulfate d'ammonium.

La solution refroidie est additionnée d'acide oxalique et traitée par un mélange d'acide sulfurique et d'iodure de potassium qui provoque la formation d'iode éliminé par ébullition prolongée.

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

Dosage des cations métalliques

Les solutions de sels de chrome Cr^{3+} sont dosées après oxydation à chaud par l'eau oxygénée en milieu sodique (NaOH N). L'alun ferrique ajouté en fin de réaction permet d'accélérer la destruction de l'eau oxygénée excédentaire.

Les ions $\text{CrO}_4^{=}$ obtenus sont alors dosés par le sel de Mohr en milieu acide (acide sulfurique et acide phosphorique). La diphénylamine sulfonate de baryum servant d'indicateur passe du violet à l'incolore.

Le dosage du cuivre, du nickel et du cobalt s'effectue par le sel disodique de l'EDTA en milieu tamponné et en présence d'indicateurs spécifiques.

Les solutions de sels cuivriques sont maintenues à $\text{pH} = 5$ à l'aide du tampon acide acétique-acétate d'ammonium. Le dosage s'effectue à ébullition, l'indicateur utilisé : le pyridyl-azo-naphtol, vire du rose au jaune.

Le dosage du nickel s'effectue en milieu basique obtenu par addition d'une solution concentrée d'ammoniaque. La murexide servant d'indicateur coloré, la solution passe du jaune au violet par addition d'EDTA.

Le dosage des ions Co^{2+} se fait à l'ébullition, le pH étant fixé à 5,5 par addition d'acétate de sodium. L'orangé de xylénol est utilisé comme indicateur. Il vire du rose violacé au jaune.

CHAPITRE III

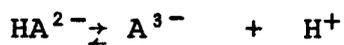
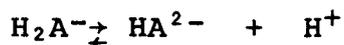
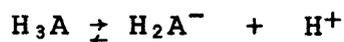
DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE

DE L'ACIDE ARSONOACETIQUE

Les premiers essais de neutralisation de cet acide, préparé par échange d'ions (Amberlite IR 120 H) à partir du sel disodique, montrent que les deux premières acidités sont très proches l'une de l'autre tandis que la troisième se trouve nettement séparée des précédentes et beaucoup plus faible.

A) PRINCIPE THEORIQUE

En symbolisant l'acide arsono-acétique par H_3A les équilibres successifs de dissociation en solution s'écrivent :



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

Conservation de masse :

- Pour l'acide

$$|H_3A| + |H_2A^-| + |HA^{2-}| + |A^{3-}| = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

- Pour la soude

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

Neutralité électrique :

$$|\text{Na}^+| + |\text{H}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{H}_2\text{A}^-| + 2 |\text{HA}^{2-}| + 3 |\text{A}^{3-}|$$

Les constantes d'acidité peuvent s'exprimer de trois façons.

- en activités: ce sont alors les constantes thermodynamiques

$$k_{T_1} = \frac{\{\text{H}_2\text{A}^-\} \{\text{H}^+\}}{\{\text{H}_3\text{A}\}}$$

$$k_{T_2} = \frac{\{\text{HA}^{2-}\} \{\text{H}^+\}}{\{\text{H}_2\text{A}^-\}}$$

$$k_{T_3} = \frac{\{\text{A}^{3-}\} \{\text{H}^+\}}{\{\text{HA}^{2-}\}}$$

{ } représente l'activité des espèces considérées

- à la fois en activité pour H^+ (mesurée directement) et en concentrations pour les autres espèces : ce sont les constantes mixtes

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

$$k_{M_2} = \frac{|HA^{2-}| \{H^+\}}{|H_2A^-|}$$

$$k_{M_3} = \frac{|A^{3-}| \{H^+\}}{|HA^{2-}|}$$

{ } représente l'activité

|| représente les concentrations des espèces

- en concentrations pour toutes les espèces

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

$$k_{C_2} = \frac{|HA^{2-}| |H^+|}{|H_2A^-|}$$

$$k_{C_3} = \frac{|A^{3-}| |H^+|}{|HA^{2-}|}$$

Ces constantes, en activités, mixtes et en concentrations sont reliées entre elles par l'intermédiaire des coefficients d'activité. Ceci impose un milieu de force ionique donnée subissant peu de variations au cours du titrage, c'est-à-dire, soit par l'apparition d'espèces chargées (ions provenant de l'acide), soit par dilution.

La force ionique initiale, en milieu NaNO_3 , est donnée par la relation

$$I = \frac{1}{2} (|\text{Na}^+| + |\text{NO}_3^-|)$$

En tenant compte de la dilution et de l'apparition des espèces ioniques, cette valeur devient

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

Cette difficulté est tournée en utilisant des réactifs en solution de même force ionique initiale.

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

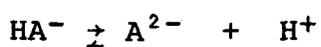
$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,5092\sqrt{I'}}{1 + \sqrt{I'}} - 0,2 I'$$

qui ne s'avère valable que dans un certain domaine de force ionique ($I < 0,5$). Il est plus facile en général de procéder à un étalonnage des électrodes de façon à obtenir la relation entre activités et concentrations.

Calcul des deux premières constantes d'acidité

Les deux premières acidités étant nettement distinctes de la troisième, l'acide arsonoacétique peut être considéré, jusqu'à deux équivalents de base, comme un diacide H_2A .

Les équilibres deviennent :



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

$$k_{M_2} = \frac{|A| \{H^+\}}{|HA^-|}$$

Les relations de concentration de masse et de neutralité électrique sont alors :

$$C_T = |H_2A| + |HA^-| + |A^{2-}| = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

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

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

En utilisant la fonction de formation de BJERRUM \bar{n} , c'est-à-dire le nombre moyen de H^+ fixés sur le radical A^- totalement dissocié, nous obtenons pour le polyacide H_nA

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^n n |H_nA|}{C_T}$$

et pour le diacide considéré

$$\bar{n} = \frac{2 |H_2A| + |HA^-|}{C_T}$$

qui s'exprime aussi à partir des fractions molaires α_i de chaque espèce

$$\bar{n} = 2 \alpha_2 + \alpha_1$$

A partir de la conservation de masse en H, nous pouvons écrire différemment cette fonction

$$C_H = 2 |H_2A| + |HA^-| + |H^+| + |Na^+| - |OH^-|$$

avec $C_H = 2 C_T$

$$\bar{n} = 2 - \frac{CV}{C_O V_O} + (|OH^-| - |H^+|) \frac{V_O + V}{C_O V_O}$$

Tous les termes de l'expression sont accessibles par expérience et \bar{n} est ainsi obtenu.

D'autre part, de par sa définition, nous avons

$$\bar{n} = \frac{2 |H^+|^2 + k_1}{|H^+|^2 + k_1 |H^+| + k_1 k_2}$$

En développant le polynôme et en réarrangeant les termes pour obtenir l'équation d'une droite, nous avons :

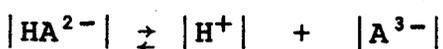
$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n} - 1) |H^+|} = \frac{1}{k_1 k_2} \frac{(2 - \bar{n}) |H^+|}{(\bar{n} - 1)} - \frac{1}{k_2}$$

La droite d'équation $Y = \frac{1}{k_1 k_2} X - \frac{1}{k_2}$

permet d'obtenir les valeurs de k_{M_1} et k_{M_2}

Calcul de la troisième constante d'acidité

Cette constante k_3 correspond à l'équilibre



$$pK_{M_3} = pH + \log \frac{|HA^{2-}|}{|A^{3-}|}$$

$$|Na^+| = |OH^-| + 2 |HA^{2-}| + 3 |A^{3-}| = \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$|A^{3-}| + |HA^{2-}| = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$|A^{3-}| = \frac{CV}{C_0 V_0} - |OH^-| - 2 \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$|HA^{2-}| = 3 \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} + |OH^-| - \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$pK_{M_3} = pH + \log \frac{3 \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} + |OH^-| - \frac{CV}{V_0 + V}}{\frac{CV}{V_0 + V} - |OH^-| - 2 \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}}$$

$$pK_{M_3} = pH + \log \frac{3 + |OH^-| \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{CV}{C_0 V_0}}{\frac{CV}{C_0 V_0} - |OH^-| \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - 2}$$

$$\text{posons } \bar{n} = \frac{CV}{C_0 V_0} - |OH^-| \frac{(V_0 + V)}{C_0 V_0}$$

$$pK_{M_3} = pH + \log \frac{3 - \bar{n}}{\bar{n} - 2}$$

Nous pouvons représenter graphiquement cette relation en portant le terme logarithmique en fonction de pH.

Résultats

Pour obtenir la valeur des constantes, nous avons d'abord établi la courbe pH en fonction du cologarithme de la concentration en acide nitrique ajouté pour un milieu donné (NaNO_3 0,1 0,2 et 0,5 M/l).

La courbe obtenue est divisée en plusieurs domaines qui se recouvrent et à l'intérieur desquels, à l'aide d'une méthode d'ajustement à une équation du second degré $A X^2 + BX + C$, nous pouvons obtenir avec précision la concentration des ions H^+ . Les coefficients A, B, C, différents selon la force ionique et les zones de pH considérées.

Pour I = 0,1

zone de pH 2,550 - 3,900

$$A = - 0,010892972$$

$$B = 1,05180535$$

$$C = - 0,10074280$$

Pour I = 0,2

zone de pH 2,500 - 3,290

$$A = - 0,0074071553$$

$$B = 1,03560011$$

$$C = - 0,07683942$$

zone de pH 3,165 - 3,925

$$A = - 0,07213727$$

$$B = 1,46975093$$

$$C = - 0,80293020$$

Pour I = 0,5

zone de pH 2,335 - 3,185

$$A = 0,0035886308$$

$$B = 0,96935768$$

$$C = 0,052664510$$

zone de pH 3,205 - 3,935

$$A = - 0,011056524$$

$$B = 1,03205882$$

$$C = 0,00204747$$

La courbe de la figure 1 représente la neutralisation d'une solution d'acide arsonoacétique par la soude. Elle montre la présence de deux sauts de pH respectivement pour deux équivalents et pour trois équivalents de soude.

Pour la zone 0 - 2 équivalents, nous avons représenté la fonction

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n} - 1) |H^+|} = \frac{1}{k_{M_1} k_{M_2}} \frac{(2 - \bar{n})}{(\bar{n} - 1)} |H^+| - \frac{1}{k_{M_2}}$$

La figure 2 nous montre l'allure de la droite obtenue pour une force ionique 0,5.

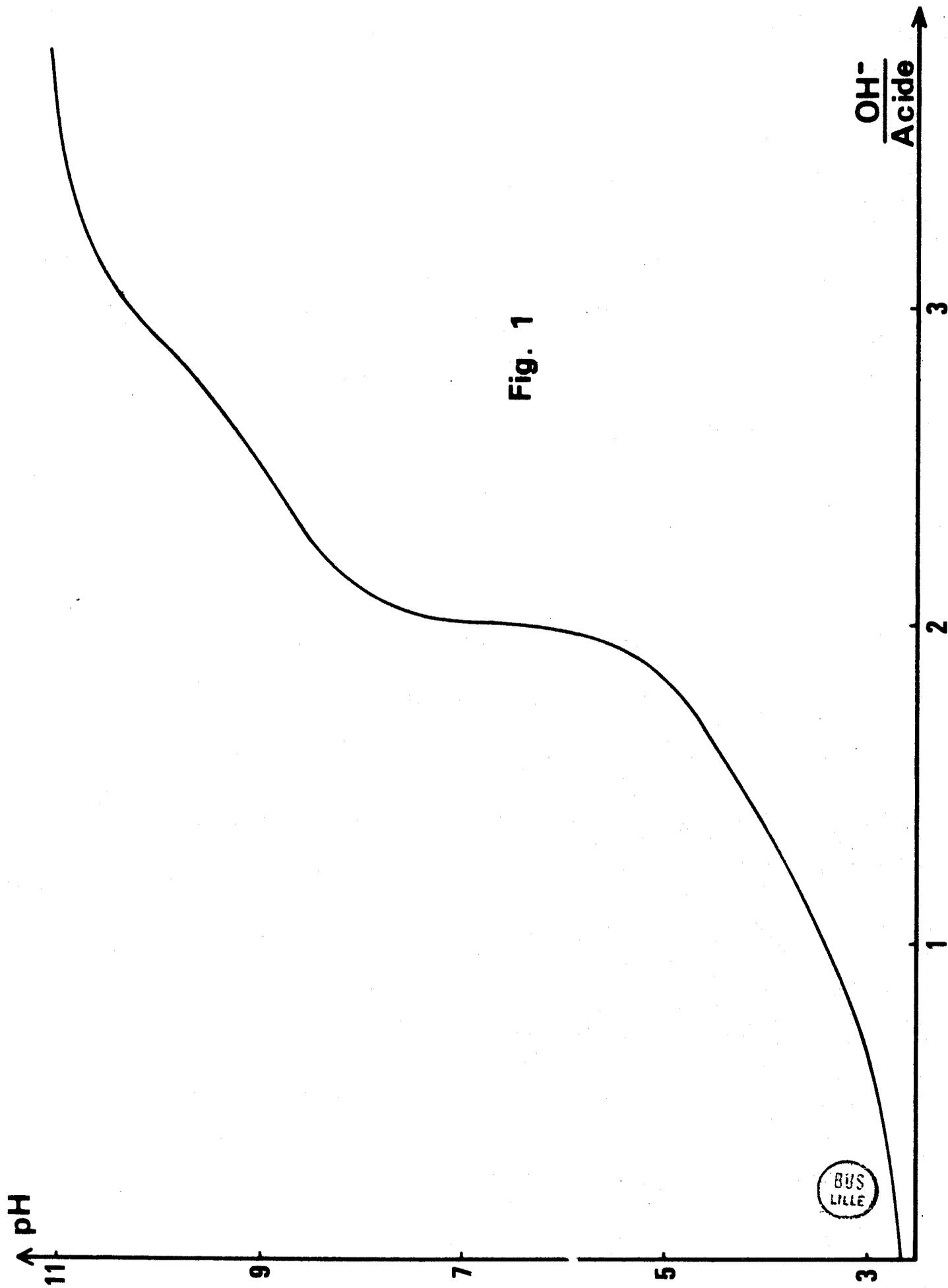


Fig. 1

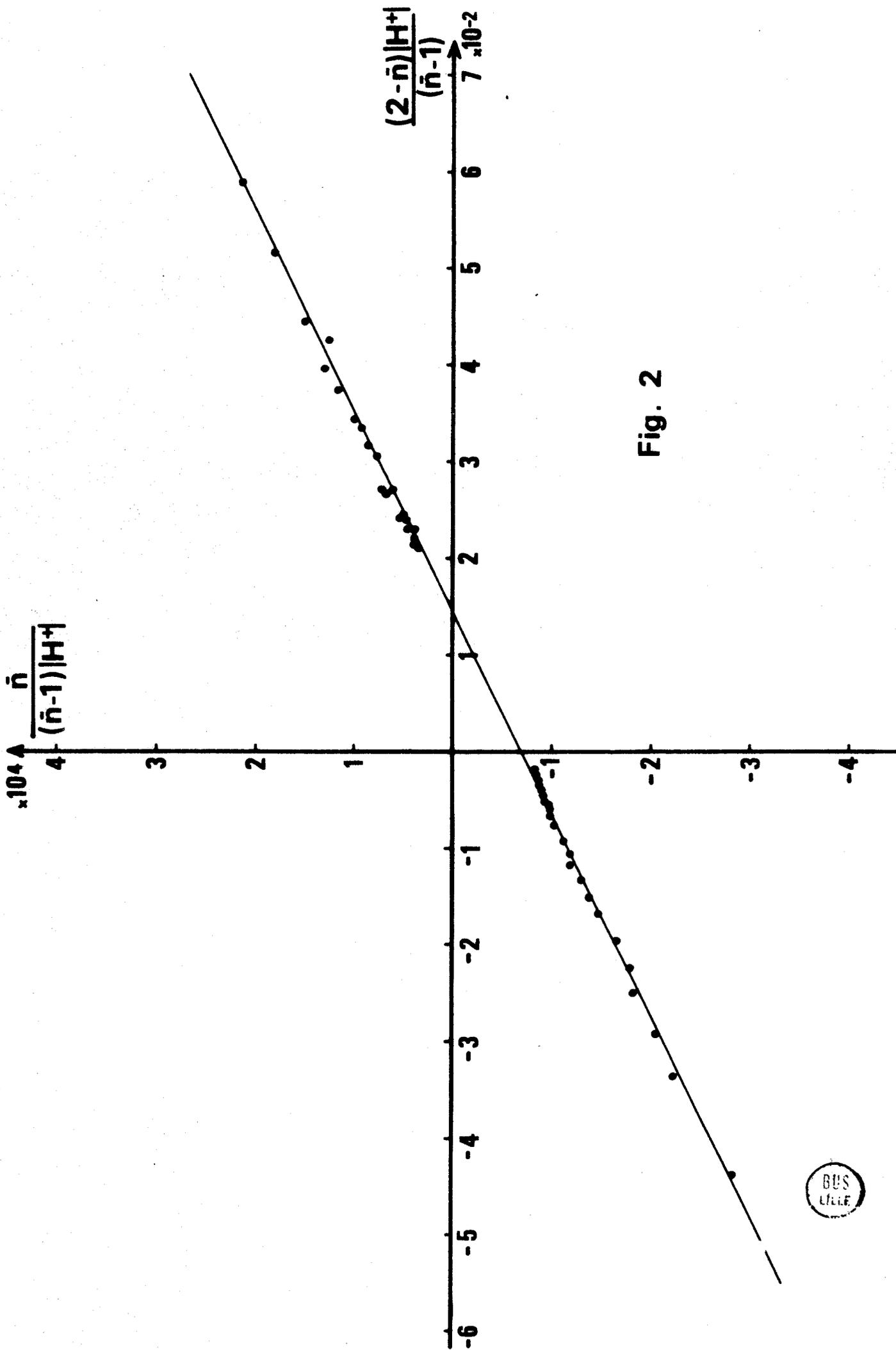


Fig. 2



De l'ordonnée à l'origine et de la pente, nous tirons k_{M_1} et k_{M_2} respectivement, valeurs que nous avons portées dans le tableau suivant.

TABLEAU I

Force ionique	k_{M_1}	pk_{M_1}	k_{M_2}	pk_{M_2}
0,1	$9,0910^{-3}$	2,041	10^{-4}	4
0,2	$1,06210^{-2}$	1,973	$1,1110^{-4}$	3,954
0,5	$1,39210^{-2}$	1,856	$1,49310^{-4}$	3,825

Pour trouver la valeur de la constante correspondant à la troisième acidité, nous avons représenté graphiquement :

$$\log \frac{3 - \bar{n}}{\bar{n} - 2} \text{ en fonction du pH (figure 3)}$$

L'ordonnée à l'origine donne la valeur de cette constante.

TABLEAU II

Force ionique	k_{M_3}	pK_{M_3}
0,1	$5,955 \cdot 10^{-10}$	9,225
0,2	$8,413 \cdot 10^{-10}$	9,075
0,5	$1,462 \cdot 10^{-9}$	8,835

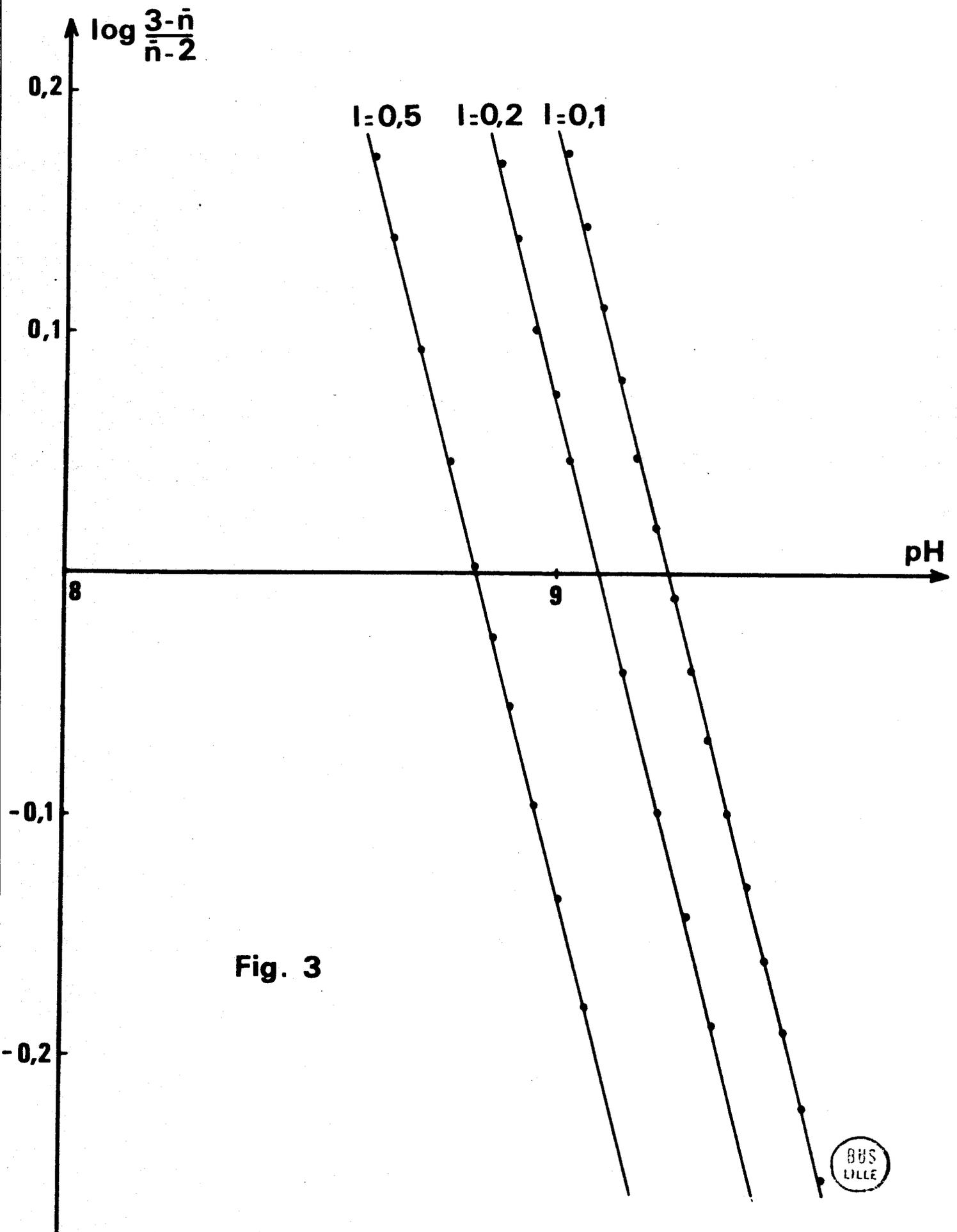


Fig. 3

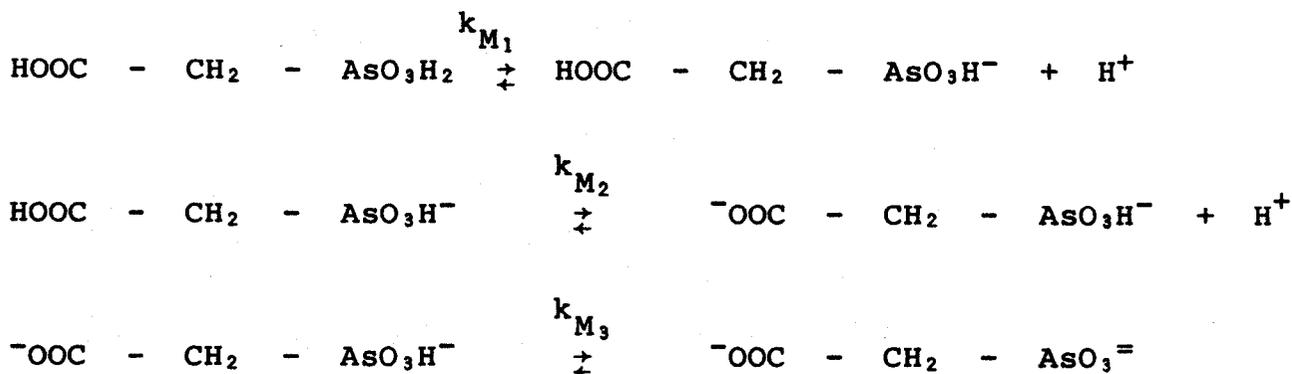


Conclusion

De ces résultats, nous pouvons affirmer que l'acide arsonoacétique présente une acidité moyenne du type HSO_3^- , une acidité faible et une acidité très faible.

Comparé à l'acide méthylarsonique dont les constantes sont (exprimées en cologarithme) 4,34 et 8,24 à force ionique 0,1, nous voyons que la substitution d'un hydrogène du groupement méthyle par un groupement carboxylique a augmenté sensiblement la force de la première acidité, correspondant à la dissociation de $-\text{AsO}_3\text{H}_2$. Par contre, la troisième acidité correspondant à $-\text{AsO}_3\text{H}^-$ est plus faible. L'acidité intermédiaire est due à $-\text{COOH}$.

Nous pouvons résumer ceci schématiquement



CHAPITRE IV

INTERACTION DES IONS Cr^{3+}

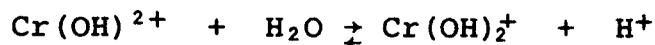
ET DES ACIDES ARSONIQUES $\text{R} - \text{AsO}_3\text{H}_2$

Nous avons précédemment signalé les études relatives aux interactions entre cations divalents et acide méthylarsonique (1 - 2) et dont les résultats sont comparés avec ceux de l'acide arsonoacétique avec les mêmes ions.

Nous avons voulu, dans ce chapitre, établir les mêmes comparaisons en ce qui concerne les ions du chrome de degré d'oxydation III et, en conséquence, nous avons préalablement déterminé les constantes des complexes hydroxydes de Cr^{3+} , puis celles des complexes $\text{Cr(III)}-\text{R AsO}_3\text{H}_2$ tant par spectrophotométrie à pH déterminé que par potentiométrie.

A) COMPLEXES HYDROXYDES DU CHROME TRIVALENT

Les ions trivalents présentent la particularité de former très facilement, même en milieu très acide, des complexes hydroxydes. Afin de pouvoir déterminer les constantes de stabilité des complexes Cr (III) - R AsO₃H₂, il est nécessaire de connaître celles des complexes Cr (OH)_n^{(3-n)⁺} dans le milieu utilisé. Dans le cas du chrome trivalent et aux concentrations utilisées, les équilibres de formation des complexes hydroxydes s'écrivent



Ceci revient simplement à considérer les ions Cr³⁺ comme acides et subissant une hydrolyse. En conséquence, les constantes d'équilibre ne se distinguent en rien des constantes d'acidité classiques

$$\beta_1 = \frac{|\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| |\text{H}^+|}{|\text{Cr}^{3+}|}$$

$$\beta_2 = \frac{|\text{Cr}(\text{OH})_2^+| |\text{H}^+|^2}{|\text{Cr}^{3+}|}$$

Il faut noter toutefois que β_2 est une constante globale et non successive.

Par ailleurs, les concentrations de toutes les espèces sont reliées entre elles par les relations de conservation de masse et de neutralité électrique.

- Conservation de masse

$$C_{Cr^{3+}} = |Cr^{3+}| + |Cr(OH)^{2+}| + |Cr(OH)_2^+|$$

- Neutralité électrique

$$|H^+| + |Na^+| + 3 |Cr^{3+}| + 2 |Cr(OH)^{2+}| + |Cr(OH)_2^+| = |OH^-| + |NO_3^-|$$

Nous pouvons définir dès lors la fonction de formation de BJERRUM \bar{n} à partir des espèces hydroxydes

$$\bar{n} = \frac{|Cr(OH)^{2+}| + 2 |Cr(OH)_2^+|}{C_{Cr^{3+}}}$$

qui s'exprime aussi sous la forme

$$\bar{n} = \frac{|Na^+| + |H^+| - |OH^-|}{C_{Cr^{3+}}}$$

Cette expression est calculable en tous points de la courbe de neutralisation de la solution de Cr^{3+} par la soude.

Le remplacement des concentrations des complexes hydroxydes, à partir des constantes β_1 et β_2 permet d'écrire \bar{n} sous la forme

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 |\text{H}^+| + 2 \beta_2}{|\text{H}^+|^2 + \beta_1 |\text{H}^+| + \beta_2}$$

En développant ce polynôme et en le réarrangeant, nous obtenons l'équation d'une droite

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

L'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{\beta_2}$ tandis que la pente permet l'obtention de β_1

Résultats

La figure 4 montre les résultats obtenus lors de la neutralisation progressive des solutions de Cr^{3+} , à force ionique $I = 0,5$, la concentration en Cr^{3+} étant fixée à $5 \cdot 10^{-3}$ M/l.

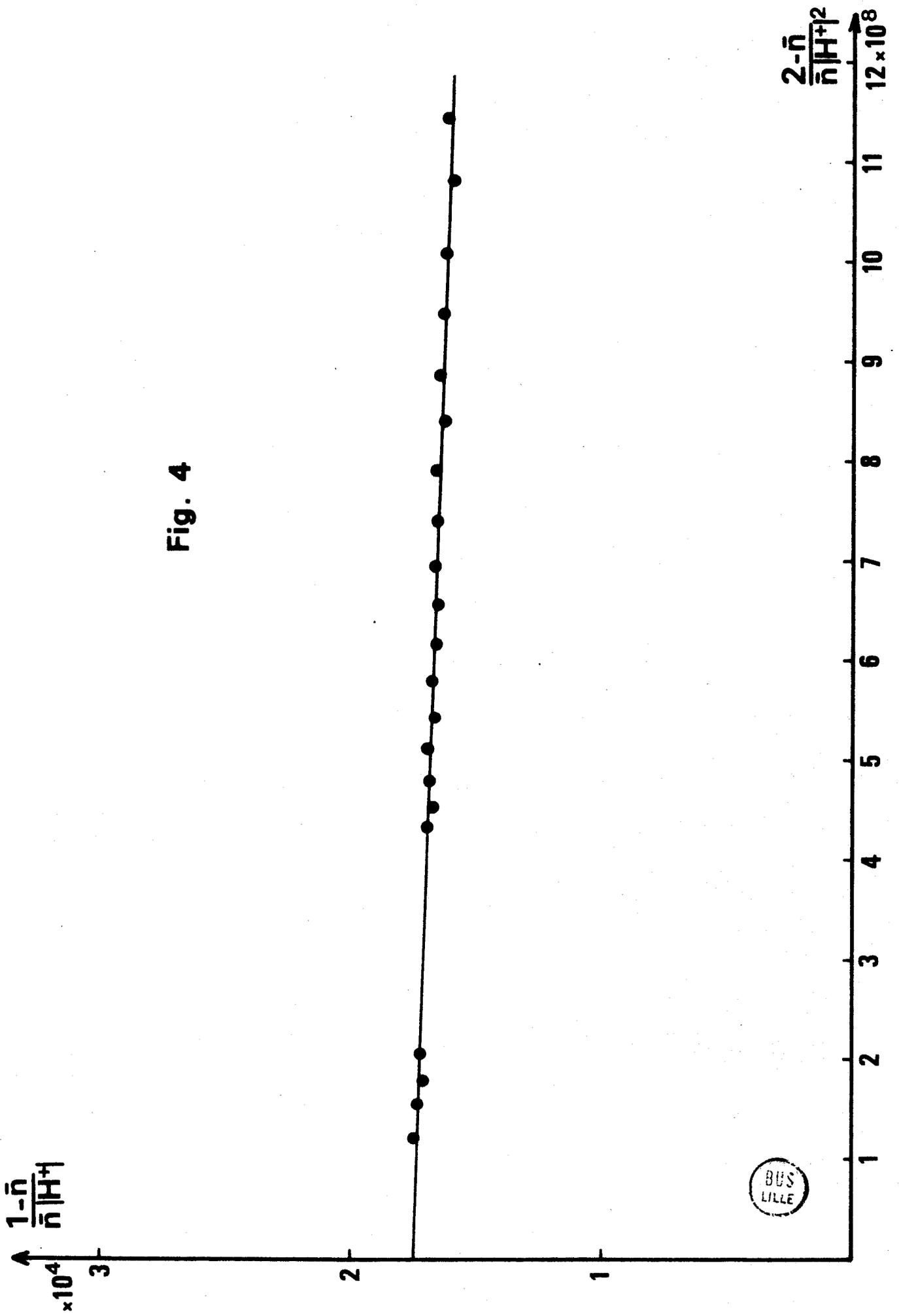


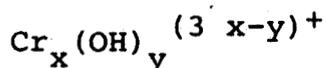
Fig. 4

De la droite obtenue, nous tirons :

$$\beta_1 = 5,68 \cdot 10^{-5} \quad \log \beta_1 = -4,24$$

$$\beta_2 = 7,76 \cdot 10^{-11} \quad \log \beta_2 = -10,11$$

Nous n'avons pas observé, dans le domaine de concentrations utilisées, l'apparition de complexes polynucléaires



Toutefois, les valeurs de \bar{n} obtenues montrent que dans la zone de pH 3,30 - 4,50 le chrome(III) se trouve sous forme de complexes hydroxydes dans les proportions 10 à 65 % de la concentration initiale.

B) INTERACTION DES IONS Cr^{3+} AVEC L'ACIDE METHYLARSONIQUE

Compte tenu du fait que les réactions de complexation du chrome trivalent sont lentes, nous avons étudié les différents systèmes de façon discontinue, c'est-à-dire en préparant chaque mélange de rapport variable dans des fioles et en attendant l'équilibre (48 heures).

I - CONDUCTIMETRIE

1) Addition de nitrate de chrome à la solution de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$

A 20 ml de méthylarsonate disodique, de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre, nous ajoutons la solution de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, de manière à explorer un domaine de rapports $\frac{\text{Cr}}{\text{As}}$ allant de 0 à 4.

Les premières additions de nitrate de chrome provoquent l'apparition d'un léger précipité de teinte gris clair dont la quantité augmente au fur et à mesure des additions de Cr^{3+} tant que les rapports $\frac{\text{Cr}}{\text{As}}$ sont inférieurs à 0,66.

Pour des rapports supérieurs à 2/3, la solution surnageante acquiert progressivement une teinte vert foncé qui s'accroît quand les proportions de réactifs augmentent. Dans le même temps, nous observons la disparition du précipité. Pour des rapports supérieurs à 1, nous ne constatons même plus la formation du précipité mais seulement la teinte définie précédemment.

Les observations qualitatives sont confirmées par les résultats conductimétriques donnés sur la figure 5 courbe b.

Cette courbe présente deux cassures correspondant successivement aux rapports $\frac{\text{Cr}}{\text{As}} = 2/3$ et 1,40.

La précipitation correspond au palier pratiquement horizontal jusqu'à $\frac{\text{Cr}}{\text{As}} = 2/3$.

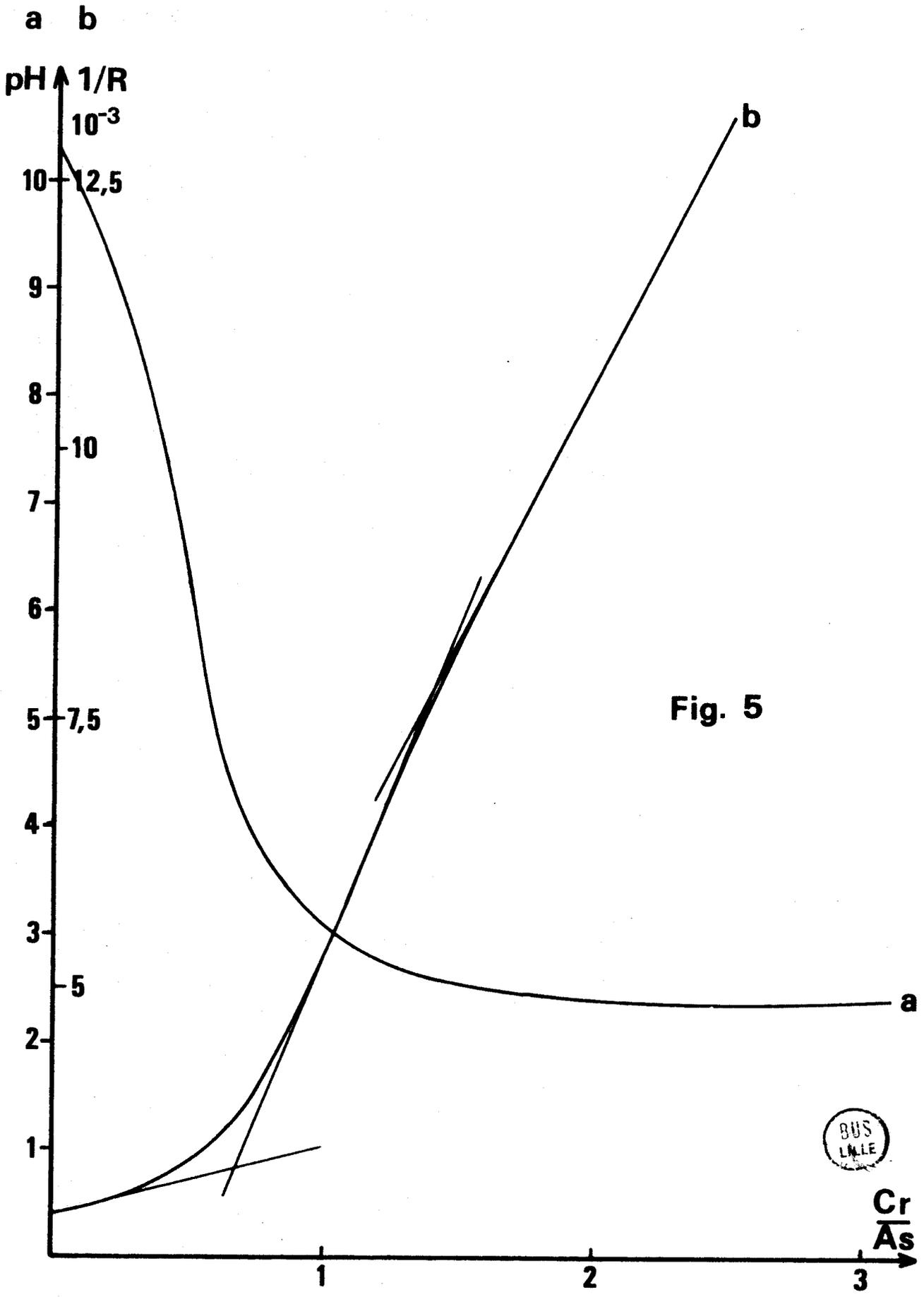


Fig. 5

BUS
LMLE

$\frac{Cr}{As}$

Dès ce moment, la dissolution du précipité commence, ce qui fait apparaître des ions en solution et se traduit par une forte augmentation de la conductivité. Dès la fin de la dissolution, la conductivité croît plus lentement, augmentation due seulement aux ions Cr^{3+} en excès.

La courbe (a) de la figure 5 représente l'évolution du pH de la solution au cours de la réaction. Dans son allure générale, cette courbe ressemble assez à l'acidification du méthylarsonate par les ions H^+ à la différence près que nous n'observons que la présence d'un seul palier de neutralisation et non de deux comme pour l'acidification classique par un acide fort de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$.

2) Addition de $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3$ à la solution de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

A 20 ml de solution de nitrate de chrome, de concentration $5 \cdot 10^{-2}$ mole/litre, nous ajoutons le méthylarsonate de sodium de même concentration, les rapports étudiés allant de 0 à 4.

La courbe de conductance (figure 6) indique l'existence de trois phénomènes successifs. Au début, la teinte bleu-violet des ions Cr^{3+} disparaît progressivement pour faire place à la teinte vert foncé. Toutes les espèces sont en solution et la conductance croît jusqu'à $\frac{\text{As}}{\text{Cr}} = 0,5$.

A partir de ce rapport, apparaît le précipité qui diminue les concentrations ioniques et provoque une diminution de la conductance tant que dure la précipitation (rapport 1,5). Par la suite, les ions $\text{CH}_3\text{AsO}_3^-$ se trouvent en excès et en solution, et la conductance croît.

De l'ensemble des courbes conductimétriques et pHmétriques, il ressort que deux sortes de composés apparaissent dans cette interaction :

- un composé complexe soluble, existant en milieu acide, comportant un ion Cr^{3+} pour un ion $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$.

- un composé peu soluble, existant pour des pH supérieurs à 4,50 et dérivant du précédent.

II - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'INTERACTION DES IONS
Cr³⁺ et CH₃AsO₃²⁻

L'étude précédente nous ayant montré que la précipitation n'intervenait que pour des pH supérieurs à 4,5, nous nous sommes proposés d'étudier le complexe soluble dans une zone de pH suffisamment bas pour éviter toute formation de précipité.

Les expériences sont menées de façon semblable aux précédentes : t = 25°C, durée 48 heures pour les valeurs de pH choisies (3 et 4).

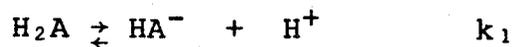
Nous avons étudié deux méthodes spectrophotométriques connues :

- méthode de JOB
- méthode de la densité optique normalisée.

a) Méthode de JOB

Nous sommes en présence des réactions simultanées suivantes, dans le cas où un seul complexe se forme :

- dissociation de l'acide méthylarsonique



$$k_1 = \frac{|\text{HA}^-| |\text{H}^+|}{|\text{H}_2\text{A}|}$$

$$k_2 = \frac{|\text{A}^{2-}| |\text{H}^+|}{|\text{HA}^-|}$$

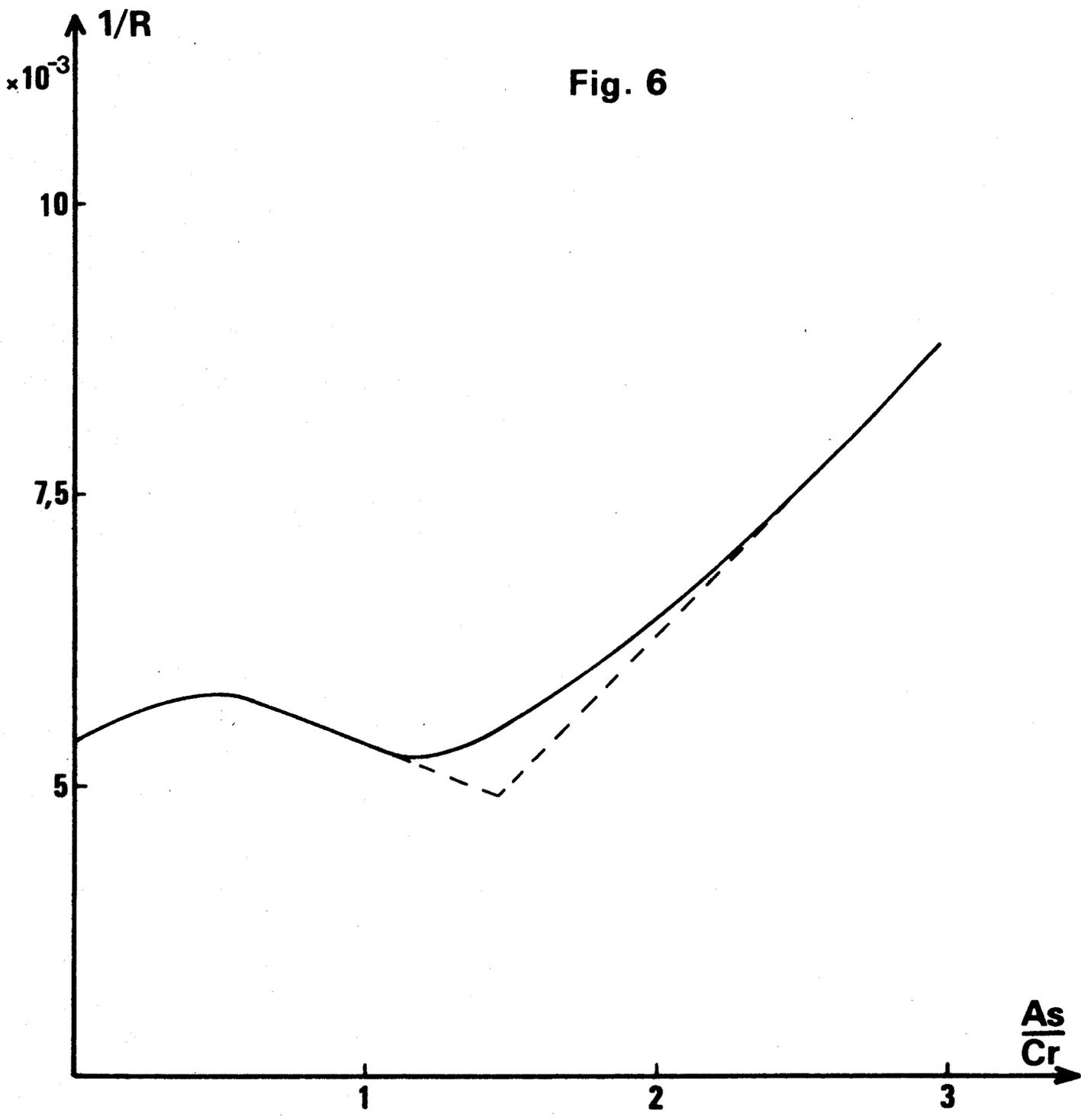


Fig. 6

BUS
LILLE

- formation du complexe



A étant le complexant et M l'atome métallique

$$K = \frac{|A_a M_m|}{|A|^a |M|^m}$$

Par spectrophotométrie, nous calculons la constante conditionnelle K'

$$K' = \frac{|A_a M_m|}{|A'|^a |M'|^m}$$

|A'| représente la concentration des espèces de l'acide non combinées c'est-à-dire les ions H_2A , HA^- et A^{2-}

|M'| représente la concentration des espèces métalliques non combinées avec A c'est-à-dire dans le cas considéré les ions Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$ et $Cr(OH)_2^+$

Nous faisons varier le rapport des concentrations totales en acide et en cation métallique à pH constant de manière que

$$|A_{\text{total}}| + |M_{\text{total}}| = C_0$$

$$|M_{\text{total}}| = |M'| + m |A_a M_m| = (1-x)C_0$$

$$|A_{\text{total}}| = |A'| + a |A_a M_m| = xC_0$$

$$|A'| = |H_2A| + |HA^-| + |A^{2-}|$$

La fonction de JOB, Y, est obtenue en retranchant de la densité optique mesurée les densités optiques des espèces en solution quand la réaction est nulle.

$$Y = \ell \left(\epsilon_{A^{2-}} |A^{2-}| + \epsilon_{HA^-} |HA^-| + \epsilon_{H_2A} |H_2A| + \epsilon_{A_a M_m} |A_a M_m| + \epsilon_M |M| \right. \\ \left. - \epsilon_M (1-x)C_0 - \epsilon_{A^{2-}} |A^{2-}|^0 - \epsilon_{HA^-} |HA^-|^0 - \epsilon_{H_2A} |H_2A|^0 \right)$$

où ϵ est le coefficient d'extinction molaire des espèces et ℓ le trajet optique

$$|A^{2-}|^{\circ} = \frac{|A'|}{1 + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_1 k_2}}$$

$$|HA^-|^{\circ} = \frac{|A'|}{1 + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{|H^+|}{k_1}}$$

$$|H_2A|^{\circ} = \frac{|A'|}{1 + \frac{k_1}{|H^+|} + \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2}}$$

La fonction Y présente un extremum lorsque $\frac{dY}{dx} = 0$

$$\frac{d|A^{2-}|}{dx} = \frac{1}{1 + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_1 k_2}} \left(C_0 - a \frac{d|A_a M_m|}{dx} \right)$$

$$\frac{d|HA^-|}{dx} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{|H^+|}{k_1}} \left(C_0 - a \frac{d|A_a M_m|}{dx} \right)$$

$$\frac{d |H_2A|}{dx} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2}} \left(C_o - a \frac{d |A_a M_m|}{dx} \right)$$

$$\frac{d |M|}{dx} = - C_o - m \frac{d |M|}{dx}$$

d'où l'on tire

$$\frac{dY}{dx} = \ell \left(\epsilon_{A_a M_m} - \frac{a \epsilon_{A^{2-}}}{1 + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_1 k_2}} - \frac{a \epsilon_{AH^-}}{1 + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{|H^+|}{k_1}} - \frac{a \epsilon_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{|H^+|} + \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2}} - m \epsilon_M \right) \frac{d |A_a M_m|}{dx}$$

$$\frac{dY}{dx} = 0 \quad \text{si} \quad \frac{d |A_a M_m|}{dx} = 0$$

- calcul de l'abscisse x du maximum

$$K' = \frac{|A_a M_m|}{|A'|^a |M'|^m}$$

$$a |A'|^{a-1} |M'|^m \frac{d|A'|}{dx} + m |M'|^{m-1} |A'|^a \frac{d|M'|}{dx} = 0$$

$$\frac{d|A'|}{dx} = C_0$$

$$\frac{d|M'|}{dx} = -C_0$$

L'équation précédente devient

$$\frac{a}{|A'|} = \frac{m}{|M'|}$$

$$|M'| = (1-x) C_0 - m |A_a M_m|$$

$$|A'| = x C_0 - a |A_a M_m|$$

$$a \left[(1-x) C_0 - m |A_{aM_m}| \right] = m \left[x C_0 - a |A_{aM_m}| \right]$$

$$a (1-x) C_0 = mx C_0 \Rightarrow \frac{x}{1-x} = \frac{a}{m}$$

$$x = \frac{a}{a+m}$$

- Détermination de la constante au maximum d'absorption

Posons $\alpha = \frac{Y_m}{Y_M}$ ou Y_M est la valeur de Y pour une réaction

quantitative c'est-à-dire $|A_{aM_m}| = \frac{C_0}{2}$

$$Y_M = \frac{C_0}{2} \left[\epsilon_{A_{aM_m}} - \frac{\epsilon_{A^{2-}}}{1 + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_1 k_2}} - \frac{\epsilon_{HA^-}}{1 + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{|H^+|}{k_1}} - \frac{\epsilon_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{|H^+|} + \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2}} - \epsilon_M \right]$$

$$Y_m = |A_a M_m| \left[\epsilon_{A_a M_m} \frac{\epsilon_{A^{2-}}}{1 + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_1 k_2}} - \frac{\epsilon_{HA^-}}{1 + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{|H^+|}{k_1}} - \frac{\epsilon_{H_2A}}{1 + \frac{k_1}{|H^+|} + \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2}} - \epsilon_M \right]$$

$$K' = \frac{C_o \frac{\alpha}{2}}{\frac{C_o}{2} \left(\frac{C_o}{2} - \frac{C_o \alpha}{2} \right)}$$

$$K' = \frac{2 \alpha}{C_o (1-\alpha)}$$

b) Méthode de la densité optique normalisée.

Cette méthode de calcul s'inspire des travaux de MOMOKI-SATO (8) valable quelque soit le sens d'addition des réactifs. Nous ne traiterons que le cas de l'addition du complexant au cation métallique dont la concentration totale demeure constante.

La réaction de formation du complexe s'écrit :



La constante de stabilité de ce complexe est :

$$K' = \frac{|A_a M_m|}{|A'|^a |M'|^m} \quad (2)$$

De par la conservation de masse, nous avons :

$$|M_{\text{total}}| = |M'| + m |A_{aM_m}^M| \quad (3)$$

$$|A_{\text{total}}| = |A'| + a |A_{aM_m}^M| \quad (4)$$

En prenant 1 cm pour longueur du trajet optique, la densité optique du système est donnée par la relation :

$$D = \epsilon_M |M'| + \epsilon_A |A'| + \epsilon_{A_{aM_m}^M} |A_{aM_m}^M| \quad (5)$$

Des équations (3) et (4), nous tirons les valeurs de $|A'|$ et $|M'|$

$$|A'| = |A_{\text{total}}| - a |A_{aM_m}^M| \quad (6)$$

$$|M'| = |M_{\text{total}}| - m |A_{aM_m}^M| \quad (7)$$

que nous substituons dans la relation (5)

$$D = \epsilon_M |M_{\text{total}}| + \epsilon_A |A_{\text{total}}| + \left(\epsilon_{A_{aM_m}^M} - m\epsilon_M - a\epsilon_A \right) |A_{aM_m}^M| \quad (8)$$

L'expression (8) fournit alors la concentration de

$A_{aM_m}^M$

$$|A_{aM_m}^M| = \frac{D - \epsilon_M |M_{\text{total}}| - \epsilon_A |A_{\text{total}}|}{\epsilon_{A_{aM_m}^M} - m\epsilon_M - a\epsilon_A} \quad (9)$$

Pour une concentration $(A_{total})_i$, nous avons une concentration en complexe $(A_{aM})_i$ et une densité optique D_i .

En posant $(D_o)_i = \epsilon_M |M_{total}| + \epsilon_A |A_{total}|_i$, l'équation (9) devient :

$$|A_{aM}|_i = \frac{D_i - (D_o)_i}{\epsilon_{A_{aM}} - m\epsilon_M - a\epsilon_A} \quad (10)$$

Quand tout le métal est complexé, la concentration en complexe atteint son maximum $|A_{aM}|_{max}$ égal à $\frac{M_{total}}{m}$. A ce moment, la concentration en complexant ajouté est $|A_{total}|_{max}$. A partir de l'instant où la concentration $|A_{aM}|_{max}$ est atteinte, la valeur de la densité optique varie linéairement en fonction de la quantité de complexant supérieure à $|A_{total}|_{max}$. Cette quantité en excès restant entièrement sous forme libre (A).

Pour obtenir la valeur de la densité optique correspondant à ce maximum, il suffit de porter dans le graphe des variations successives, non plus la valeur de la densité optique mesurée, mais une nouvelle variable $D' = D - \epsilon_A |A_{total}|$.

La courbe ainsi obtenue présente un palier à partir de la valeur $(x)_{max}$. C'est à ce palier que correspond $(D')_{max}$ et nous avons :

$$(D)_{max} = (D')_{max} + \epsilon_A |A_{total}|$$

puis

$$|A_{aM}|_{max} = \frac{(D)_{max} - (D_o)_{max}}{\epsilon_{A_{aM}} - m\epsilon_M - a\epsilon_A}$$

soit

$$(\delta)_i = \frac{|A_{aM}|_i}{|A_{aM}|_{max}}$$

Le rapport δ , appelé "densité optique normalisée" rend compte de l'état d'avancement de la réaction et varie de 0 à 1.

Des équations 10 et 11, nous obtenons :

$$(\delta)_i = \frac{(D)_i - (D_o)_i}{(D)_{\max} - (D_o)_{\max}} \quad (12)$$

$$|A_{aM}_m|_i = (\delta)_i \frac{M_{\text{total}}}{m} \quad (13)$$

La constante peut être exprimée sous la forme suivante :

$$K' = \frac{1}{\left(M_{\text{total}} - m |A_{aM}_m|\right)^m \left(A_{\text{total}} - a |A_{aM}_m|\right)^a} \quad (14)$$

En généralisant l'équation (13), en substituant $|A_{aM}_m|$ par sa valeur et en prenant pour A_{total} la valeur xM_{total} , (14) s'écrit :

$$K' = \frac{\delta \frac{M_{\text{total}}}{m}}{M_{\text{total}}^{m+a} (1-\delta)^m \left(x - \frac{a}{m}\delta\right)^a}$$

x étant le rapport molaire des quantités totales de métal et de complexant

$$x = |A_{\text{total}}| |M_{\text{total}}|^{-1}$$

En regroupant les termes, nous obtenons

$$\frac{x}{\delta} = \frac{a}{m} + \frac{1}{mK' \delta^{(a-1)/a} (1-\delta)^{m/a} M_{\text{total}}^{1/a}} \quad (16)$$

Cette équation a une solution graphique. En portant $\frac{x}{\delta}$ en fonction de $\left[\delta^{(a-1)/a} (1-\delta)^{m/a} \right]^{-1}$ nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine est a/m et la pente inversement proportionnelle à la racine $n^{\text{ième}}$ de la constante de stabilité du complexe.

Pour un complexe mononucléaire 1/1 l'équation (16) se simplifie

$$\frac{x}{\delta} = 1 + \frac{1}{K' M_{\text{total}} (1-\delta)^{1/a}}$$

RESULTATS

La figure (7) montre les spectres d'absorption obtenus dans le domaine 400-650 nm lors de l'addition de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ à une solution de $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, le pH étant maintenu constant (pH = 3).

Le spectre de l'ion Cr^{3+} présente deux bandes d'absorption à 625 nm et à 425 nm (courbe 1) tandis que l'acide $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ne présente aucune absorption caractéristique (courbe 0)

Nous retrouvons, dans les spectres des mélanges, ces mêmes bandes mais déplacées, plus particulièrement celles à 425 nm qui tendent vers 440 nm. Ce phénomène se retrouve pour tous les complexes du chrome trivalent. Nous avons vérifié, au préalable, pour tous les pH utilisés, la validité de la loi de Beer pour les ions Cr(III) pris dans leur ensemble c'est-à-dire sous toutes les formes.

1 - Courbe de JOB (figure 8)

Nous avons choisi, pour la méthode des variations continues, une concentration totale de 10^{-2} M/l et fixé le pH à 3.

D'après la courbe, le maximum se situe pour $x = 0,5$, ce qui nous permet de déduire que $a/m = 1$. De plus, l'allure initiale et finale ($x < 0,1$ et $x > 0,9$) de cette courbe exclut toute possibilité de complexes polymérisés et par conséquent $a = m = 1$.

Au maximum de la courbe de JOB, le rapport α des fonctions Y pour une réaction réelle et pour une réaction quantitative a la valeur 0,88. Nous pouvons en déduire la valeur de la constante $K' = \frac{2\alpha}{C_0(1-\alpha)} = 1,52 \cdot 10^3$

2 - Courbe des densités optiques normalisées

- Addition de Cr^{3+} à $CH_3AsO_3H_2$

Dans ce cas, l'absorption doit croître constamment à mesure que le rapport $\frac{Cr}{As}$ augmente, c'est ce que montre la figure (9) où nous avons représenté la densité optique en fonction du rapport des concentrations de Cr^{3+} et d'acide, et la densité optique normalisée.

- Addition de $CH_3AsO_3H_2$ à une solution de $Cr(NO_3)_3$.

Compte tenu de l'absence d'absorption pour $CH_3AsO_3H_2$, la courbe densité optique en fonction du rapport $\frac{As}{Cr}$ doit présenter un palier horizontal qui représente la densité optique du complexe à sa concentration maximale pour un rapport $\frac{As}{Cr}$ suffisamment grand (formation quantitative du complexe).

Nous constatons ce fait sur la figure (10) qui permet dès lors de calculer la constante K' d'après la méthode exposée précédemment (pH = 3)

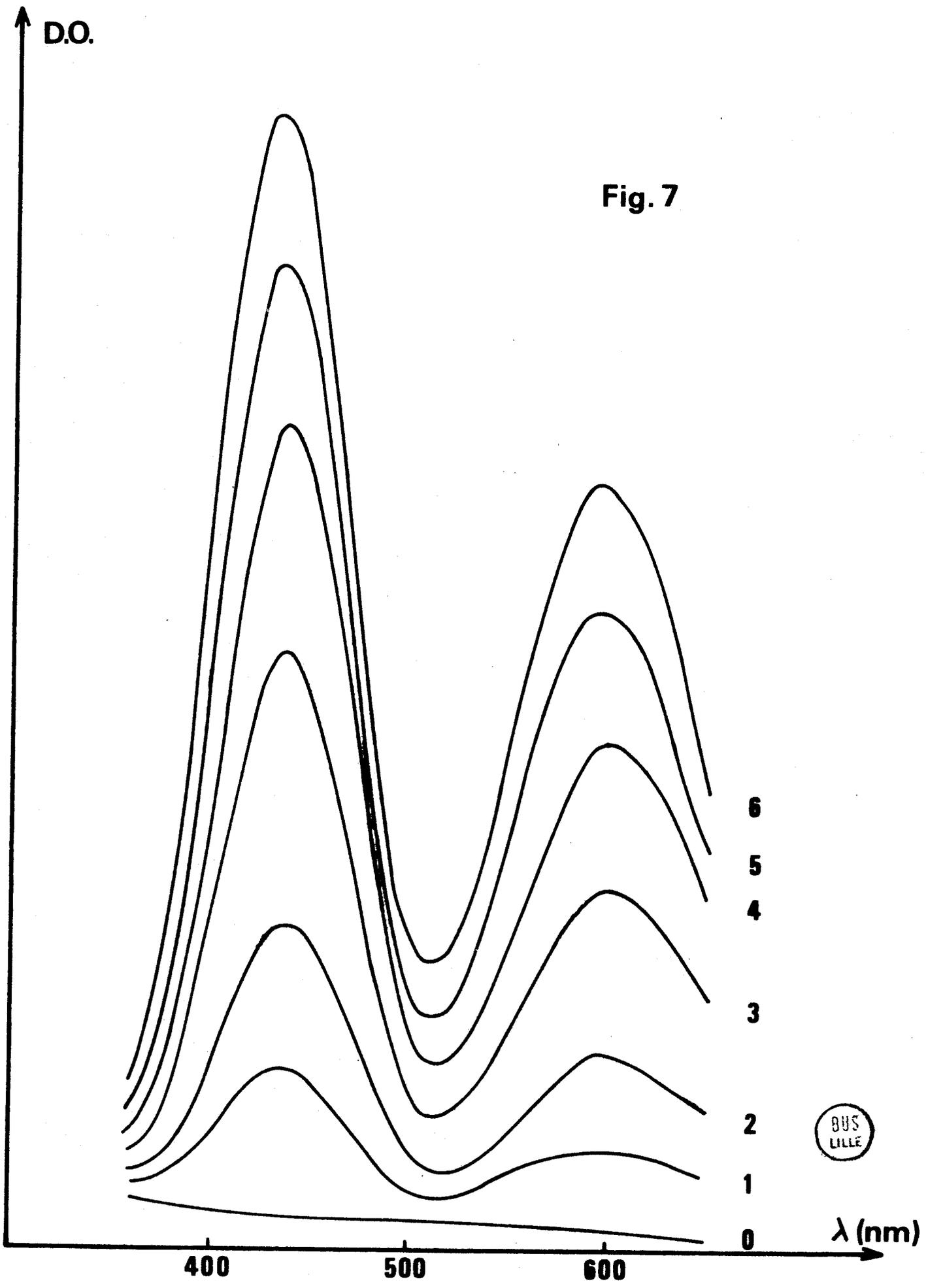


Fig. 7

BUS
LILLE

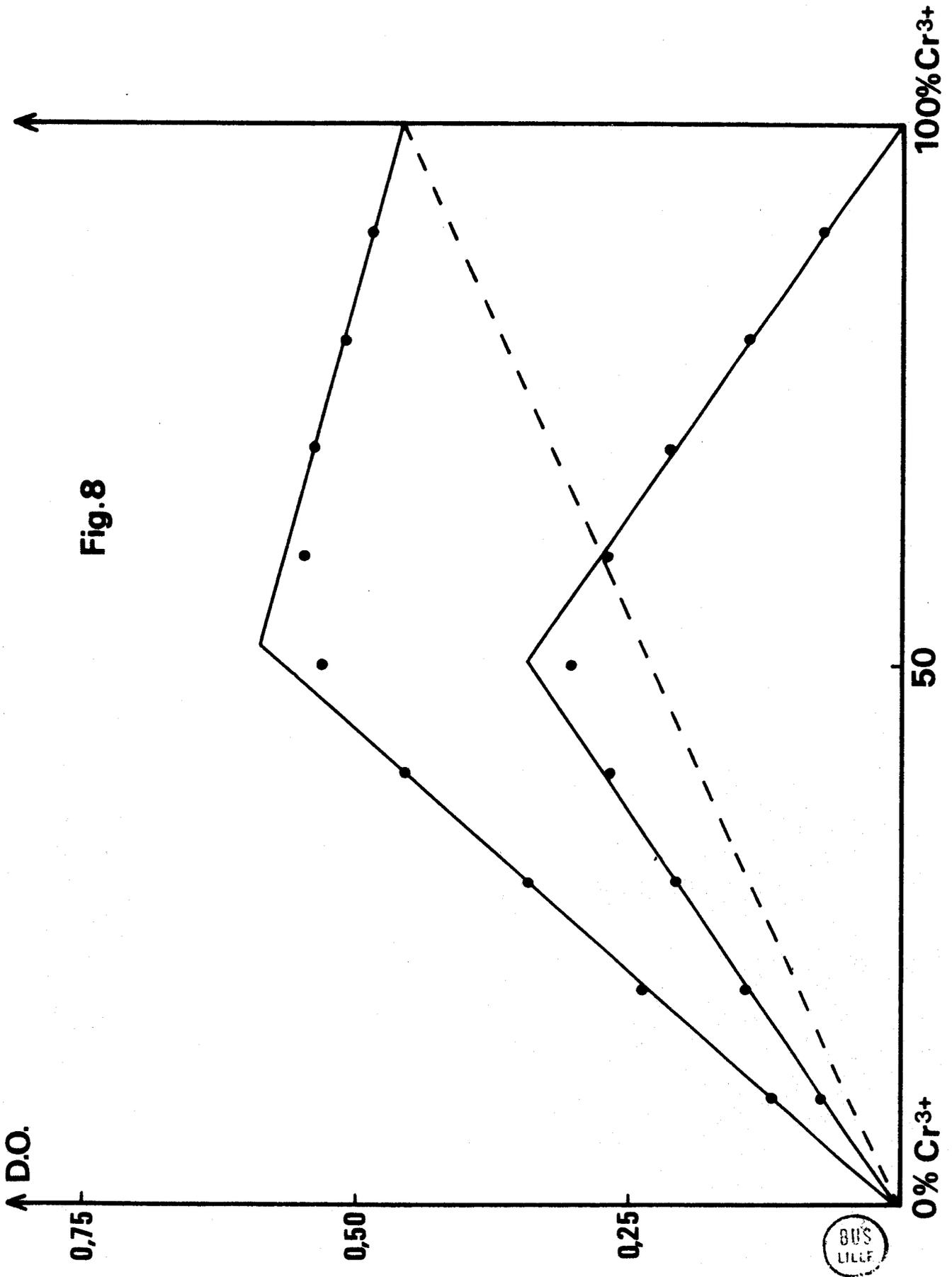
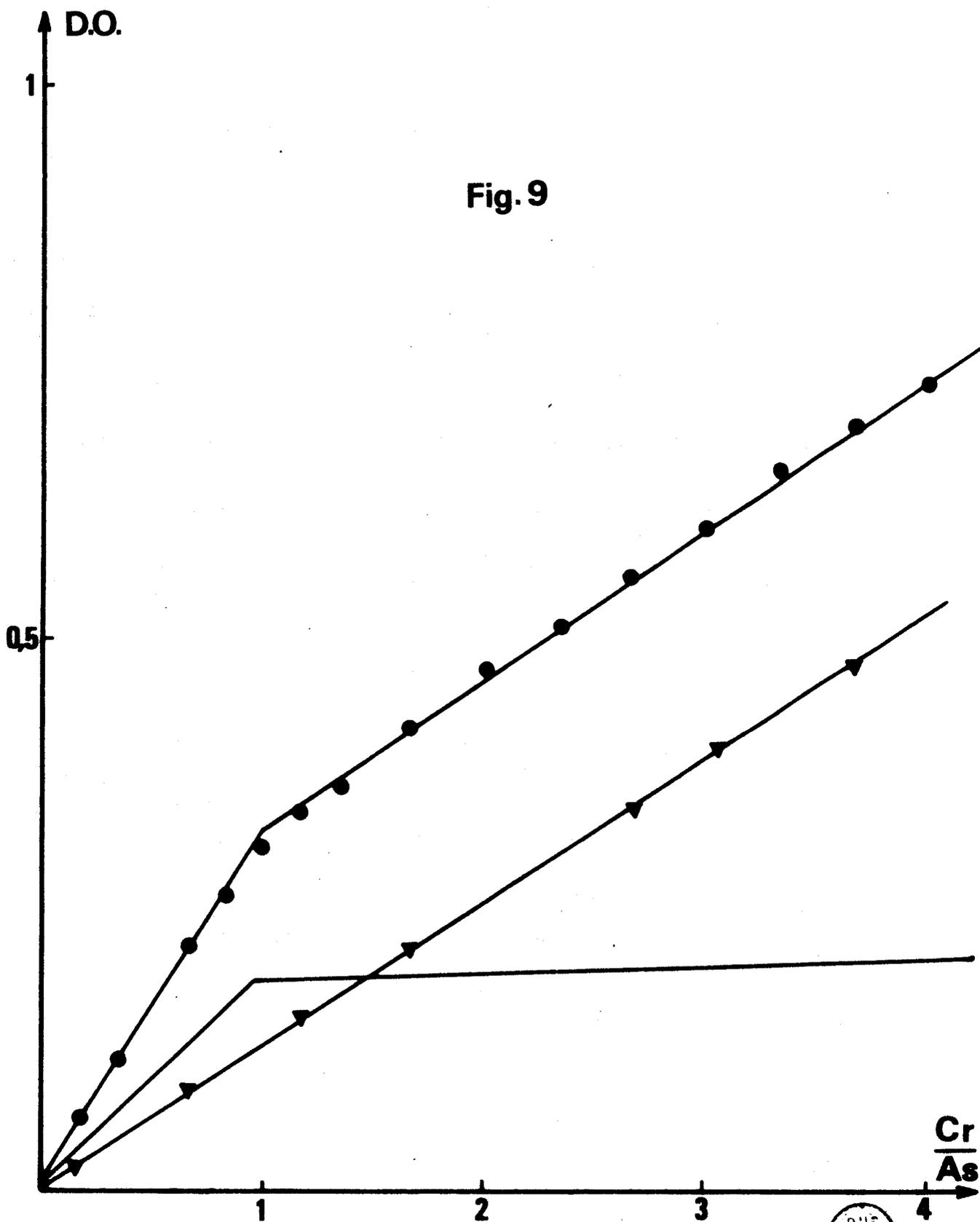


Fig.8



BUS
LILLE

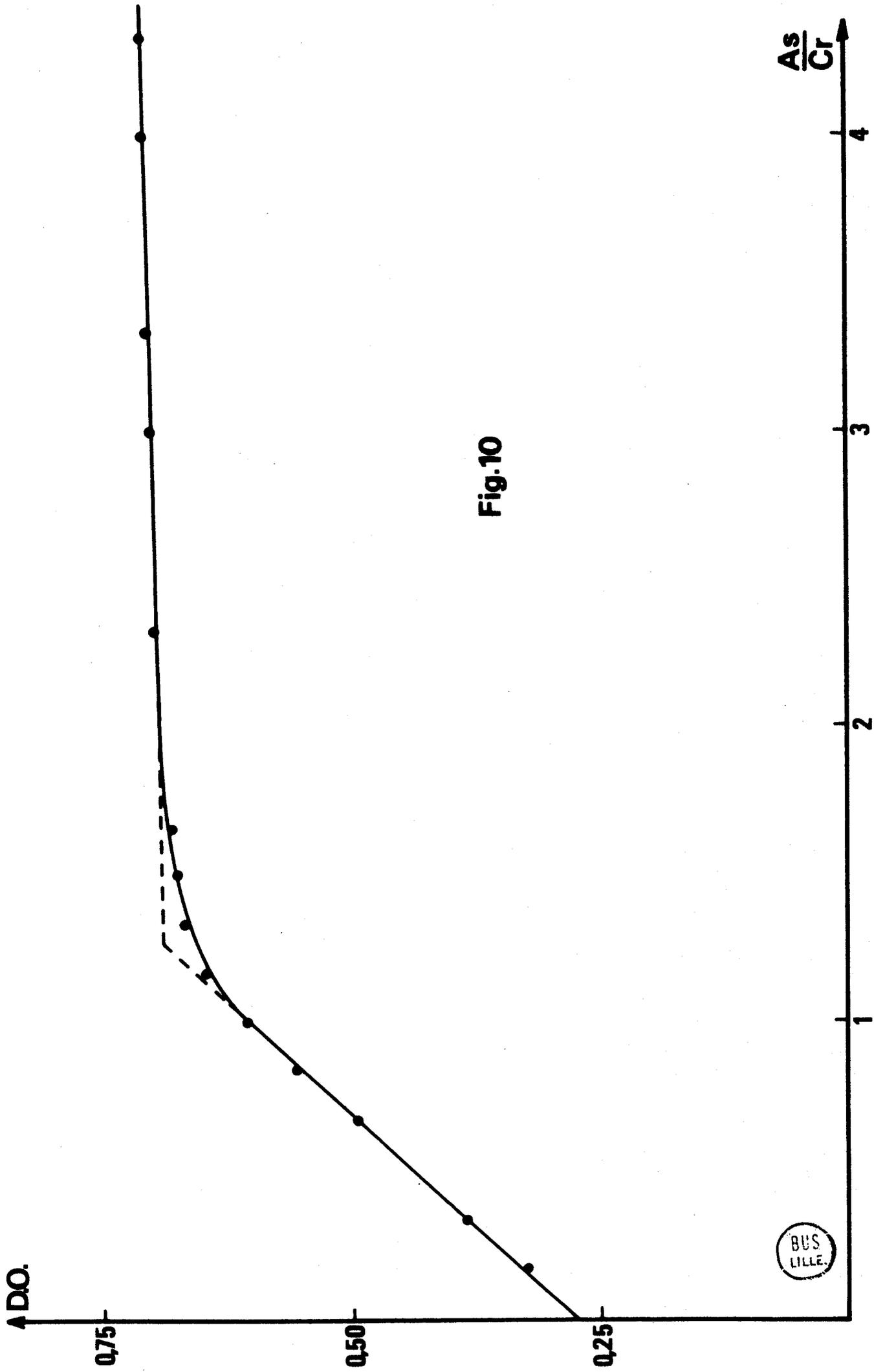


Fig.10

BUS LILLE.

$$\frac{x}{\delta} = 1 + \frac{1}{K' |M_{\text{total}}|^{(1-\delta)}}$$

Nous avons tracé la courbe $\frac{x}{\delta} = f(1-\delta)$ (fig. (11)). Cette droite a une pente de $2,4 \cdot 10^{-2}$ pour une concentration en (Cr^{3+}) de $6 \cdot 10^{-3} \text{M/l}$.

Cela donne pour la valeur de la constante conditionnelle $K' = 6,94 \cdot 10^{+3}$.

- Relation entre la constante de stabilité K et la constante conditionnelle

$$K = \frac{|\text{Cr A}^+|}{|\text{Cr}^{3+}| |\text{A}^{2-}|}$$

$$K' = \frac{|\text{Cr A}^+|}{|\text{Cr}_{\text{total}}^{3+}| |\text{A}_{\text{total}}|}$$

$$|\text{Cr}_{\text{total}}^{3+}| = |\text{Cr}^{3+}| + |\text{Cr(OH)}^{2+}| + |\text{Cr(OH)}_2^+|$$

$$|\text{A}_{\text{total}}| = |\text{H}_2\text{A}| + |\text{HA}^-| + |\text{A}^{2-}|$$

En utilisant les constantes β_1 et β_2 des complexes hydroxydes Cr(OH)^{2+} et Cr(OH)_2^+ et les constantes d'acidité k_1 et k_2 , nous pouvons écrire :

$$|\text{Cr}^{3+}_{\text{total}}| = |\text{Cr}^{3+}| \left(1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \right)$$

$$|\text{A}_{\text{total}}| = |\text{A}^{2-}| \left(1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right)$$

$$K' = K \times \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \right) \left(1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right)}$$

A pH = 3, le terme correctif $\left(1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \right)^{-1} \left(1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right)^{-1}$

a pour valeur $1,507 \cdot 10^{-7}$

Il apparait, entre les deux méthodes spectrophotométriques, une certaine différence qui est le fait de la relative stabilité du complexe, l'écart entre réaction quantitative et réaction réelle étant trop faible.

Il serait nécessaire de travailler à des pH plus acides pour augmenter cet écart mais alors l'absorption des espèces, de son côté, diminue et ne permet pas une meilleure précision.

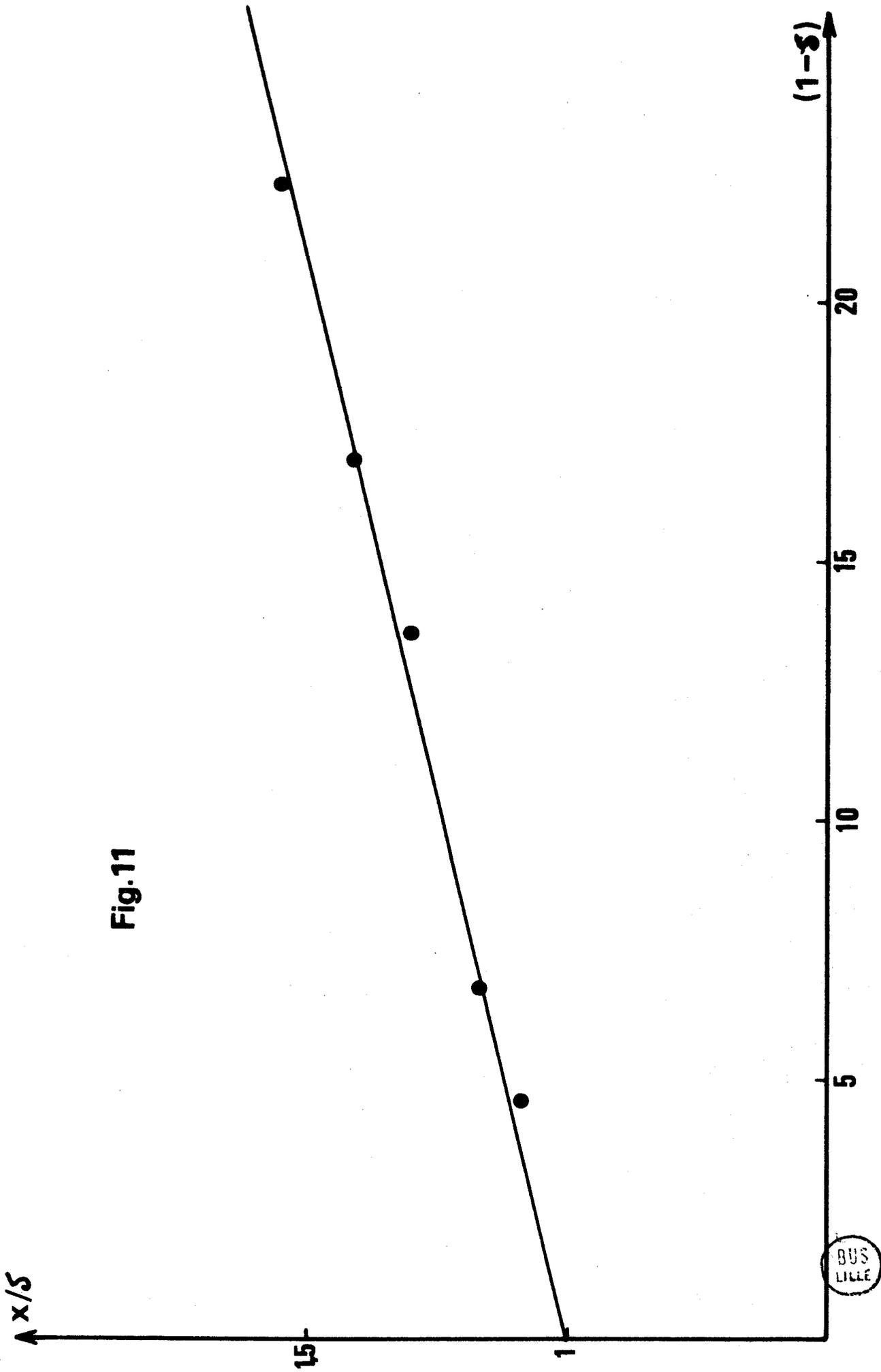


Fig.11

III ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons neutralisé différents mélanges d'ions Cr^{3+} et d'acide méthylarsonique en proportions variables (0, 1/4, 1/2, 1), mais en gardant constante la concentration en acide ($5,15 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$) et la force ionique ($I = 0,5$).

La figure (12) montre que plus le rapport $\text{Cr}^{3+}/\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ diminue, plus les courbes de titrage sont décalées vers les milieux acides et par conséquent plus il y a libération d'ions H^+ et formation de complexe.

Pour des pH supérieurs à 4,5, un précipité apparaît, son importance augmente avec la concentration des ions Cr^{3+} et avec le pH. Ce précipité a été précédemment étudié (1) et sa composition varie avec les proportions respectives de chrome et d'acide, et avec le pH. Il a été montré que l'on peut obtenir : soit $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3$, ou $(\text{OH})\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)$. Nous nous sommes uniquement préoccupés du complexe en solution.

Pour déterminer les constantes de stabilité, nous avons pris une concentration en ions Cr^{3+} 5 fois inférieure à celle de l'acide méthylarsonique, ceci afin de stabiliser le complexe 1/1.

Nous pouvons écrire les équilibres de conservation de masse et de neutralité électrique.

Conservation de masse :

pour l'acide :

$$C_A = |\text{H}_2\text{A}| + |\text{HA}^-| + |\text{A}^{2-}| + |\text{CrA}^+|$$

pour le métal :

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = |\text{Cr}^{3+}| + |\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Cr}(\text{OH})\frac{1}{2}| + |\text{CrA}^+|$$

Neutralité électrique :

$$3 |\text{Cr}^{3+}| + 2 |\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Cr}(\text{OH})\frac{1}{2}| + |\text{CrA}^+| + |\text{H}^+| + |\text{Na}^+| \\ = |\text{OH}^-| + |\text{NO}_3^-| + |\text{HA}^-| + 2 |\text{A}^{2-}|$$

Les constantes des complexes hydroxydes du chrome trivalent s'écrivent :

$$\beta_1 = \frac{|\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| |\text{H}^+|}{|\text{Cr}^{3+}|}$$

$$\beta_2 = \frac{|\text{Cr}(\text{OH})_2^+| |\text{H}^+|^2}{|\text{Cr}^{3+}|}$$

Les constantes d'acidité :

$$k_1 = \frac{|\text{HA}^-| |\text{H}^+|}{|\text{H}_2\text{A}|}$$

$$k_2 = \frac{|\text{A}^{2-}| |\text{H}^+|}{|\text{HA}^-|}$$

Les équations précédentes deviennent :

$$|\text{Cr}^{3+}| \left[3 + \frac{2 \beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \right] + |\text{CrA}^+| + |\text{H}^+| + |\text{Na}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{NO}_3^-|$$

$$* |\text{H}_2\text{A}| \left[\frac{k_1}{|\text{H}^+|} + \frac{2 k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} \right]$$

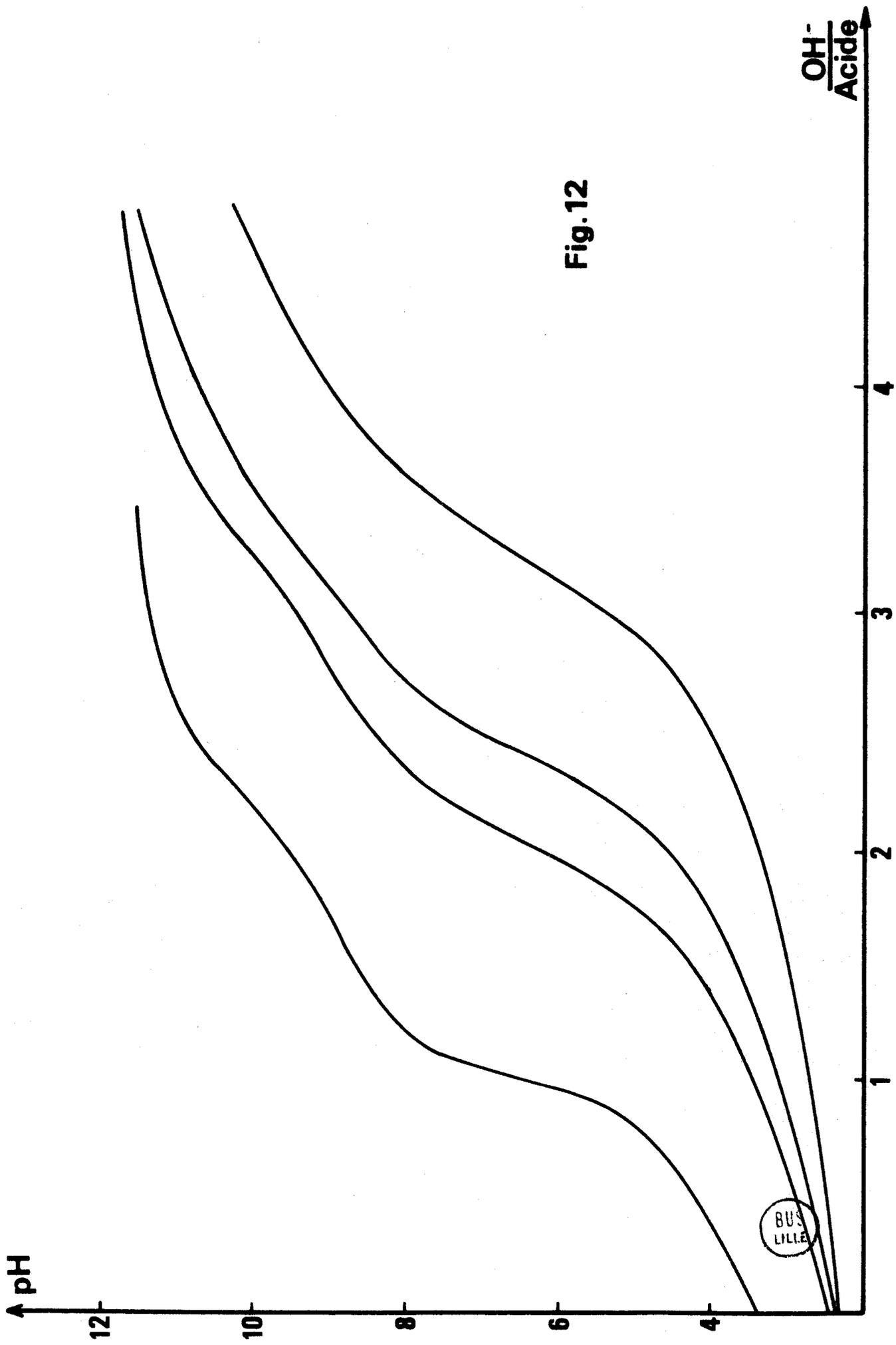


Fig.12

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = |\text{Cr}^{3+}| \left(1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \right) + |\text{CrA}^+|$$

$$C_A = |\text{H}_2\text{A}| \left(1 + \frac{k_1}{|\text{H}^+|} + \frac{k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} \right) + |\text{CrA}^+|$$

Si nous posons

$$\begin{aligned} |\text{Cr}^{3+}| &= x \\ |\text{CrA}^+| &= y \\ |\text{H}_2\text{A}| &= z \end{aligned}$$

nous obtenons un système d'équations simultanées :

$$ax + by + cz = d$$

$$a'x + b'y + c'z = e$$

$$a''x + b''z = f$$

avec :

$$a = 3 + \frac{2\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \qquad b = 1$$

$$c = - \left(\frac{k_1}{|\text{H}^+|} + \frac{2 k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} \right) \qquad d = |\text{OH}^-| + |\text{NO}_3^-| - |\text{H}^+| - |\text{Na}^+|$$

$$a' = 1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \qquad b' = 1$$

$$c' = 0 \qquad e = C_{\text{Cr}^{3+}}$$

$$a'' = 0 \qquad b'' = 1$$

$$c'' = 1 + \frac{k_1}{|H^+|} + \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2} \quad f = C_A$$

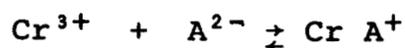
Les solutions de ce système :

$$x = \frac{c''d - ce - cf - ce''}{ac'' + a'c - a'c''}$$

$$y = \frac{aec'' + a'fc - a'de''}{ac'' + a'c - a'c''}$$

$$z = \frac{af + a'd - a'f - ae}{ac'' + a'c - a'c''}$$

A l'aide de ces équations, nous pouvons calculer la constante en tous points.



$$K = \frac{|CrA^+|}{|Cr^{3+}| |A^{2-}|}$$

$$K = \frac{|CrA^+|}{|Cr^{3+}| |H_2A|} \times \frac{|H^+|^2}{k_1 k_2}$$

Résultats

Nous avons ajouté de l'acide nitrique 0,5 N à un mélange contenant des ions Cr^{3+} en concentration $1,01 \cdot 10^{-3} \text{M/l}$ et $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ en concentration $5,15 \cdot 10^{-3} \text{M/l}$, la force ionique étant maintenue à 0,5.

Les constantes d'acidité de l'acide méthylarsonique à force ionique 0,5 sont :

$$k_1 = 10^{-4,31}$$

$$k_2 = 10^{-8,24}$$

	K	logK
	$1,0758 \cdot 10^{10}$	10,0317
	$1,05754 \cdot 10^{10}$	10,0242
	$8,4186 \cdot 10^9$	9,9252
	$1,3241 \cdot 10^{10}$	10,1219
	$8,4986 \cdot 10^9$	9,9293
	$5,6985 \cdot 10^9$	9,7557
	$6,8994 \cdot 10^9$	9,8388
Moyenne	$9,1556 \cdot 10^9$	9,9613

C) INTERACTION DE L'ACIDE ARSONOACETIQUE AVEC LES IONS Cr³⁺

I - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Dans les cas simples, la méthode de JOB permet facilement de connaître la composition du complexe. Nous avons donc employé cette méthode pour l'étude du complexe Cr³⁺ - acide arsonoacétique.

Les solutions d'ions Cr³⁺ comme les solutions de complexe CrA absorbent dans le visible, le maximum du pic d'absorption se déplace mais se situe vers 420 nm.

L'absorption varie selon le pH. Les mesures ont été faites à pH = 3, la force ionique des solutions étant maintenue à 0,5.

La courbe de JOB (fig. 13) présente un maximum pour une concentration en ions Cr³⁺ égale à 50%. Ceci nous indique que, pour le complexe formé, le rapport $\frac{Cr^{3+}}{acide} = 1$ pour les raisons exposées précédemment.

- Calcul de la constante conditionnelle

$$K' = \frac{|CrA|}{|Cr^{3+}_{total}| |A_{total}|}$$

Comme pour le complexe du chrome avec l'acide méthylarsonique, le calcul de la constante K' peut être fait facilement à partir de la fonction de JOB Y

$$si |A_{total}| + |Cr^{3+}_{total}| = C_0$$

et si Y_M est la valeur de Y pour une réaction quantitative.

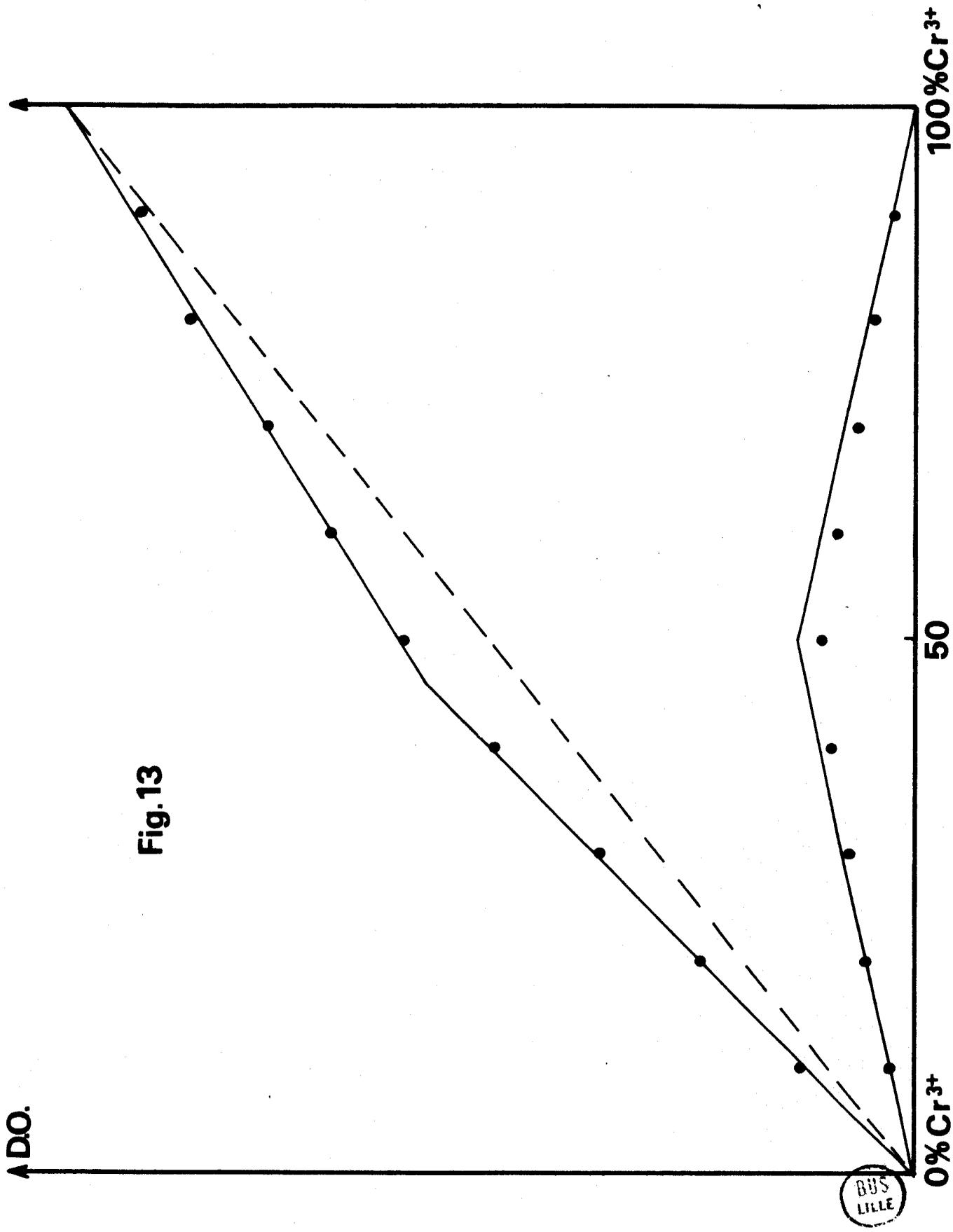


Fig. 13

BUS
LILLE

En posant :

$$\alpha = \frac{Y_m}{Y_M}$$

$$K' = \frac{2 \alpha}{C_O (1-\alpha)}$$

$$C_O = 9,297 \cdot 10^{-3} \text{ M/l.}$$

$$\alpha = 0,7727$$

$$K' = 7,3141 \cdot 10^2$$

- Relation entre K et K'

$$K = \frac{|\text{CrA}|}{|\text{Cr}^{3+}| |\text{A}^{3-}|}$$

$$K' = \frac{|\text{CrA}|}{|\text{Cr}^{3+}_{\text{total}}| |\text{A}_{\text{total}}|}$$

$$|\text{Cr}^{3+}_{\text{total}}| = |\text{Cr}^{3+}| + |\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Cr}(\text{OH})_2^+|$$

$$|\text{A}_{\text{total}}| = |\text{H}_3\text{A}| + |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^{2-}| + |\text{A}^{3-}|$$

$$|\text{Cr}^{3+}_{\text{total}}| = |\text{Cr}^{3+}| \left(1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+}| + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} \right)$$

$$|\text{A}_{\text{total}}| = |\text{A}^{3-}| \left(1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_3} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_3 k_2} + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_3 k_2 k_1} \right)$$

$$K' = K \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}\right) \left(1 + \frac{|H^+|}{k_3} + \frac{|H^+|^2}{k_3 k_2} + \frac{|H^+|^3}{k_3 k_2 k_1}\right)}$$

à pH = 3 $K' = K \times 1,278416 \cdot 10^{-7}$

d'où $K = 5,72122 \cdot 10^9$

II - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons neutralisé des mélanges contenant des solutions de nitrate de chrome (III) et d'acide arsonoacétique dans des proportions variables (0, 1/10, 1).

La force ionique est fixée par du nitrate de sodium à une valeur constante : 0,5 M/l.

Les réactions étant lentes, les mélanges sont préparés dans des fioles et agités pendant 5 jours avant les mesures de pH. Nous avons toutefois mesuré le pH toutes les 24 heures afin de comparer les résultats en fonction du temps.

Le calcul de la constante de stabilité du complexe formé par action de Cr^{3+} sur l'acide nécessite la connaissance, pour toute valeur de pH, de la concentration des complexes $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ formés simultanément. Pour cela, nous avons déterminé les constantes de stabilité de ces complexes hydroxydes.

Ces constantes connues, nous calculons K relative à la réaction :



$$K = \frac{|\text{CrA}|}{|\text{Cr}^{3+}| |\text{A}^{3-}|}$$

Conservation de masse :

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = |\text{Cr}^{3+}| + |\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Cr}(\text{OH})_2^+| + |\text{CrA}|$$

$$C_{\text{A}} = |\text{H}_3\text{A}| + |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^{2-}| + |\text{A}^{3-}| + |\text{CrA}|$$

Neutralité électrique :

$$3 |\text{Cr}^{3+}| + 2 |\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Cr}(\text{OH})_2^+| + |\text{H}^+| + |\text{Na}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{NO}_3^-| \\ + |\text{H}_2\text{A}^-| + 2 |\text{HA}^{2-}| + 3 |\text{A}^{3-}|$$

En faisant intervenir les constantes des composés hydroxydés du chrome et les constantes d'acidité, ces équations deviennent :

$$C_{Cr^{3+}} = |Cr^{3+}| \left(1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} \right) + |CrA|$$

$$C_A = |H_2A^-| \left(1 + \frac{|H^+|}{k_1} + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{k_2 k_3}{|H^+|^2} \right) + |CrA|$$

$$|Cr^{3+}| \left(3 + \frac{2\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} \right) + |H^+| + |Na^+| = |OH^-| + |NO_3^-|$$

$$+ \left(1 + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{3k_2 k_3}{|H^+|^2} \right) |H_2A^-|$$

$$C_{Cr^{3+}} - C_A = |Cr^{3+}| \left(1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} \right) - |H_2A^-| \left(1 + \frac{|H^+|}{k_1} + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{k_2 k_3}{|H^+|^2} \right)$$

$$|H^+| + |Na^+| - |OH^-| - |NO_3^-| = |H_2A^-| \left(1 + \frac{2k_2}{|H^+|} + \frac{3k_2 k_3}{|H^+|^2} \right)$$

$$- |Cr^{3+}| \left(3 + \frac{2\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} \right)$$

$$|H_2A^-| \left(1 + \frac{2k_2}{|H^+|} + \frac{3k_2 k_3}{|H^+|^2} \right) = |H^+| + |Na^+| - |OH_3^-| - |NO_3^-|$$

$$+ \left(C_{Cr^{3+}} - C_A \right) \frac{3 + \frac{2\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}}{1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}} + |H_2A^-| \frac{1 + \frac{|H^+|}{k_1} + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{k_2 k_3}{|H^+|^2}}{1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}} \left(3 + \frac{2\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} \right)$$

Nous en déduisons la valeur de H_2A^- :

$$|H_2A^-| = \frac{|H^+| + |Na^+| - |OH^-| - |NO_3^-| + (C_{Cr^{3+}} - C_A) \frac{3 + \frac{2\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}}{1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}}}{1 + \frac{2k_2}{|H^+|} + \frac{3k_2k_3}{|H^+|^2} - \frac{1 + \frac{|H^+|}{k_1} + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{k_2k_3}{|H^+|^2}}{1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}} \times \left(3 + \frac{2\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} \right)}$$

Tous les termes de ce rapport sont accessibles par expérience.

Nous pouvons donc déterminer la valeur de $|H_2A^-|$.

Cela nous permet ensuite de calculer Cr^{3+} , CrA et A^{3-} à l'aide des équations précédentes.

$$|CrA| = |A_{total}| - |H_2A^-| \left(1 + \frac{|H^+|}{k_1} + \frac{k_2}{|H^+|} + \frac{k_2k_3}{|H^+|^2} \right)$$

$$|Cr^{3+}| = \frac{C_{Cr^{3+}} - CrA}{1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2}}$$

$$|A^{3-}| = \frac{k_2k_3}{|H^+|^2} |H_2A^-|$$

Résultats

La figure 14 représente la neutralisation de différents mélanges Cr^{3+} , $COOH CH_2AsO_3H_2$ de concentration en acide constante ($1,062 \cdot 10^{-3}$ M/l). Nous constatons que l'abaissement de pH est

d'autant plus grand que le rapport est voisin de 1. Pour ce rapport, nous voyons la disparition du saut de pH à 2 équivalents de soude et l'apparition, vers pH 5,5, d'un seul et unique saut correspond à la mise en oeuvre des 3 acidités de l'acide arsonoacétique.

Pour le calcul de la constante de stabilité, nous avons neutralisé des mélanges contenant l'acide arsonoacétique et le chrome dans un rapport très voisin de 1. La concentration de l'acide est $1,06027 \cdot 10^{-3}$ M/l, celle du chrome $1,018 \cdot 10^{-3}$ M/l, la force ionique étant fixée à 0,5 M/l .

TABLEAU 1

$ H^+ \times 10^{-3}$	$ CrA \times 10^{-4}$	$ Cr^{3+} \times 10^{-4}$	$ H_2A^- \times 10^{-4}$	pH	$K \times 10^{10}$
1,999	6,096	4,35	3,676	2,695	6,9804
1,799	6,368	4,084	3,449	2,742	6,7044
1,593	6,607	3,859	3,241	2,796	6,1473
1,405	6,932	3,555	2,953	2,852	5,9748
1,176	7,031	3,505	2,839	2,931	4,4827
0,987	7,336	3,261	2,544	3,009	3,9518
0,812	7,713	2,973	2,179	3,096	3,5997
0,654	8,192	2,619	1,726	3,192	3,5592
0,557	8,461	2,466	1,466	3,264	3,3271
0,512	8,774	2,218	1,200	3,301	3,9679
0,443	8,930	2,196	1,043	3,366	3,5026
0,372	9,398	1,906	0,662	3,443	4,7357

Valeur moyenne de K : $4,7445 \cdot 10^{10}$

$$\log K = 10,6761$$

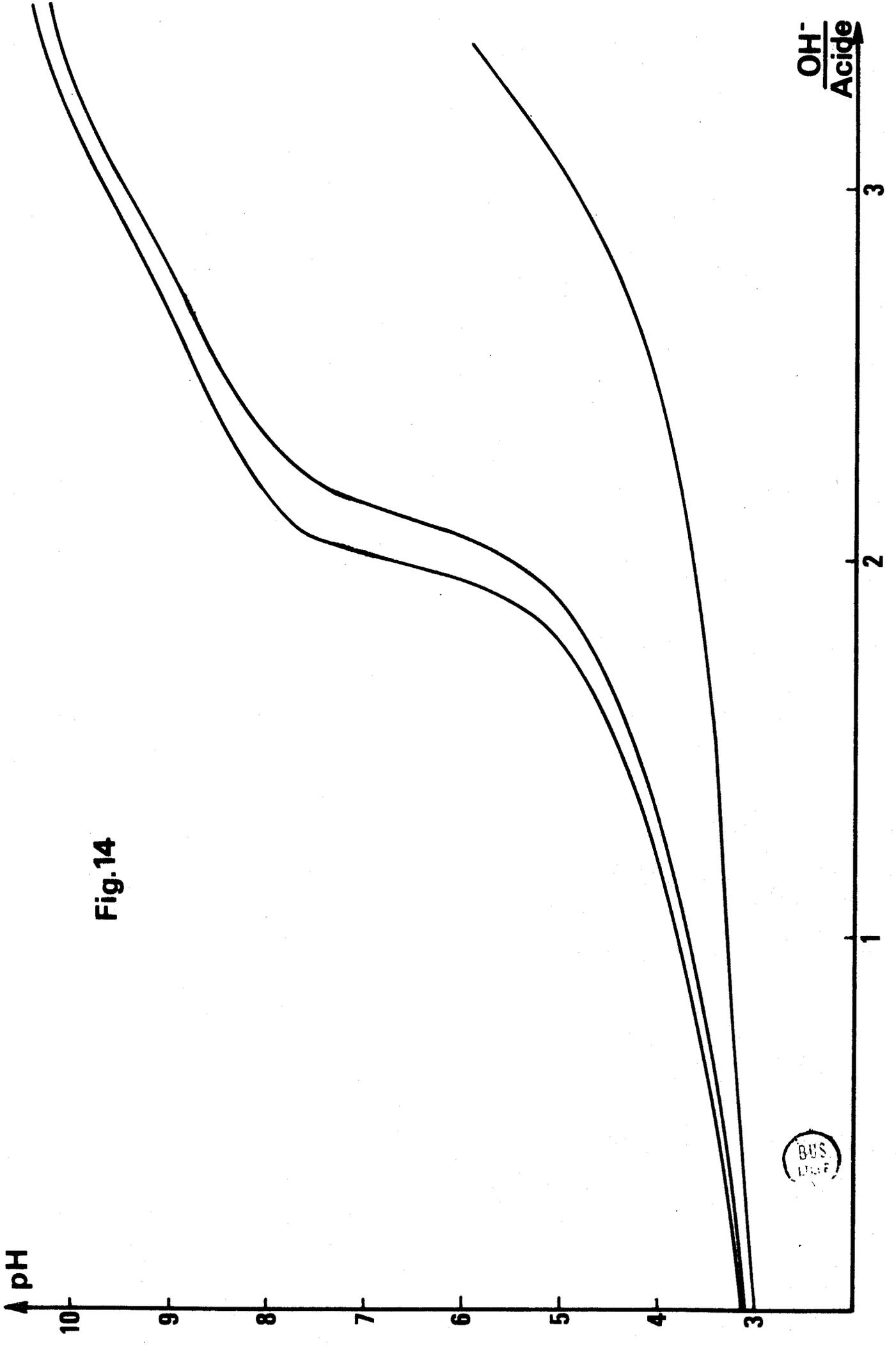


Fig.14

Les mesures, faites après 24 heures, sont rassemblées dans le tableau 2.

TABLEAU 2

$ \text{H}^+ \times 10^{-3}$	$ \text{CrA} \times 10^{-4}$	$ \text{Cr}^{3+} \times 10^{-4}$	$ \text{H}_2\text{A}^- \times 10^{-4}$	pH	$\text{K} \times 10^{10}$
1,655	4,284	6,221	5,203	2,779	1,6620
1,466	4,588	5,934	4,938	2,833	1,5430
1,313	5,086	5,453	4,500	2,882	1,6390
1,120	5,348	5,237	4,242	2,953	1,3839
0,974	5,878	4,753	3,755	3,015	1,4328
0,808	6,281	4,434	3,350	3,098	1,2671
0,674	6,870	3,946	2,795	3,179	1,2972
0,523	7,346	3,654	2,303	3,292	1,0943
0,443	7,700	3,448	1,957	3,366	1,0260
0,413	8,107	3,105	1,626	3,397	1,2563
0,364	8,384	2,963	1,375	3,453	1,2519
0,294	8,837	2,774	0,985	3,548	1,2880

Valeur moyenne de K : $1,3447 \cdot 10^{10}$

$$\log K = 10,1286$$

En comparant les deux valeurs, nous voyons que la réaction s'effectue en grande partie dans les premières 24 heures. La constante K présente peu de variations dans ce même laps de temps mais beaucoup plus après 5 jours. Ceci est dû en réalité à une légère destruction de l'acide arsonoacétique, stabilisé heureusement par Cr^{3+} , car les solutions d'acide ou de sel sodique uniquement, sont détruites en moins de 48 heures par les bactéries.

Répartition des espèces - Conclusions

Connaissant les constantes de dissociation k_n des acides, les constantes de stabilité β_1 et β_2 des complexes hydroxydes du chrome et la constante de stabilité K du complexe Cr^{3+} - acide arsonique, nous pouvons déterminer la répartition des différentes espèces présentes en solution en fonction du pH.

- Acide méthylarsonique

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = |\text{Cr}^{3+}| + |\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Cr}(\text{OH})_2^+| + |\text{CrA}^+|$$

$$C_A = |\text{H}_2\text{A}| + |\text{HA}^-| + |\text{A}^{2-}| + |\text{CrA}^+|$$

en utilisant les constantes, nous obtenons :

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = |\text{Cr}^{3+}| \left[1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} + K \frac{k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} |\text{H}_2\text{A}| \right]$$

$$C_A = |\text{H}_2\text{A}| \left[1 + \frac{k_1}{|\text{H}^+|} + \frac{k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} + K \frac{k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} |\text{Cr}^{3+}| \right]$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = |\text{Cr}^{3+}| \left[1 + \frac{\beta_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\beta_2}{|\text{H}^+|^2} + \frac{K k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} \right] \times \frac{1}{1 + \frac{k_1}{|\text{H}^+|} + \frac{k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} + \frac{K k_1 k_2}{|\text{H}^+|^2} |\text{Cr}^{3+}|}$$

- Acide arsonoacétique

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = |\text{Cr}^{3+}| + |\text{Cr}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Cr}(\text{OH})_2^+| + |\text{CrA}|$$

$$C_A = |\text{H}_3\text{A}| + |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^{2-}| + |\text{A}^{3-}| + |\text{CrA}|$$

$$C_{Cr^{3+}} = |Cr^{3+}| \left(1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} + \frac{Kk_3}{|H^+|} |HA^{2-}| \right)$$

$$C_A = |HA^{2-}| \left(1 + \frac{k_3}{|H^+|} + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_2k_1} + \frac{Kk_3}{|H^+|} |Cr^{3+}| \right)$$

$$C_{Cr^{3+}} = |Cr^{3+}| \left(1 + \frac{\beta_1}{|H^+|} + \frac{\beta_2}{|H^+|^2} + \frac{Kk_3}{|H^+|} \right) \times \frac{1}{1 + \frac{k_3}{|H^+|} + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_1k_2} + \frac{Kk_3}{|H^+|} |Cr^{3+}|}$$

La concentration en ions Cr^{3+} se déduit de la résolution de l'équation du second degré, les autres concentrations s'obtiennent à l'aide des constantes. L'évolution de ces concentrations est donnée par les figures (15) (acide méthylarsonique) et (16) (acide arsonoacétique) ; seules les espèces ayant une concentration raisonnable sont représentées.

Nous voyons immédiatement que le complexe avec l'acide arsonoacétique existe en milieu très acide, environ une unité de pH d'écart existe entre les deux complexes. Ceci semble normal de par la stabilité plus grande de ce complexe par rapport à l'autre, stabilité due au caractère plus basique de la troisième acidité de $COOHCH_2AsO_3H_2$ par rapport à la deuxième acidité de $CH_3AsO_3H_2$.

Fig.15

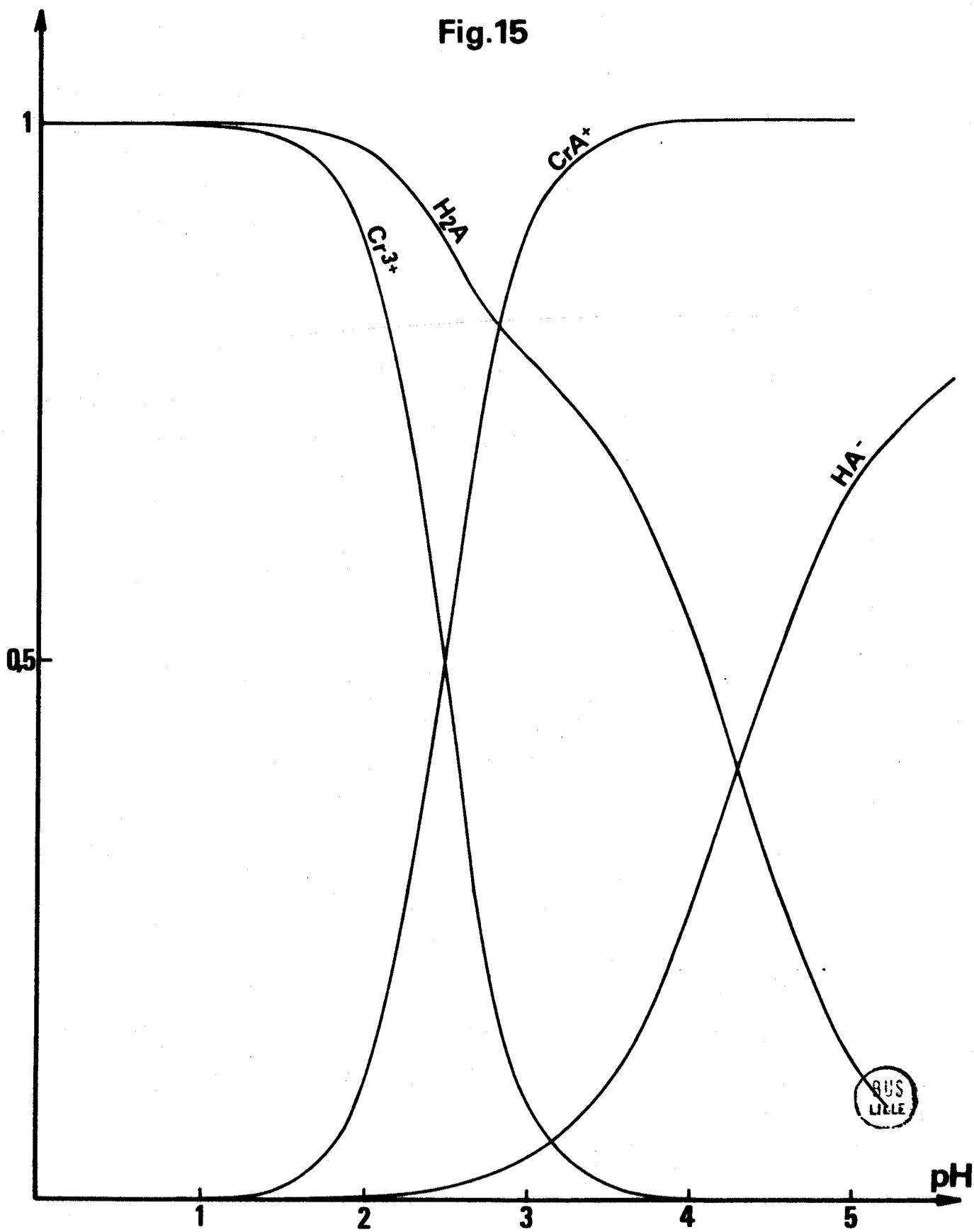
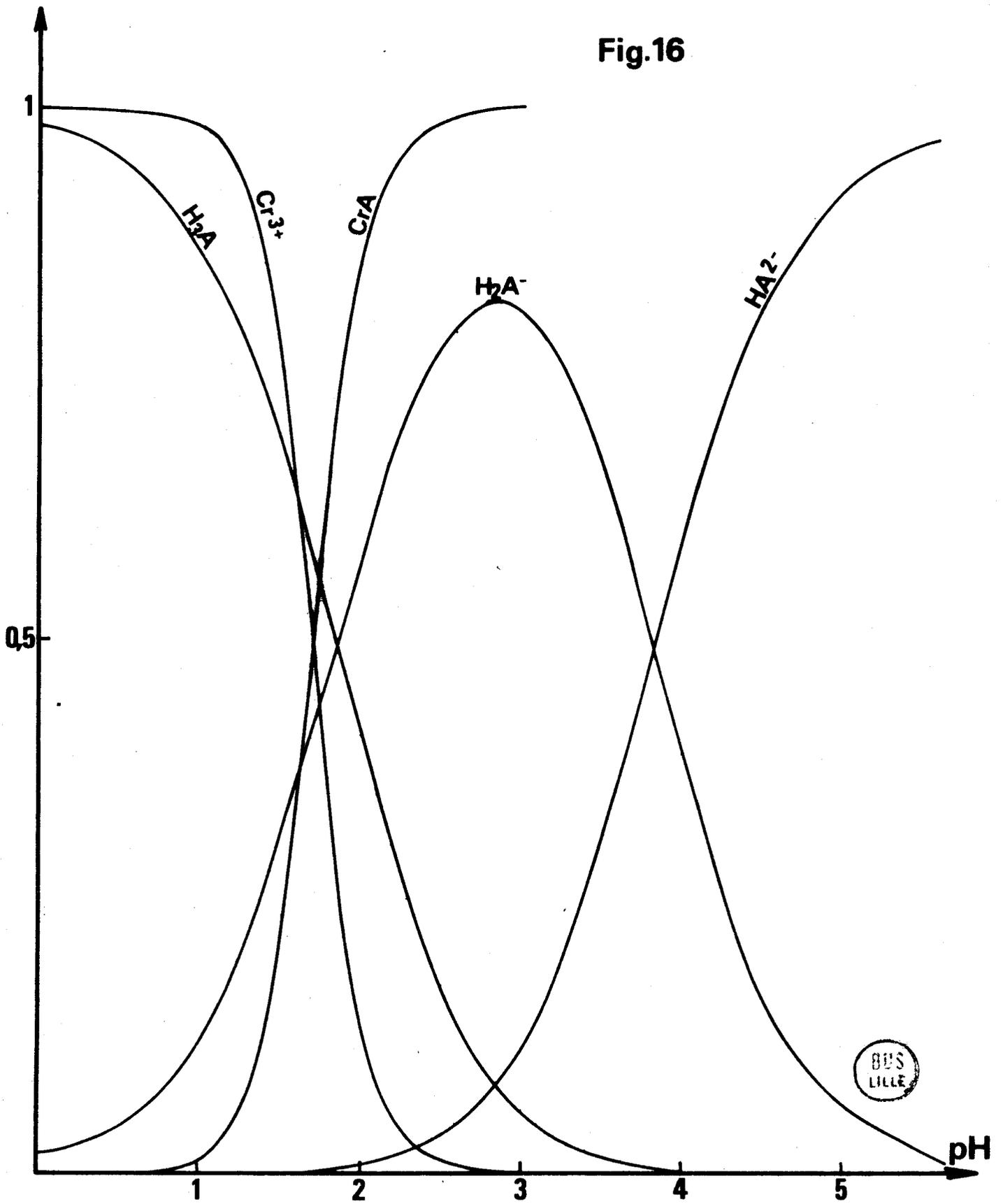


Fig.16



CHAPITRE V

INTERACTION DES IONS METALLIQUES Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+}

ET DE L'ACIDE ARSONOACETIQUE

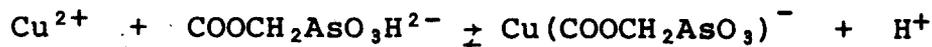
A) INTERACTION DES IONS Cu^{2+} ET DE L'ACIDE ARSONOACETIQUE

I - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

1) Addition d'arsonoacétate disodique à une solution de nitrate de cuivre.

La figure 17 représente les variations de la conductance en fonction du rapport arsonoacétate de sodium / Cu^{2+} lors de l'addition du sel de sodium à une solution de nitrate de cuivre, les concentrations des solutions initiales étant identiques ($1,07 \cdot 10^{-3}$ M/l).

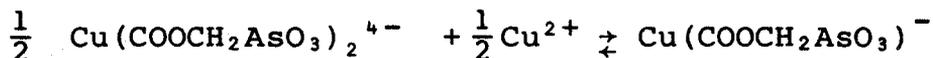
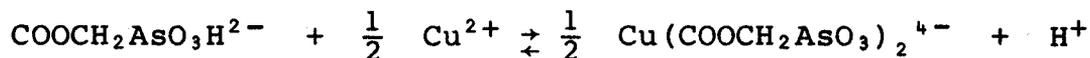
La courbe présente deux points singuliers correspondant aux rapports arsonoacétate/ Cu^{2+} égaux à 1/1 et 2/1. La conductance est toujours croissante. Cela s'explique à l'aide des équilibres suivants :



Dans un premier temps, nous avons la libération d'un proton, ce qui fait augmenter la conductance puis, quand le rapport arsonoacétate/ $\text{Cu}^{2+} = 1$ est atteint, il y a une nouvelle libération d'un H^+ en même temps qu'une formation d'ions portant 4 charges négatives, la conductance augmente plus fortement. Quand le rapport 2 est atteint, il y a excès d'ions $(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3\text{H})^{2-}$ dont la conductance s'ajoute à celle des ions précédents, compensant largement l'effet de dilution, ce qui explique l'accroissement de la conductivité spécifique.

2) Addition de nitrate de cuivre à une solution d'arsonoacétate disodique.

La concentration de l'arsonoacétate est $5 \cdot 10^{-4}$ M/l. Comme précédemment, la conductance croît constamment mais il n'apparaît qu'un seul point singulier correspondant au rapport Cu^{2+} /arsonoacétate égal à 1 (figure 18). Cela est dû au fait que le complexe 1/1 est le plus stable en milieu faiblement acide.



II - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons neutralisé, par la soude, différents mélanges acide arsonoacétique - ions Cu^{2+} en proportions variables en gardant constante la concentration en acide (10^{-3} M/l) et la force ionique ($I = 0,1$) (figure 19). Cette figure montre que plus le rapport Acide/ Cu^{2+} diminue, plus les courbes de titrage sont décalées vers les milieux acides. Le point d'inflexion, correspondant à la deuxième neutralisation est moins marqué, d'autant que la concentration en ions Cu^{2+} est plus élevée, il en est de même pour le point correspondant à la troisième neutralisation. Il nous faut aussi noter qu'à partir d'un rapport Acide/ Cu^{2+} inférieur à 4/1, le pH des solutions n'est plus stable au-dessus d'une certaine valeur. Nous remarquons d'ailleurs sur les courbes, la présence d'un palier vers pH 5,5 qui correspond à la précipitation de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

La conductimétrie nous a suggéré l'existence de deux complexes formés dans les rapports arsonoacétate/ Cu^{2+} égaux à 1/1 et 2/1. Il s'agit donc des complexes CuA^- et CuA_2^{4-} dont nous avons déterminé les constantes de stabilité β_1 et β_2 .

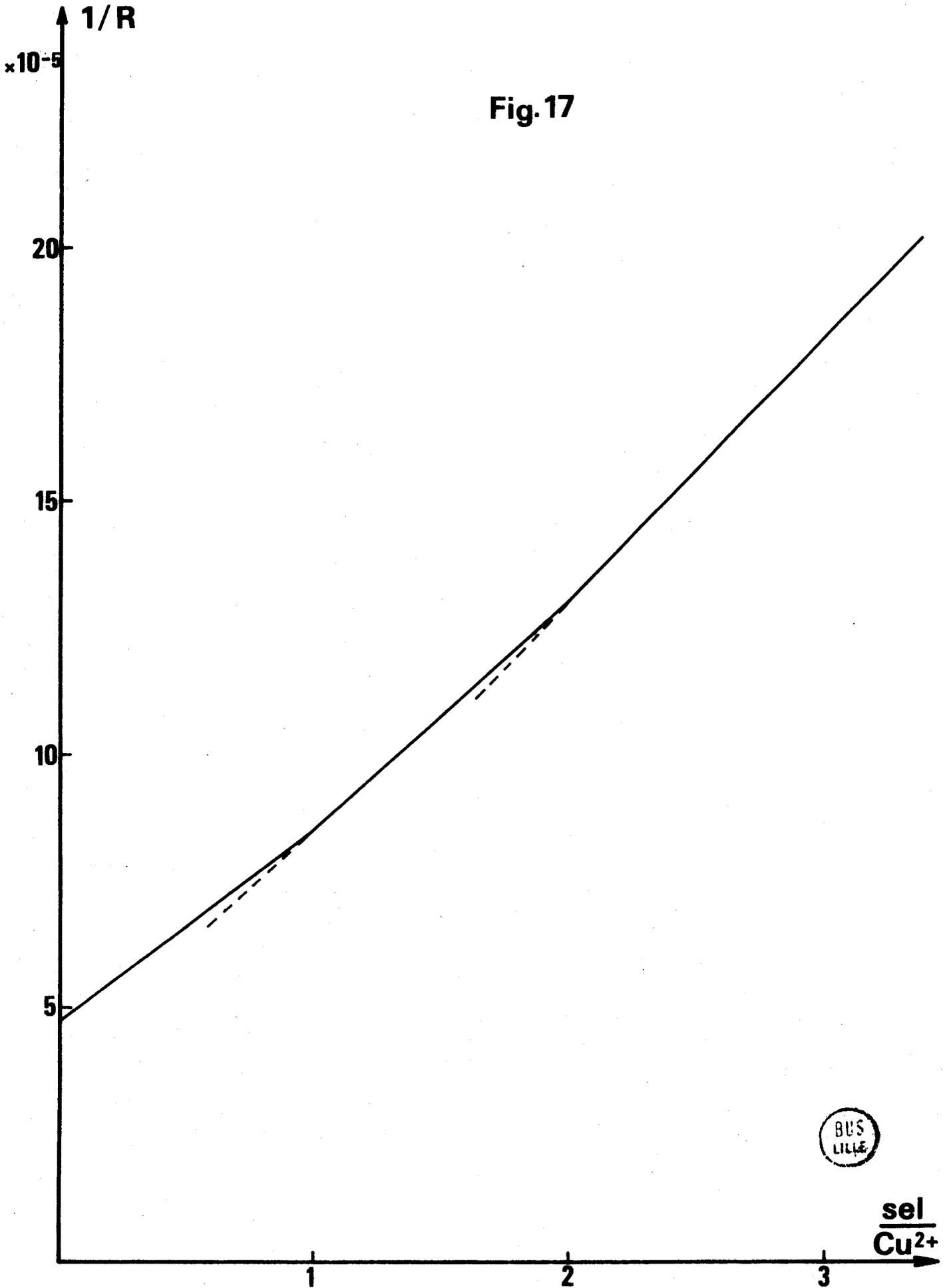
Cela est possible en utilisant les relations de conservation de masse et de neutralité électrique :

Conservation de masse :

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = |\text{Cu}^{2+}| + |\text{CuA}^-| + |\text{CuA}_2^{4-}|$$

$$C_{\text{A}} = |\text{H}_3\text{A}| + |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^{2-}| + |\text{A}^{3-}| + |\text{CuA}^-| + |\text{CuA}_2^{4-}|$$

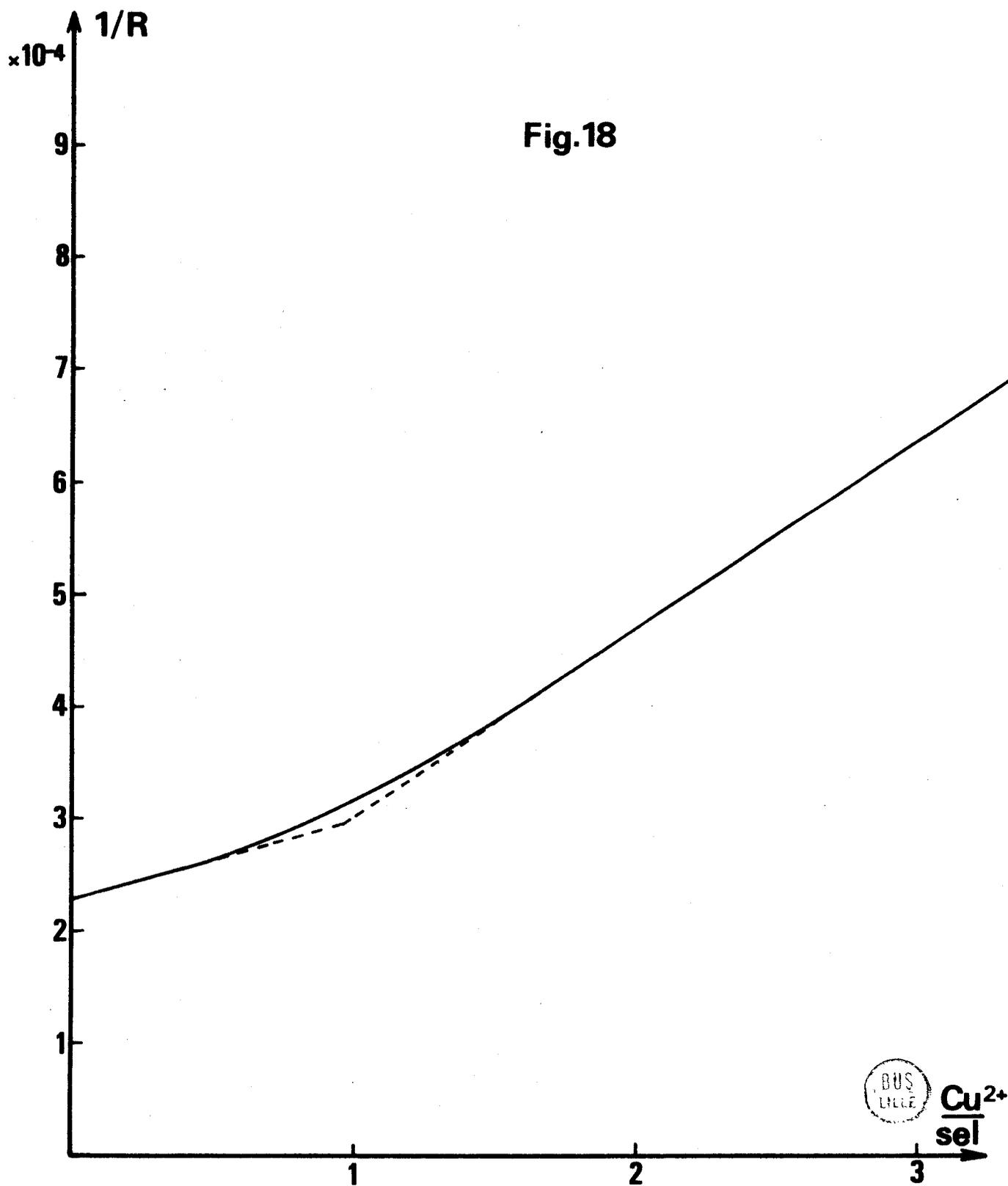
Fig. 17

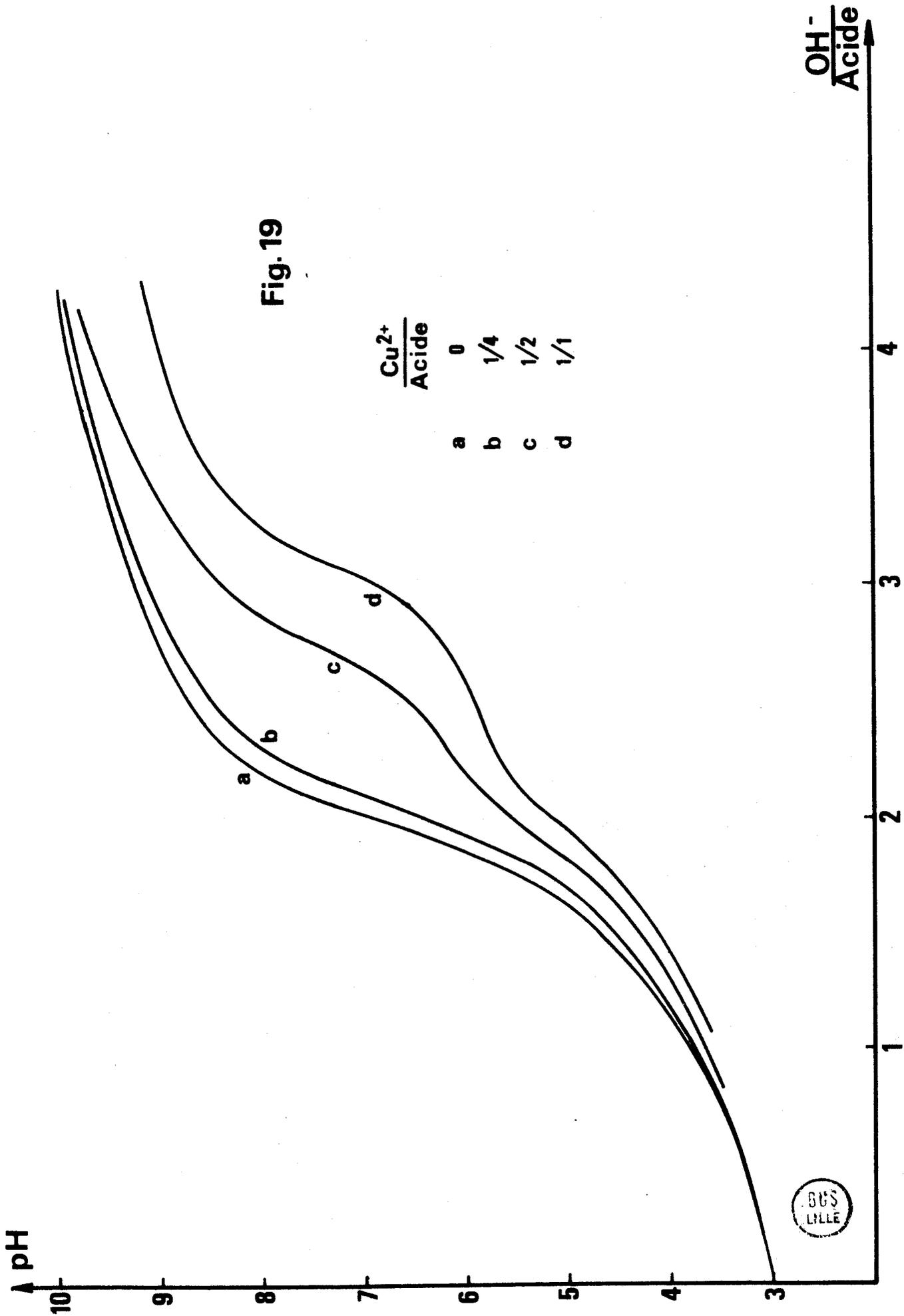


BUS
LILLE

$\frac{sel}{Cu^{2+}}$

Fig.18





Neutralité électrique :

$$|\text{H}^+| + |\text{Na}^+| + 2 |\text{Cu}^{2+}| = |\text{NO}_3^-| + |\text{H}_2\text{A}^-| + 2 |\text{HA}^{2-}| + 3 |\text{A}^{3-}| + |\text{CuA}^-| + 4 |\text{CuA}_2^{4-}|$$

En combinant ces équations, nous obtenons :

$$3 |\text{H}_3\text{A}| + 2 |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^{2-}| = 3C_A - 2C_{\text{Cu}^{2+}} - |\text{H}^+| - |\text{Na}^+| + |\text{OH}^-| + |\text{NO}_3^-|$$

aux pH considérés, la forme HA^{2-} est prépondérante :

$$|\text{HA}^{2-}| \left(1 + \frac{2|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{3|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right) = 3C_A - 2C_{\text{Cu}^{2+}} - |\text{H}^+| - |\text{Na}^+| + |\text{OH}^-| + |\text{NO}_3^-|$$

La fonction de formation de BJERRUM \bar{n} , qui représente le nombre moyen de ligands par atome de métal, peut s'écrire :

$$\bar{n} = \frac{C_A - \left(|\text{H}_3\text{A}| + |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^{2-}| + |\text{A}^{3-}| \right)}{C_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$\text{soit : } \bar{n} = \frac{|\text{CuA}^-| + 2 |\text{CuA}_2^{4-}|}{|\text{Cu}^{2+}| + |\text{CuA}^-| + |\text{CuA}_2^{4-}|}$$

$$\text{En posant : } \beta_1 = \frac{|\text{CuA}^-|}{|\text{Cu}^{2+}| |\text{A}^{3-}|}$$

$$\text{et : } \beta_2 = \frac{|\text{CuA}_2^{4-}|}{|\text{Cu}^{2+}| |\text{A}^{3-}|^2}$$

nous pouvons écrire :

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 |\text{A}^{3-}| + 2 \beta_2 |\text{A}^{3-}|^2}{1 + \beta_1 |\text{A}^{3-}| + \beta_2 |\text{A}^{3-}|^2}$$



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

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) |A^{3-}|} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2-\bar{n}) |A^{3-}|}{(1-\bar{n})}$$

La représentation graphique de cette fonction permet d'obtenir les valeurs de β_1 et de β_2 .

Les calculs ont été faits sur des mélanges contenant $1,21 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide et des concentrations en ions Cu^{2+} variables ; les rapports acide/ Cu^{2+} étant égaux à 1/1, 2/1 et 4/1.

La figure 20 représente les variations de $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) |A^{3-}|}$ en fonction de $\frac{(2-\bar{n}) |A^{3-}|}{1-\bar{n}}$ pour le rapport acide/ $Cu^{2+} = 2/1$.

Nous trouvons ainsi :

$$\beta_1 = 1,65 \cdot 10^5$$

$$\beta_2 = 1,12 \cdot 10^{11}$$

$$\text{d'où: } k_2 = 6,81 \cdot 10^5$$

Dans les calculs précédents, nous n'avons pas mentionné la présence des complexes hydroxydes de cuivre, mais nous avons travaillé dans des conditions telles que leur concentration était négligeable par rapport aux autres espèces en solution.

D'autre part, par rapport à Ni^{2+} et Co^{2+} , nous constatons que l'abaissement de pH est plus important, dans le cas de Cu^{2+} . Ceci indique une stabilité plus grande des complexes que confirment les résultats ultérieurs.

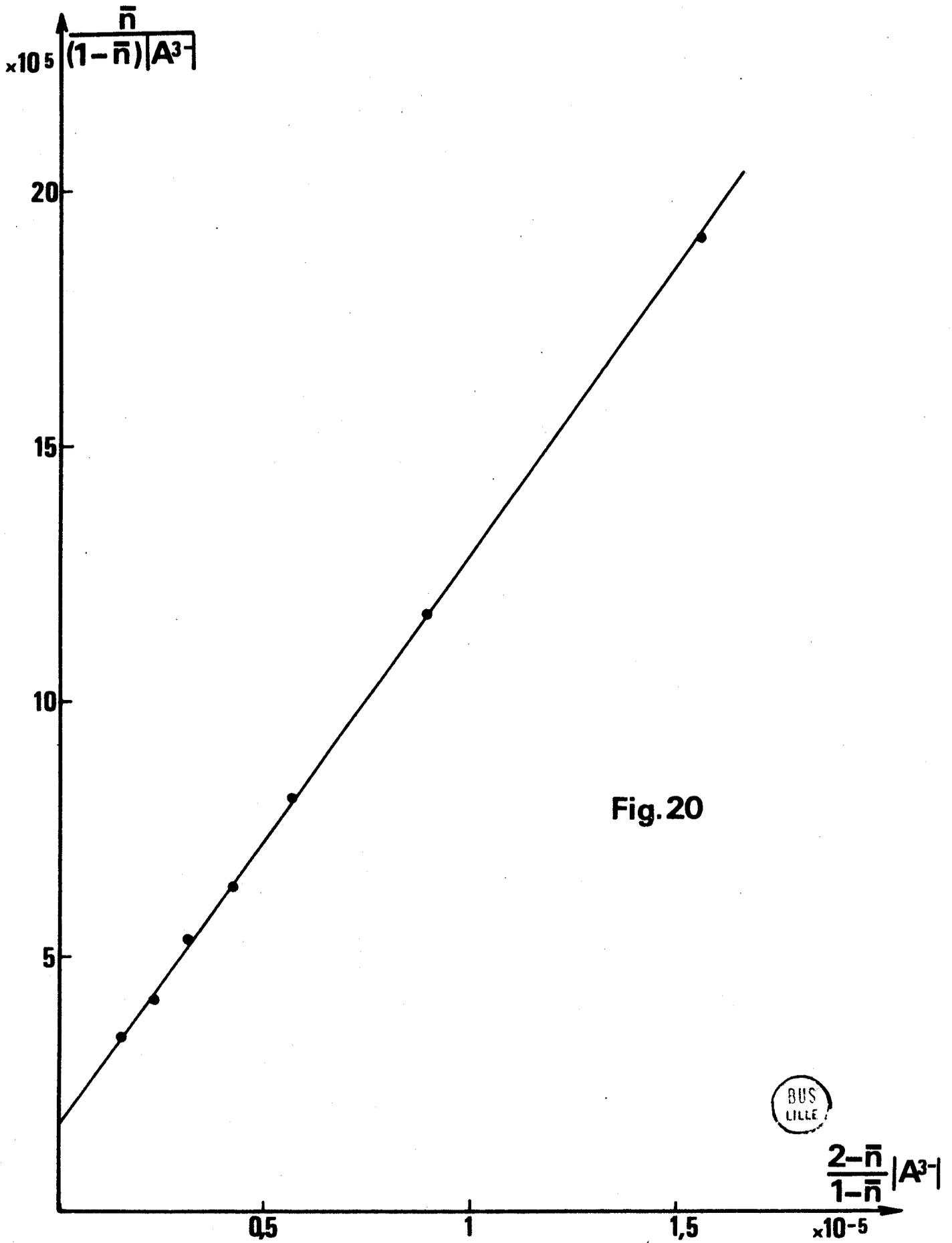


Fig. 20

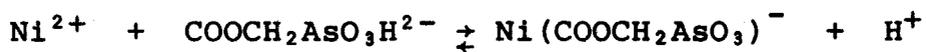
BUS
LILLE

B) INTERACTION DES IONS Ni²⁺ ET DE L'ACIDE ARSONOACETIQUE

I - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

1) Addition d'arsonoacétate disodique à une solution de nitrate de nickel

A une solution de nitrate de nickel $1,02 \cdot 10^{-3}$ M/l , nous avons ajouté une solution d'arsonoacétate de sodium. La courbe de la conductance (figure 21) obtenue lors de cette addition est toujours croissante et présente deux points remarquables, le premier pour un rapport sel/Ni²⁺ égal à 1, l'autre, très faiblement marqué pour un rapport 2/1. Comme pour les ions Cu²⁺, nous pouvons envisager les équilibres suivants :



2) Addition d'ions Ni²⁺ à une solution d'arsonoacétate disodique

Comme dans le cas du cuivre, la courbe de la conductance obtenue est toujours croissante et présente un seul point singulier pour un rapport Ni²⁺/sel = 1/1 (figure 22)

II - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons neutralisé différents mélanges contenant une concentration constante ($2,21 \cdot 10^{-3}$ M/l) en acide arsonoacétique et des quantités variables de nitrate de nickel (figure 23). L'ensemble des courbes obtenues est semblable à celui obtenu pour les ions Cu²⁺, à l'exception des paliers de précipitation d'hydroxyde Ni(OH)₂ qui ne sont pas du tout apparents, bien que les mesures soient peu stables pour les rapports élevés. En utilisant les mêmes relations que pour les ions Cu²⁺ nous avons :

$$\bar{n} = \frac{C_A - \left(|H_3A| + |H_2A^-| + |HA^{2-}| + |A^{3-}| \right)}{C_{Ni^{2+}}}$$

et

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) |A^{3-}|} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2-\bar{n}) |A^{3-}|}{(1-\bar{n})}$$

La figure 24 représente les variations de la fonction

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) |A^{3-}|} = f \frac{(2-\bar{n}) |A^{3-}|}{(1-\bar{n})} \text{ pour un rapport acide arsonoacétique/Ni}^{2+}$$

égal à 4/1.

Cette courbe se présente sous forme de deux droites : l'une horizontale caractérisant un seul complexe NiA^- , prédominant en milieu faiblement acide (4,5 - 6,5), l'autre de pente marquée indiquant la coexistence de deux complexes NiA^- et NiA_2^{4-} .

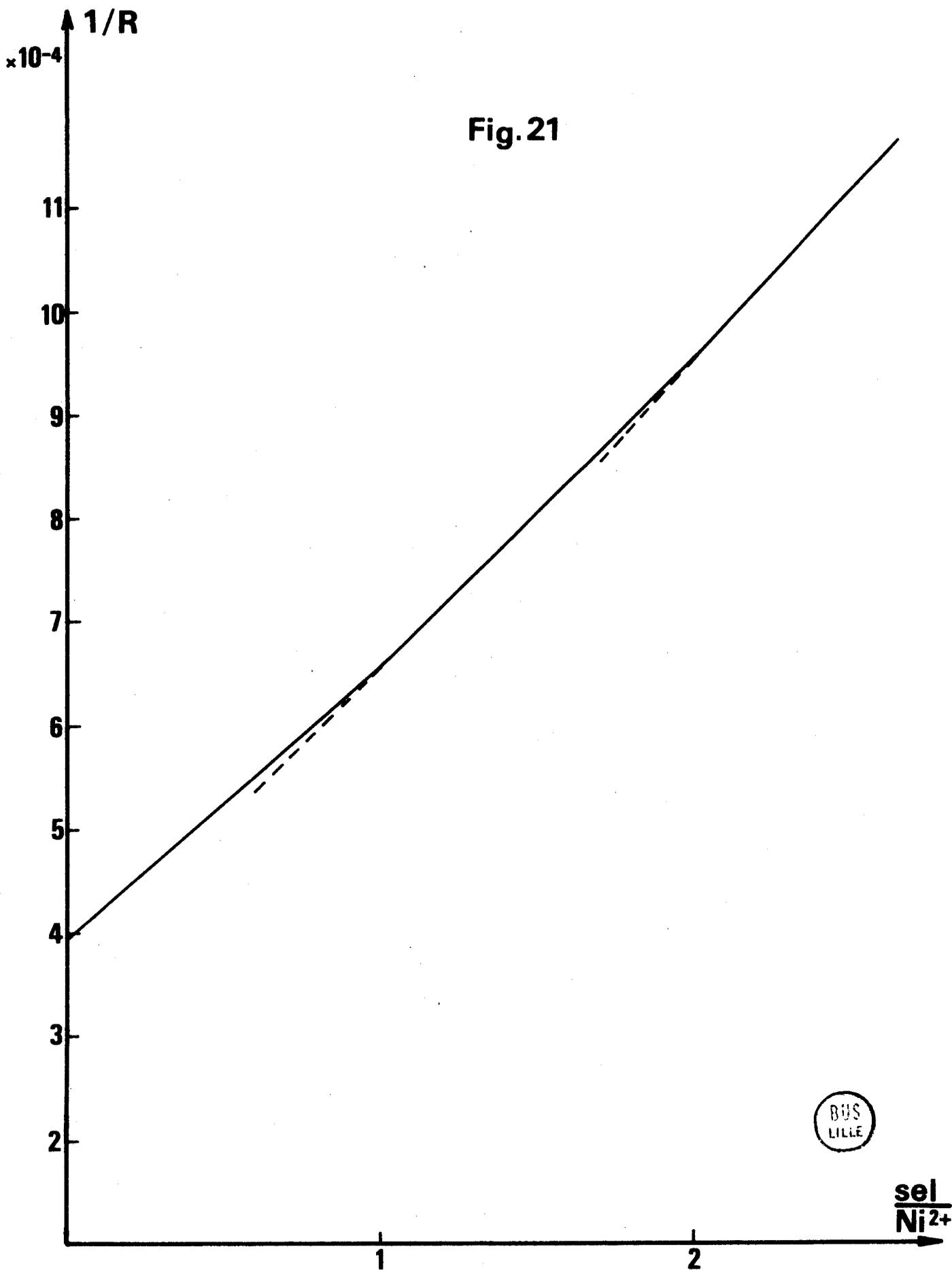
Nous obtenons à force ionique 0,1 ($NaNO_3$) :

$$\beta_1 = 1,20 \cdot 10^4$$

$$\beta_2 = 3,33 \cdot 10^7$$

d'où : $k_2 = 2,77 \cdot 10^3$

Nous constatons que pour l'ion Ni^{2+} le premier complexe $Ni(COOCH_2AsO_3)^-$ est plus stable que le second $Ni(COOCH_2AsO_3)_2^{4-}$.



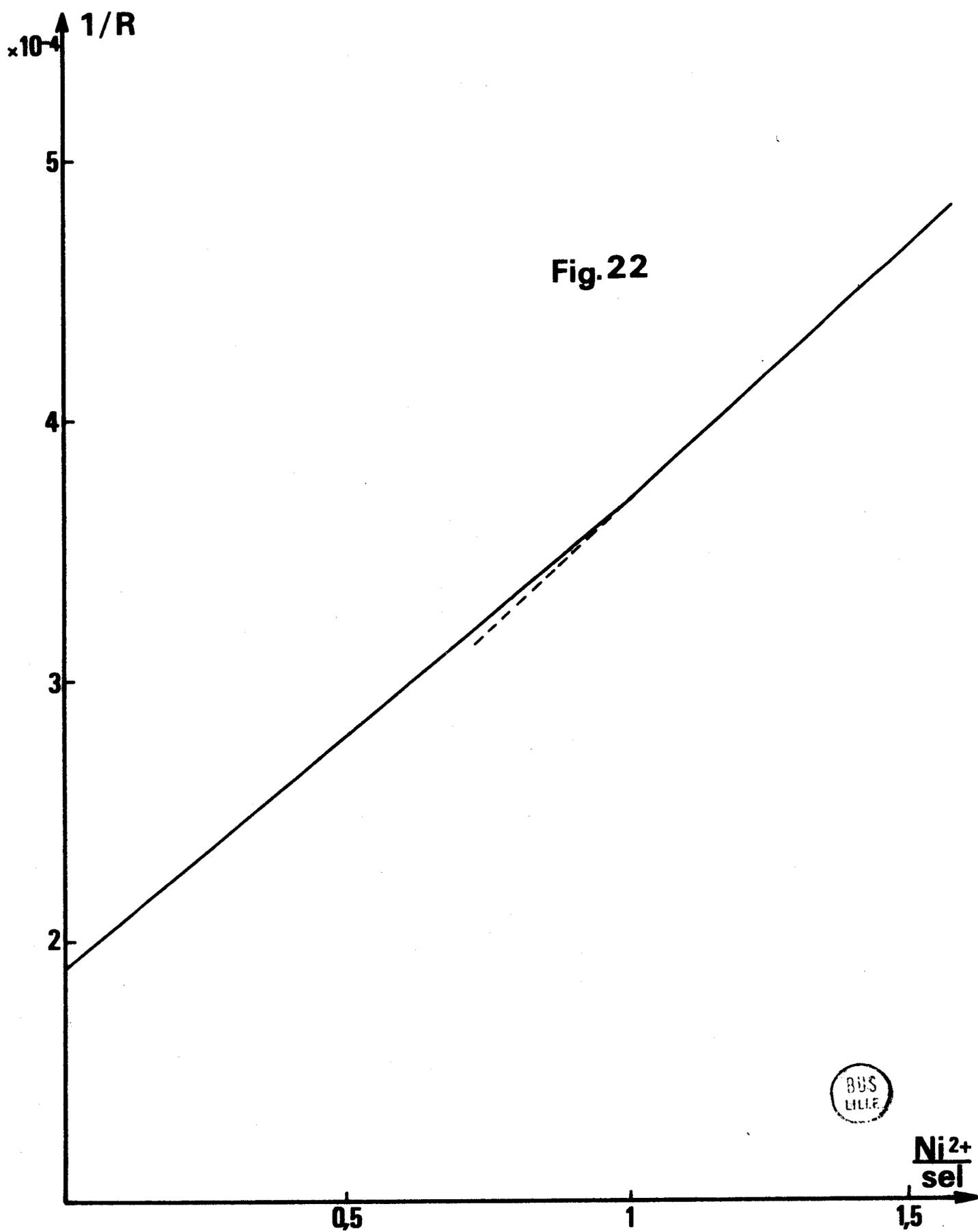


Fig.22



Ni^{2+}
sel

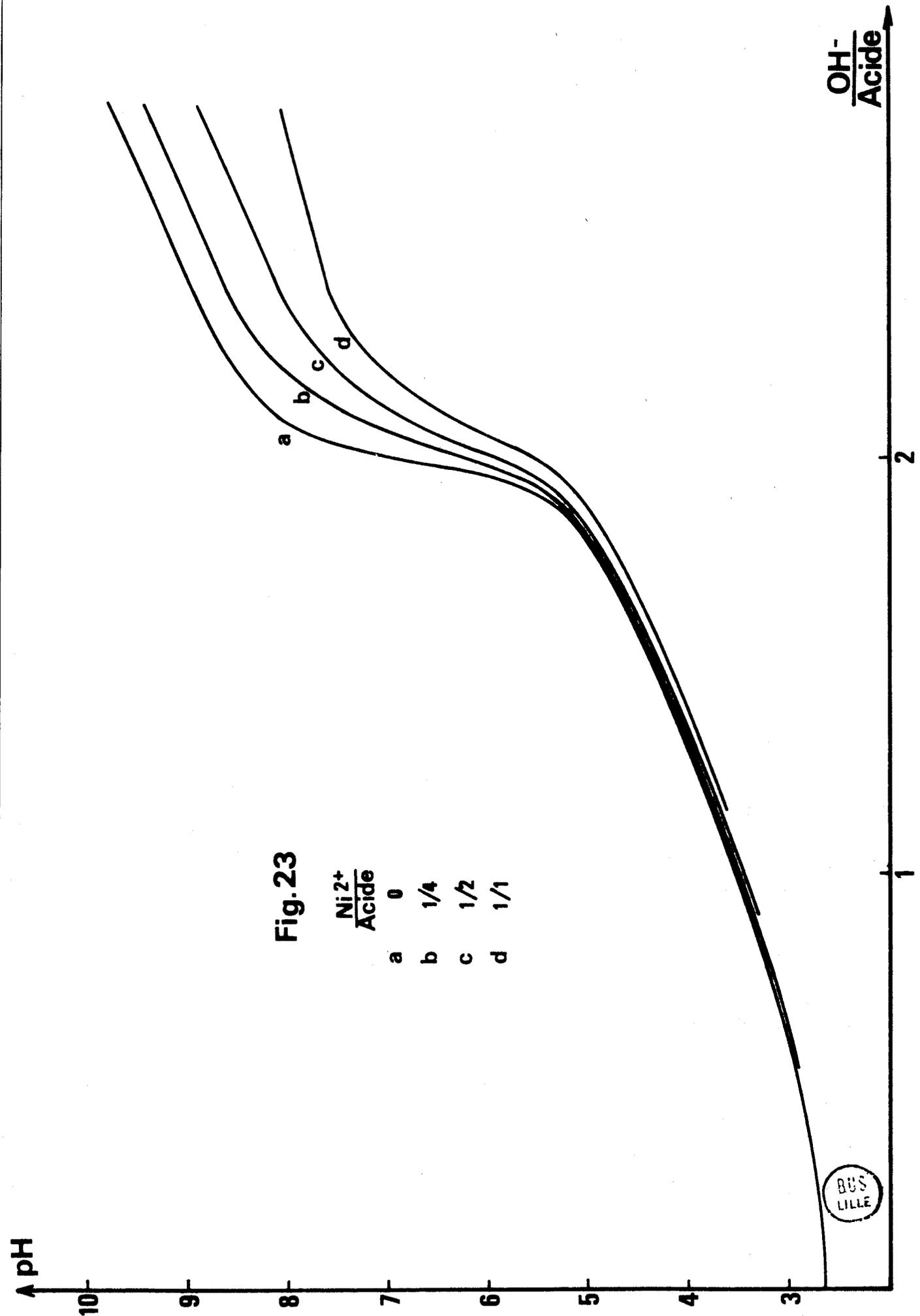


Fig. 23

Ni^{2+}
 Acide
 a 0
 b 1/4
 c 1/2
 d 1/1

BUS LILLE

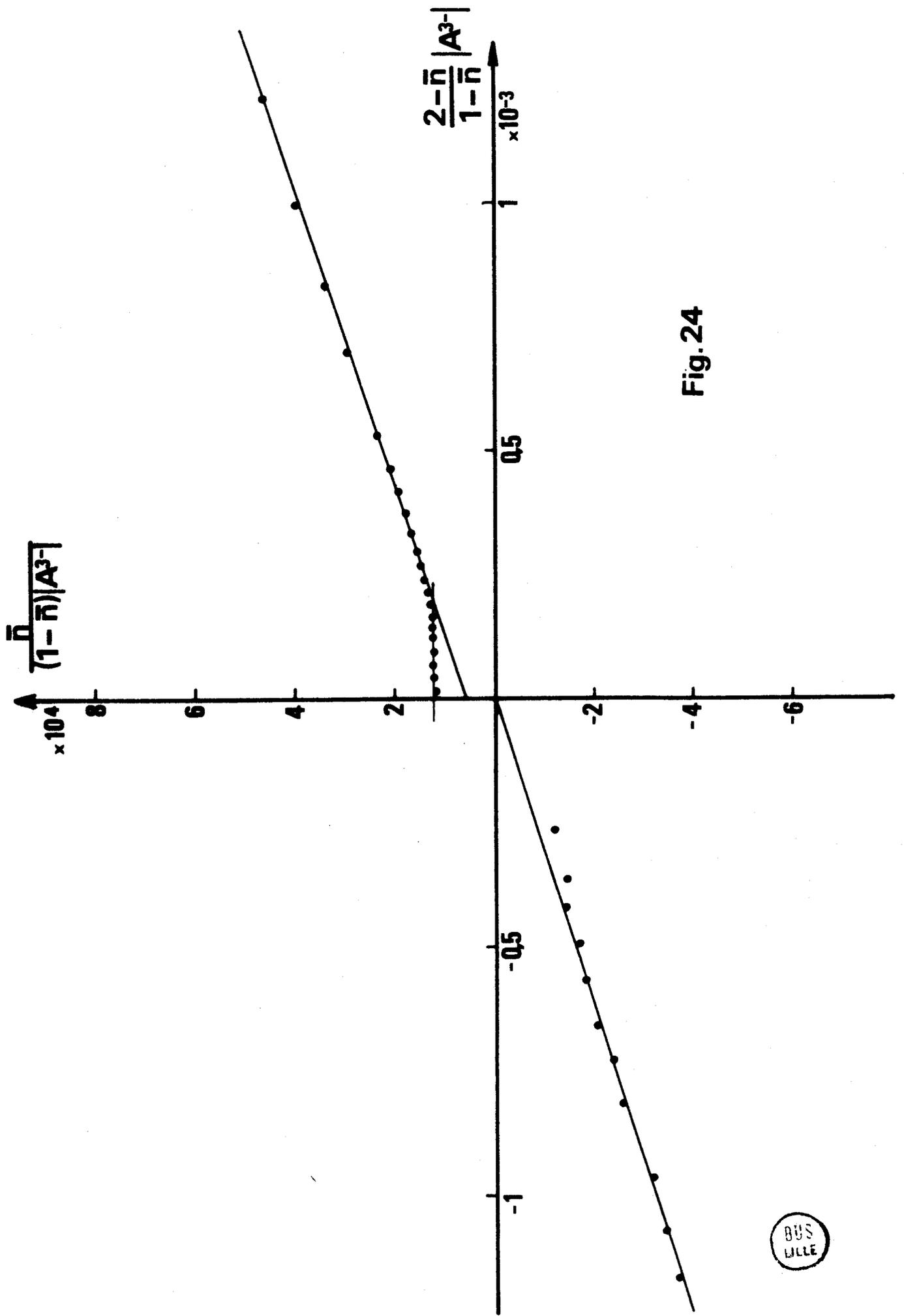


Fig. 24



C) INTERACTION DES IONS Co^{2+} ET DE L'ACIDE ARSONOACETIQUE

I - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

La figure 25 représente les variations de la conductance lors de l'addition d'acide arsonoacétique à une solution d'ions Co^{2+} de concentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$. La courbe présente un point singulier très voisin du rapport acide/ Co^{2+} égal à 1. Cela laisse supposer une valeur très faible pour la constante de stabilité du deuxième complexe $\text{Co}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)_2^{4-}$.

II - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Comme pour les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} nous avons neutralisé différents mélanges contenant l'acide arsonoacétique en concentration constante ($2,20 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$) et des quantités variables d'ions Co^{2+} dans des rapports 1/1, 1/2 et 1/4 (figure 26).

L'allure des courbes est la même que dans le cas du nickel et du cuivre mais l'abaissement de pH est plus faible. Nous constatons en effet qu'il n'y a pas de décalage entre les différentes courbes jusqu'à pH 6. Cela est dû au fait que les complexes sont moins stables dans le cas du cobalt que dans le cas du nickel.

Comme précédemment, nous avons représenté la fonction :

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1) |A^{3-}|} = f \left[\frac{2-\bar{n} |A^{3-}|}{1-\bar{n}} \right] \quad (\text{figure 27})$$

Les valeurs des constantes sont toujours obtenues à force ionique 0,1

$$\beta_1 = 1,51 \cdot 10^4$$

$$\beta_2 = 2,27 \cdot 10^6$$

donc $k_2 = 1,50 \cdot 10^2$

Le complexe $\text{Co}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)^-$ est plus stable que le complexe $\text{Co}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)_2^{4-}$

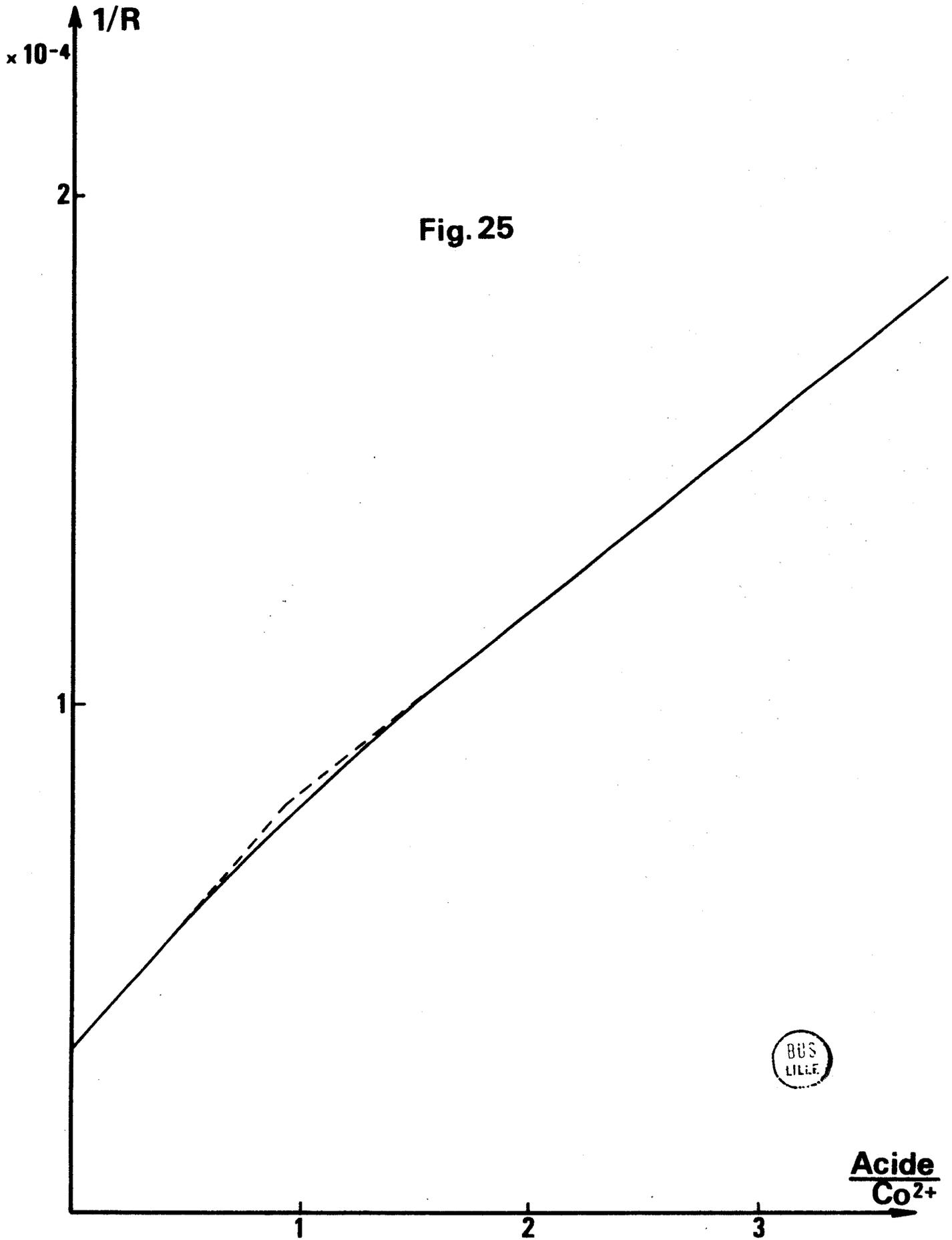
Conclusion

L'acide arsonoacétique et ses ions donnent avec les cations Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} des complexes de la forme $\text{M}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)^-$ et $\text{M}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)_2^{4-}$ qui existent en milieu faiblement acide et basique. Les complexes du cobalt sont légèrement moins stables, particulièrement le second.

Dans l'ensemble, la stabilité suit la classification d'IRVING-WILLIAMS $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Par rapport à l'acide méthylarsonique, l'acide étudié présente des propriétés complexantes plus marquées. En effet, avec les mêmes cations, l'acide méthylarsonique ne donne que des composés peu solubles du type $\text{M CH}_3\text{AsO}_3$, avec, pour les ions cuivriques, des composés insolubles mixtes $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Il semble certain que la substitution a apporté un pouvoir complexant plus important dû en partie à la troisième acidité.



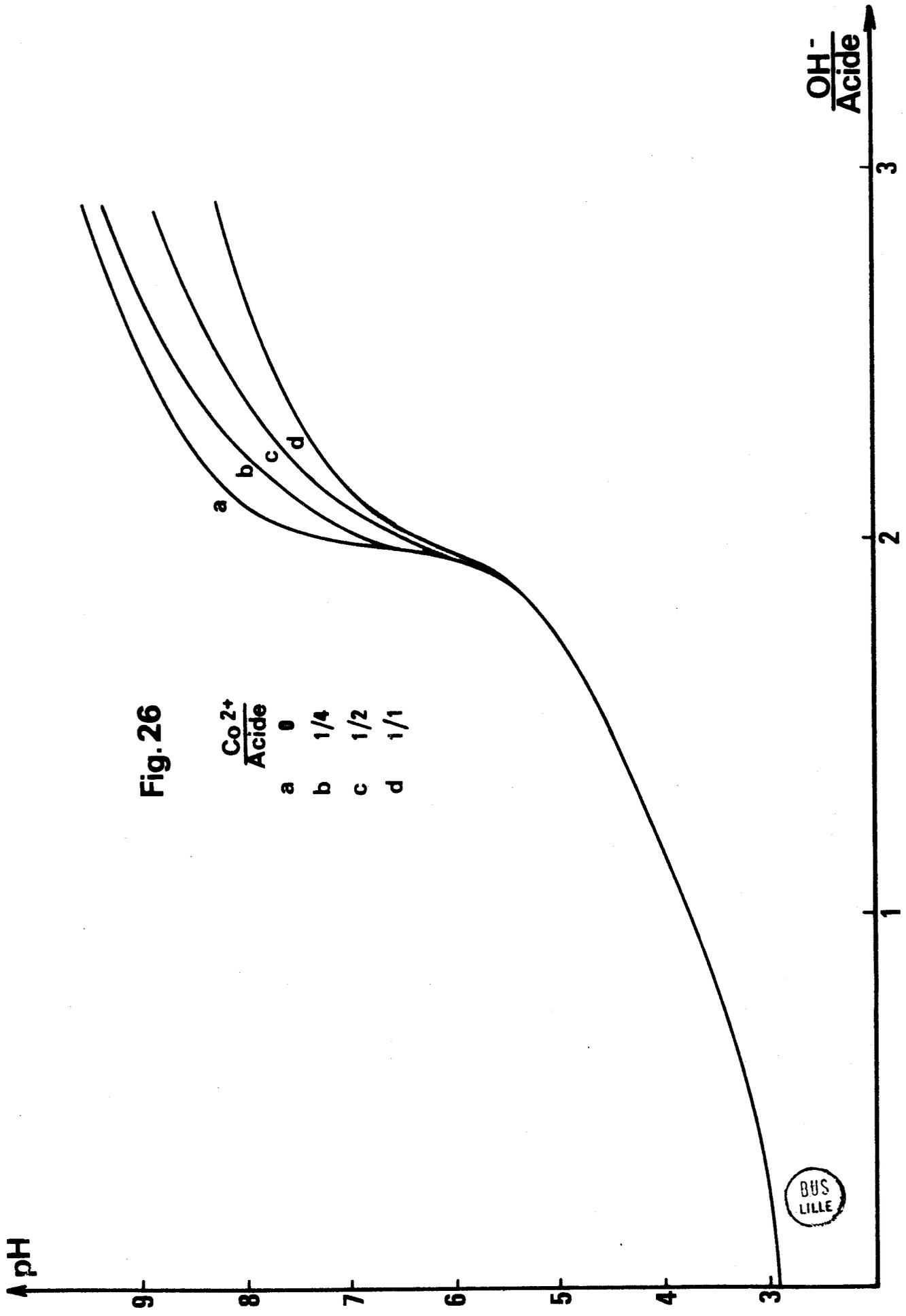
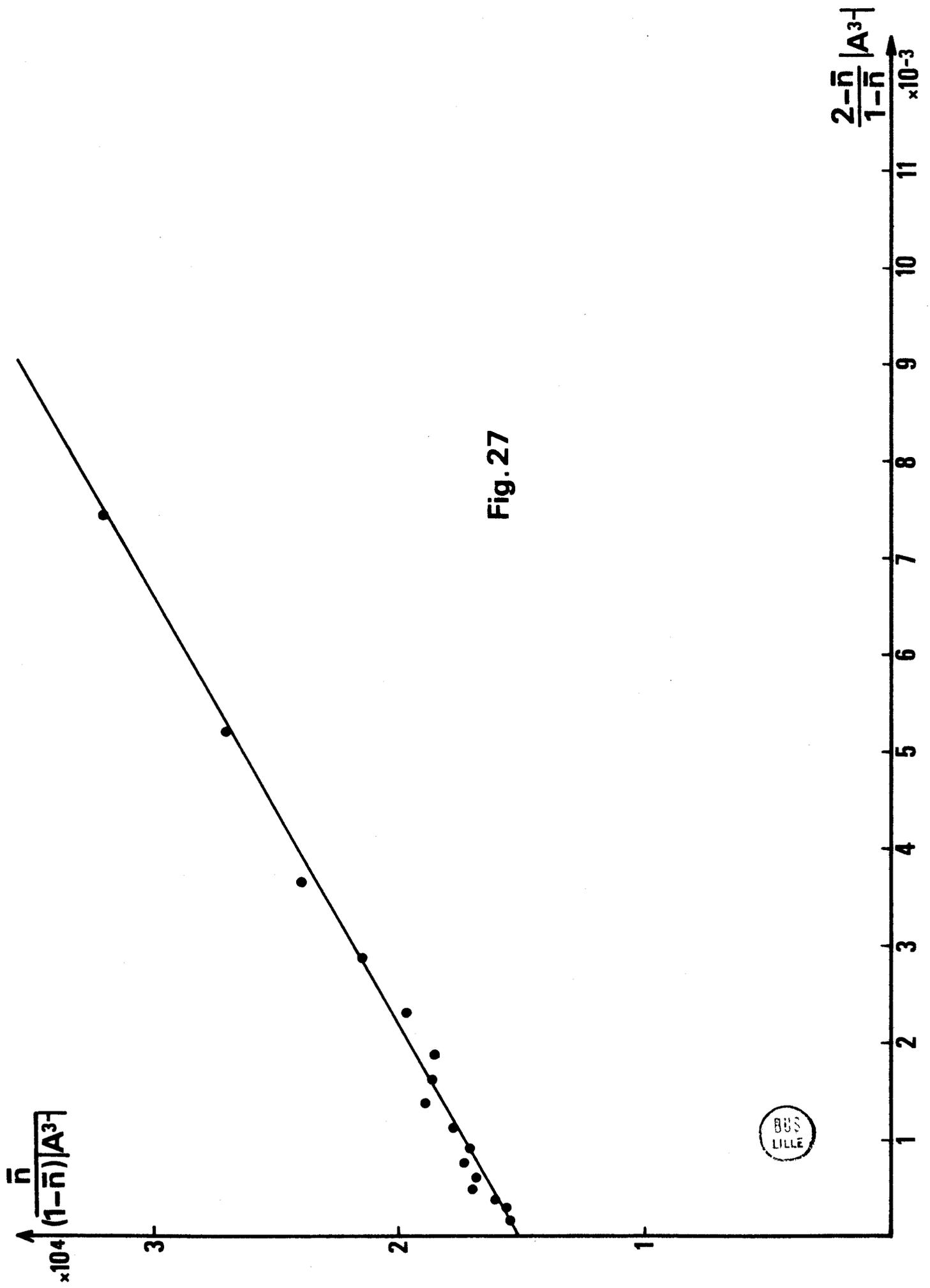


Fig. 26

	$\frac{Co^{2+}}{Acide}$
a	0
b	1/4
c	1/2
d	1/1

BUS LILLE



CHAPITRE VI

RESUME - CONCLUSIONS

L'acide arsonoacétique, dérivé carboxylique de l'acide méthylarsonique est un triacide. La première acidité du type HSO_4^- est moyenne, la seconde est faible et la troisième très faible.

Les constantes d'acidité ont été déterminées par potentiométrie pour des forces ioniques 10^{-1} M/l, $2 \cdot 10^{-1}$ M/l et $5 \cdot 10^{-1}$ M/l (milieu NaNO_3).

Les valeurs des constantes mixtes, dans lesquelles nous conservons l'activité de l'ion H^+ , sont indiquées dans le tableau suivant :

Force ionique	k_{M_1}	k_{M_2}	k_{M_3}
0,1	$9,09 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$5,95 \cdot 10^{-10}$
0,2	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$8,41 \cdot 10^{-10}$
0,5	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$

Les ions du chrome trivalent donnent des complexes, aussi bien avec l'acide arsonoacétique qu'avec l'acide méthylarsonique. Le complexe de l'acide arsonoacétique : $\text{Cr}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)$ existe en milieu très acide et a une stabilité plus grande que le complexe $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)^+$ de l'acide méthylarsonique.

Ces complexes ont été étudiés par potentiométrie et spectrophotométrie.

Les constantes de stabilité de ces complexes, déterminées par potentiométrie à 25°C et à force ionique 0,5 M/l ont pour valeur :

$$4,74 \cdot 10^{10} \text{ pour } \text{Cr}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)$$

et $9,15 \cdot 10^9 \text{ pour } \text{Cr}(\text{CH}_3\text{AsO}_3)^+$

L'acide arsonoacétique présente aussi des propriétés complexantes vis à vis des ions divalents (Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+})

Les réactions avec ces cations métalliques se traduisent par un abaissement du pH de la solution et une disparition partielle, plus ou moins marquée selon le cation, des deuxième et troisième acidités.

Ces ions donnent des complexes de rapport $\text{COOHCH}_2\text{AsO}_3\text{H}_2/\text{M}^{2+}$ égaux à 1/1 et 2/1. Les complexes existent en milieux faiblement acide et basique.

Les constantes de stabilité correspondant à ces espèces obtenues à force ionique 0,1 sont résumées dans ce tableau :

Cation	Complexes	β_1	β_2	k_2
Cu^{2+}	$\text{CuCOOCH}_2\text{AsO}_3^-$	$1,65 \cdot 10^5$		
	$\text{Cu}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)_2^{4-}$		$1,12 \cdot 10^{11}$	$6,81 \cdot 10^5$
Ni^{2+}	$\text{NiCOOCH}_2\text{AsO}_3^-$	$1,20 \cdot 10^4$		
	$\text{Ni}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)_2^{4-}$		$3,33 \cdot 10^7$	$2,77 \cdot 10^3$
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)^-$	$1,51 \cdot 10^4$		
	$\text{Co}(\text{COOCH}_2\text{AsO}_3)_2^{2-}$		$2,27 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^2$

En comparant les valeurs de β_2 nous voyons que les constantes se classent selon l'ordre établi par IRVING-WILLIAMS. Nous notons aussi que, sauf pour les ions Cu^{2+} , le premier complexe est plus stable que le second.



BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. GILLET, Thèse de 3e cycle, Lille, 1971
- 2) J. GILLET, C.R. Acad. Sc. Paris, 273, 1743, 1971
- 3) EHRLICH et BERTHEIM, Ber., 43, 926, 1910
- 4) PALMER, J. Am. Soc., 45, 3023, 1923
- 5) RAMBERG et OHMAN, Svensk. Ken. Tidskr., 36, 119, 1924
- 6) BACKER et MULDER, Rec. Trav. Chim., 55, 357, 1936
- 7) A.R. MARQUEZ, Anales. Soc. Quem. Argentina, 27, 259, 1939
- 8) MOMOKI-SATO, Anal. Chem., 41, 1286, 1969

