

50376
1976
46

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

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

Etude de l'acide 2 thio 5 nitroso barbiturique
Acidités et propriétés complexantes

par

Jean-Marie DEGORRE

Maître es Sciences

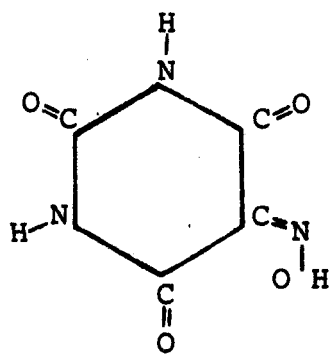
SCD LILLE 1



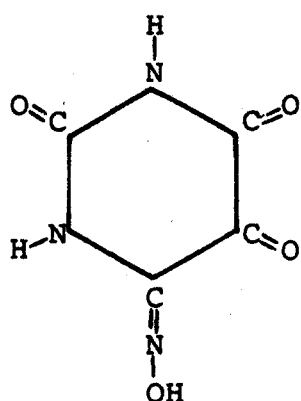
D 030 194196 8



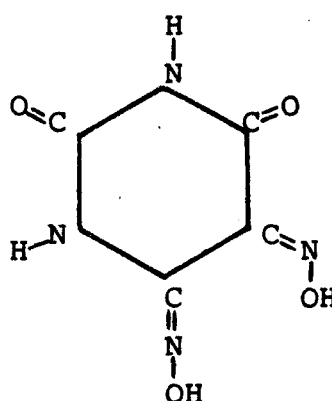
Il existe trois oximes dérivant de l'alloxanne :
 l'acide violurique (I), l'acide isoviolurique (II) et la dioxime (III).
 Nous pouvons y rattacher le dérivé soufré de l'acide violurique :
 l'acide thio 2 violurique ou alloxanne 2 thio 5 oxime (IV).



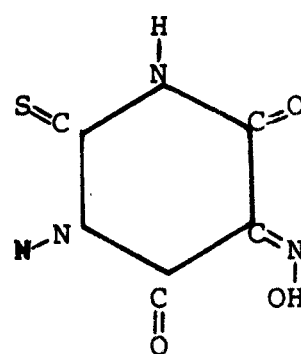
(I)



(II)

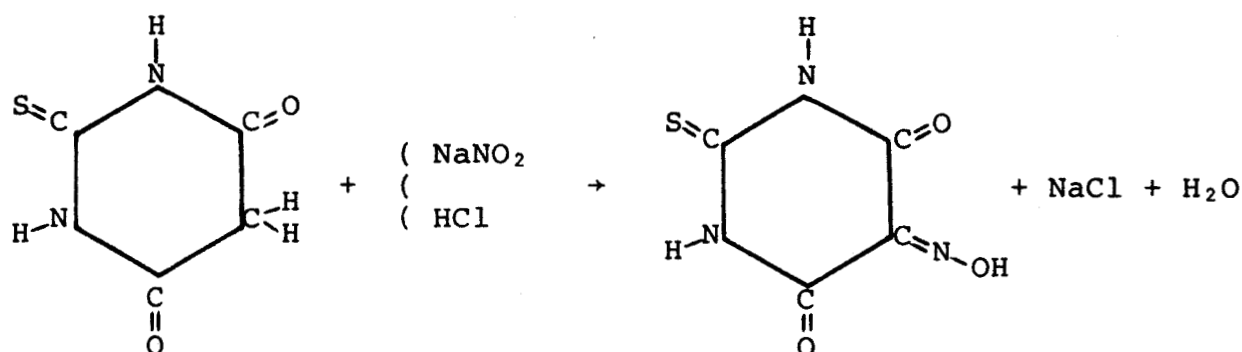


(III)



(IV)

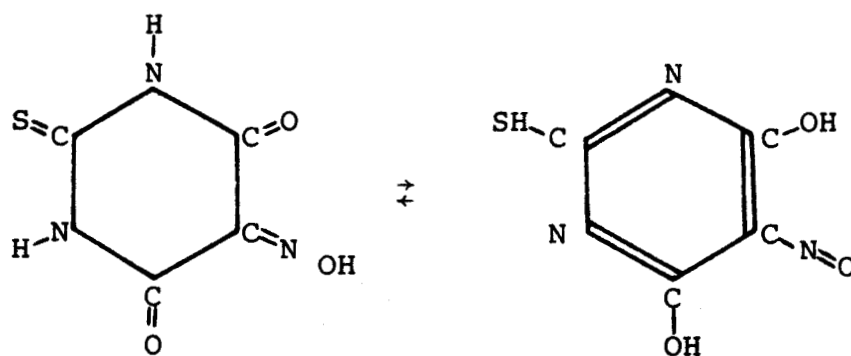
L'acide thio 2 violurique a été obtenu pour la première fois par BAEYER (1) en 1864 à partir d'un thioalloxanne puis diverses préparations ont été effectuées utilisant soit la thiourée et l'acide nitrosomalonique, soit l'acide thiobarbiturique et l'acide nitreux gazeux (2, 3). Dans la pratique, il est obtenu soit par condensation de la thiourée avec l'éther nitrosomalonique, soit par action des nitrite alcalins en milieu acide sur l'acide thiobarbiturique (nitrosation) selon la réaction :



La préparation de l'acide thiobarbiturique fait également intervenir la thiourée et des éthers maloniques. Il faut noter que, contrairement à l'acide thioviolurique, l'acide thiobarbiturique peut redonner en milieu acide fort l'acide barbiturique par détachement hydrolytique du soufre. De plus, le groupe oximiné de l'acide thioviolurique ne se laisse pas détacher par hydrolyse en donnant un thioalloxanne comme c'est le cas pour les autres oximes, c'est une différence avec l'acide violurique qui, en milieu acide, conduit à l'alloxanne et à l'hydroxylamine.

La plupart des travaux antérieurs ont pour objet la préparation de l'acide thioviolurique, de ses dérivés N substitués et de leurs sels. Mais quelques études sur ses propriétés acides et la détermination des constantes d'acidité par spectrophotométrie U.V et visible sont récemment parues (6).

Elles conduisent à considérer l'acide thioviolurique comme un triacide à constantes séparées.



Des études identiques comparant les acides violurique , thioviolurique, diphénylviolurique et diphénylthioviolurique ont été faites (7 à 13).

L'acide thioviolurique donne des sels alcalins doués de couleurs brillantes et variées ; certains existent même sous plusieurs teintes différentes selon les conditions de préparation. Cette propriété, commune aux dérivés nitrosés de la pyrimidine, a fait l'objet de nombreux travaux mais n'a pas reçu à ce jour d'explications satisfaisantes (4, 14, 15). Il est admis que cette variochromie est due partiellement à l'existence de complexes internes et partiellement à l'existence de formes tautomères, ou à l'influence de phénomènes de condensation, ou encore à l'influence du degré d'hydratation.

Nous avons trouvé également des travaux assez fragmentaires sur les complexes métalliques (9, 10, 16, 17). En effet, l'acide thioviolurique et ses dérivés N substitués, utilisés en tant qu'agents chélatants, trouvent leur emploi dans la détermination de métaux par spectrophotométrie (complexes colorés) et par gravimétrie (13, 18, 19, 20, 21). Nous avons repris l'étude de l'acide thioviolurique en solution aqueuse, à la fois sur le plan des propriétés acido-basiques et sur le plan des propriétés complexantes, étude qui s'inscrit dans le cadre d'un ensemble de travaux sur les dérivés pyrimidiniques.

Ce mémoire comprend six parties :

- I - Techniques opératoires - Méthodes analytiques
- II - Préparation de l'acide - Détermination des constantes d'acidité.
- III - Préparation et étude des sels alcalins
- IV - Etude des thioviolurates de cuivre
- V - Etude des thioviolurates de nickel et de cobalt
- VI - Etude des thioviolurates de fer et de plomb

CHAPITRE I

TECHNIQUES OPERATOIRES

METHODES ANALYTIQUES

TECHNIQUES OPERATOIRES

Toutes les solutions utilisées pour la préparation des solutions d'acide, de sels métalliques, des tampons de pH ou de force ionique sont faites avec de l'eau distillée, déionisée sur colonnes de résines mixtes (anioniques + cationiques). Cette eau, bouillie pour éliminer le gaz carbonique et refroidie à l'abri de l'air, manipulée sous courant d'azote décarbonaté et sec a une conductivité comprise entre 1 et $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

Ces solutions sont conservées à l'abri de CO_2 ; de plus, les solutions d'acide sont gardées à l'abri de la lumière. Les mesures de pH s'effectuent, selon la précision recherchée avec un pHmètre-potentiomètre TACUSSEL TS 70 (précision 0,01 unité de pH), ISIS 4000 (précision 0,005) ou radiometer PHM 52 (précision 0,001).

L'étalonnage des pHmètres se fait à l'aide des tampons hydrogénéo-phtalate de potassium (pH : 4,008) et tétraborate de sodium (9,180). Les résistances se mesurent avec un conductimètre de précision WBR, constitué par un pont de WHEATSTONE dans lequel le fil du pont est enroulé sur un tambour et réglé à l'aide d'un curseur rotatif. Un générateur 1000 Hz délivre une tension de 4 volts pour l'alimentation du pont de mesure. Un amplificateur logarithmique sert à indiquer l'équilibre du zéro du pont de mesure alternatif. Le domaine de mesure s'étend de 1 à $10^6 \Omega$, la précision étant de 0,2%. Les mesures spectrophotométriques, dans le domaine U.V et visible, sont faites sur un spectrophotomètre double faisceau JOUAN DF 170, la précision étant de 0,1 % en densité optique.

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

- l'analyse thermogravimétrique sur thermobalance ADAMEL à enregistrement graphique avec une vitesse de chauffe de $150^\circ/\text{heure}$.

- l'analyse thermique différentielle (vitesse de chauffe 150 ou $300^\circ/\text{heure}$).

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

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

METHODES ANALYTIQUES

1) Acide thioviolurique - sels alcalins

Les sels alcalins sont dosés soit par conductimétrie (variation de conductance lors de la neutralisation par l'acide chlorhydrique), soit par échange d'ions :

- sur résine cationique (Amberlite IR 120 H) les ions alcalins sont échangés contre des ions H^+ ; l'acide thioviolurique est alors dosé par pHmétrie.

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

2) Sels métalliques - composés solides isolés

Cuivre : dosage direct par complexométrie (E.D.T.A.) à pH = 5 (tampon acétate) en présence de P.A.N. $\left(\begin{array}{l} 1. \quad 2 \text{ - (pyridylazo)} \\ 2 \quad \text{- naphthol} \end{array} \right)$ comme indicateur.

L'échantillon de cuivre, primitivement neutralisé, est titré à l'ébullition par l'E.D.T.A. après addition de 5 cc de tampon et de quelques gouttes d'indicateur en solution alcoolique. Le virage est très net par passage du violet au jaune.

Cobalt : le dosage est identique à celui du cuivre : titrage direct par l'E.D.T.A. à pH 5-6 (fixé par addition d'acétate de sodium) en présence d'orangé de xylénol en solution aqueuse.

Le titrage se poursuit, à l'ébullition jusqu'à virage du rouge violet au jaune.

Nickel : la solution de nickel est traitée par un excès d'E.D.T.A., puis titrée en retour par une solution étalon de Mg^{++} .

Nous utilisons comme indicateur le noir ériochrome T en opérant à pH 10 (tampon ammoniacal).

Le virage du bleu pur au rouge vineux est très net.

Les solutions d'E.D.T.A. utilisées sont dosées par une solution étalon de zinc préparée par dissolution dans l'acide chlorhydrique d'une quantité pesée de zinc pur en grenaille.

C'est un dosage direct en présence de dithizone en milieu acétone (virage du rouge au gris).

Fer II : la solution de fer II est titrée par le bichromate de potassium jusqu'à virage au violet de l'indicateur (diphénylamine sulfonate de baruym). Le dosage a lieu en milieu $H_2SO_4 - H_3PO_4$.

Plomb : dosage par gravimétrie du sulfate de plomb. Une solution de plomb traitée par un excès d'acide sulfurique 9 N est évaporée jusqu'à fumées blanches.

Le précipité est repris par l'eau, filtré, lavé à l'acide sulfurique N puis à l'alcool, séché et pesé.

Tous les résultats ont été contrôlés par dosage des différents éléments C, N, S, H, O et métal par le service de micro-analyse du C.N.R.S.

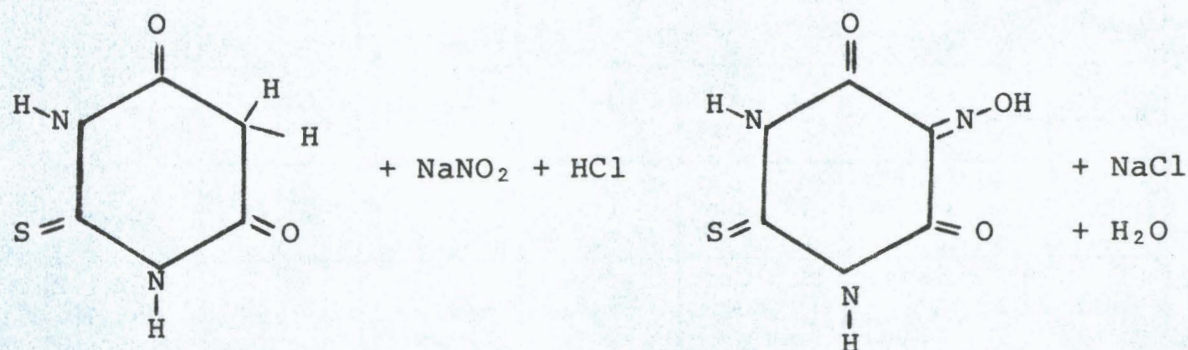
CHAPITRE II

PREPARATION DE L'ACIDE

DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE

I - PREPARATION DE L'ACIDE

La préparation la plus simple consiste en la nitrosation de l'acide thiobarbiturique, car elle ne fait intervenir que des produits facilement disponibles commercialement.



A température ordinaire, une quantité d'acide thiobarbiturique est traitée, dans très peu d'eau, par environ 1,1 fois la quantité d'acide chlorhydrique et de nitrite de sodium nécessaire à la réaction.

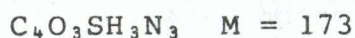
Sous une bonne agitation, nous ajoutons goutte à goutte et simultanément l'acide chlorhydrique et le nitrite, l'acide chlorhydrique restant toujours en excès par rapport au nitrite. Au bout de quelques heures, la solution d'un jaune intense est refroidie, filtrée, le précipité obtenu lavé plusieurs fois à l'eau froide puis à l'alcool.

Le composé apparaît alors d'un jaune citron très clair, la teinte s'accroissant après séchage sous vide.

L'analyse par pHmétrie correspond à un composé anhydre de masse moléculaire $M = 173$. Ceci se trouve confirmé par les valeurs trouvées par le service de microanalyse du C.N.R.S. sur les échantillons employés pour l'étude de l'acide et la préparation de certains sels.

Le tableau ci-après donne les valeurs trouvées.

Tableau 1



| Ech. \ El. | C | H | N | O | S |
|-------------|-------|------|-------|-------|-------|
| % théorique | 27,75 | 1,73 | 24,28 | 27,75 | 18,49 |
| Ech 1 | 27,94 | 1,75 | 24,37 | 27,48 | 18,57 |
| Ech 2 | 27,80 | 1,71 | 24,38 | 27,88 | 18,31 |

* S = 18,39 % d'après les travaux de LAL et DUTT (4) sur l'échantillon utilisé pour leur étude.

Les solutions d'acide conservées à l'abri de l'air et de la lumière accusent une destruction du produit de 4 % au bout d'une journée, ce qui nécessite de nouvelles préparations à chaque manipulation et interdit la détermination des constantes d'acidité par conductimétrie. Il faut noter toutefois que l'acide thiobarbiturique est encore moins stable (7 % de destruction en 1 heure), ce qui explique la quantité très faible d'eau à ajouter initialement.

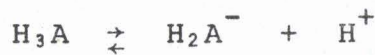
II - DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE PAR LA METHODE POTENTIOMETRIQUE

A - Théorie

Des résultats antérieurs ont montré que l'acide thioviolurique présentait trois fonctions acides nettement séparées.

Les rapports des constantes successives $\frac{k_1}{k_2}$ et $\frac{k_2}{k_3}$ ont pour valeurs respectives 710^4 et 310^4 ; il est donc possible de traiter l'acide thioviolurique comme un monoacide, dans le domaine de pH considéré.

En symbolisant l'acide thioviolurique par H_3A , les équilibres successifs s'écrivent :



Lors du titrage d'un volume V_0 d'acide thioviolurique de concentration C_0 par un volume V de soude de concentration C , les relations de conservation de masse donnent :

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

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

La neutralité électrique s'écrit :

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

Pour la première acidité, dans le domaine de pH considéré (3 à 5), les concentrations des espèces OH^- , HA^{--} et A^{3-} sont négligeables devant les autres concentrations.

Les relations précédentes deviennent :

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

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

Pour la seconde acidité, dans le domaine de pH (7,5 à 9,0), en négligeant les concentrations des espèces H^+ , H_3A et A^{---} , elles deviennent :

$$\frac{C_o V_o}{V_o + V} = |H_2A^-| + |HA^{--}|$$

$$\frac{CV}{V_o + V} = |H_2A^-| + 2 |HA^{--}| + |OH^-|$$

ce qui permet d'obtenir en tout point de la courbe de neutralisation, les concentrations en H_3A et H_2A^- :

$$|H_3A| = \frac{C_o V_o - CV}{V_o + V} - |H^+|$$

$$|H_2A^-| = \frac{2 C_o V_o - CV}{V_o + V} + |OH^-|$$

Les équilibres acide-base :



sont définis par les constantes d'acidité k_1 et k_2 . Celles-ci s'expriment de trois manières différentes :

- en activités :

$$k_{T_1} = \frac{\{H_2A^-\} \{H^+\}}{\{H_3A\}} \quad k_{T_2} = \frac{\{HA^{--}\} \{H^+\}}{\{H_2A^-\}}$$

ce sont alors les constantes thermodynamiques.

- en concentrations :

$$k_{C_1} = \frac{|H_2A^-| |H^+|}{|H_3A|} \quad k_{C_2} = \frac{|HA^{--}| |H^+|}{|H_2A^-|}$$

- à la fois en activité pour H^+ (directement accessible par la mesure du pH) et en concentrations pour les autres espèces :

$$k_{M_1} = \frac{|H_2A^-| \{H^+\}}{|H_3A|} \quad k_{M_2} = \frac{|HA^{--}| \{H^+\}}{|H_2A^-|}$$

ce sont les constantes mixtes.

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

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

Compte tenu de la dilution et de l'apparition d'espèces ioniques, elle devient,

pour la neutralisation de la première acidité :

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

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

et pour celle de la seconde acidité :

$$I'' = \frac{IV_0}{V_0+V} + \frac{1}{2} (|H_2A^-| + |HA^{--}| + |OH^-| + |Na^+|)$$

$$I'' = \frac{IV_0}{V_0+V} + \frac{1}{2} \left(\frac{C_0 V_0}{V_0+V} + |OH^-| + |Na^+| \right)$$

La formule de ROBINSON fournit les valeurs des coefficients d'activité :

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

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

Reprenant les expressions des constantes mixtes k_{M_1} et k_{M_2} , nous obtenons en passant aux logarithmes décimaux :

$$\begin{aligned} pk_{M_1} &= pH + \log \frac{|H_3A|}{|H_2A^-|} & pk_{M_2} &= pH + \log \frac{|H_2A^-|}{|HA^{--}|} \\ pk_{M_1} &= pH + \log \frac{\frac{C_o V_o - CV}{V_o + V} - |H^+|}{\frac{CV}{V_o + V} + |H^+|} & pk_{M_2} &= pH + \log \frac{\frac{2C_o V_o - CV}{V_o + V} + |OH^-|}{\frac{CV - C_o V_o}{V_o + V} - |OH^-|} \\ pk_{M_1} &= pH + \log \frac{(C_o V_o - CV) - |H^+| (V_o + V)}{CV + |H^+| (V_o + V)} & pk_{M_2} &= pH + \log \frac{(2C_o V_o - CV) + |OH^-| (V_o + V)}{CV - C_o V_o - |OH^-| (V_o + V)} \end{aligned}$$

ce qui, en divisant par $C_o V_o$ et en posant :

$$n = \frac{CV}{C_o V_o} + |H^+| \left(\frac{V_o + V}{C_o V_o} \right)$$

$$n' = \frac{CV}{C_o V_o} - |OH^-| \left(\frac{V_o + V}{C_o V_o} \right)$$

donne :

$$pk_{M_1} = pH + \log \frac{1-n}{n} \quad pk_{M_2} = pH + \log \frac{2-n'}{n'-1}$$

Une moyenne des constantes calculées en chaque point, ou les représentations graphiques des relations précédentes permettent d'obtenir une valeur des pk_{M_1} et pk_{M_2} à différentes forces ioniques.

Nous obtenons une meilleure précision en effectuant les calculs dans la zone de neutralisation de 20 % à 80 % où les approximations sont justifiées.

Un étalonnage des électrodes donnant la correspondance entre $\log C_{H^+}$ et pH dans la zone de calcul, améliore les résultats obtenus par le simple emploi de la formule de ROBINSON.

B - Résultats

La figure 1 représente la neutralisation de l'acide thioviolurique par la soude et montre la présence de deux sauts de pH, l'un très important correspondant à la première acidité, l'autre plus faible, à la seconde acidité.

Les points de demi-neutralisation donnent une valeur approximative des constantes ($pk_{M_1} = 3,95$; $pk_{M_2} \approx 8,0$). Par la suite la troisième acidité commence à être neutralisée, mais les valeurs de pH ne sont plus stables et ne peuvent être utilisées.

Nous avons déterminé en chaque point les valeurs des constantes pour deux concentrations en acide thioviolurique ($2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ M/l) et trois forces ioniques 0,1, 0,2 et 0,5 M/l (milieu nitrate de sodium) en calculant les coefficients d'activité par la formule de ROBINSON.

D'autre part les courbes $\log \left(\frac{1-n}{n} \right) = f(\text{pH})$ et $\log \left(\frac{2-n'}{n'-1} \right) = f(\text{pH})$ permettent d'obtenir les valeurs de pk_{M_1} et pk_{M_2} correspondant aux différentes forces ioniques choisies ; la figure 2 en donne un exemple pour le pk_{M_1} .

La valeur correspondante à la force ionique nulle représente le pk thermodynamique.

Les tableaux 2 et 3 rassemblent les valeurs moyennes des différentes constantes précédemment définies.

Tableau 2

| pK_M \ I | 0,1 | | 0,2 | | 0,5 | |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| concentration en acide | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| pK_{M_1} | 3,95 ₃ | 3,96 ₂ | 3,87 ₅ | 3,87 ₉ | 3,79 ₂ | 3,78 ₉ |
| pK_{M_2} | 8,82 ₁ | 8,82 ₇ | 8,73 ₅ | 8,75 ₂ | 8,57 ₅ | 8,64 ₄ |

Tableau 3

I = 0,1

| pK_{T_1} | pK_{T_2} | pK_{C_1} | pK_{C_2} |
|-------------------|-------------------|-------------------|------------|
| 4,04 ₂ | 9,09 ₀ | 3,85 ₁ | 8,72 |

Dans une seconde étape, nous avons préalablement établi la courbe pH en fonction du cologarithme de la concentration en H^+ ; pour cela, nous mesurons le pH de différentes solutions d'acide nitrique de concentration connue pour un milieu donné ($NaNO_3$: 10^{-1} , $2 \cdot 10^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-1}$).

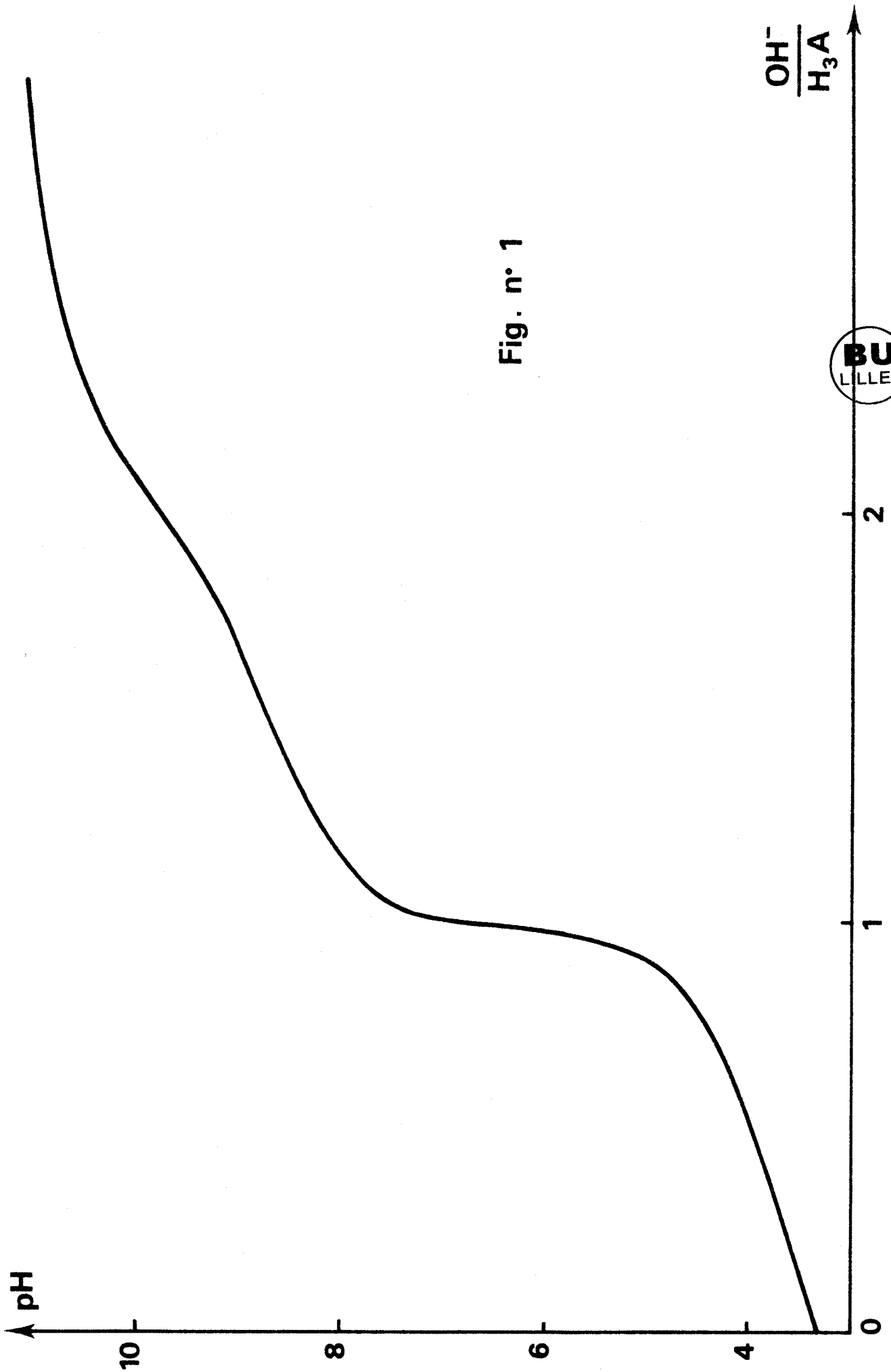
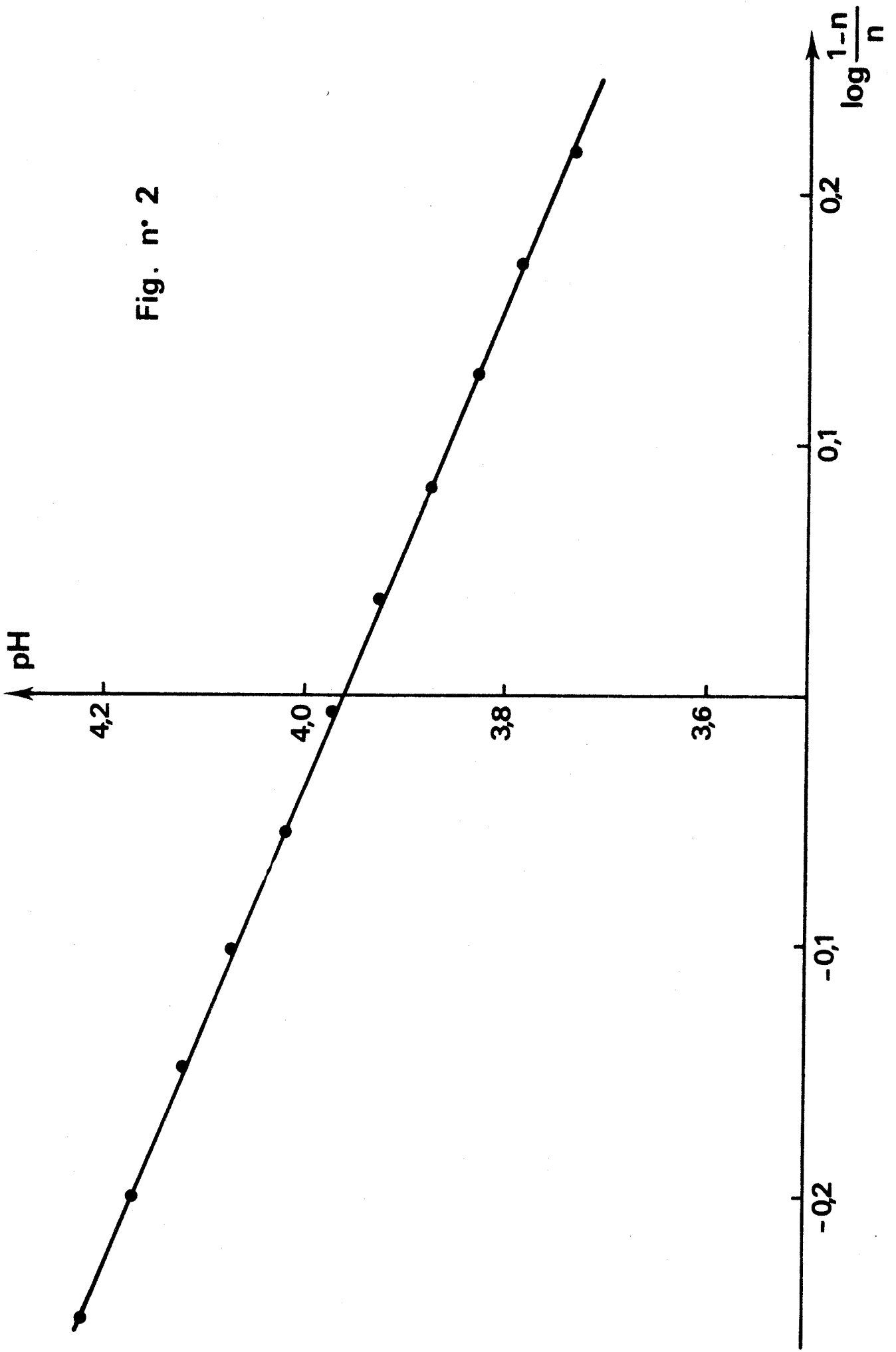


Fig. n° 1

Fig. n° 2



La courbe obtenue se divise en plusieurs domaines à l'intérieur desquels nous cherchons à relier le pH à la concentration en ions H^+ à l'aide d'une méthode d'ajustement à une équation du type $A'X + B'$ ou $AX^2 + BX + C$; connaissant le pH, nous obtenons ainsi avec une très grande précision la concentration en ions H^+ . Les coefficients A' , B' , A , B et C différent selon la force ionique.

I = 0,1

Zone de pH : 4,280 - 3,890

A = - 0,0052029693 B = 0,99575582 C = 0,019553456

Zone de pH : 3,811 - 2,554

A = - 0,10553359 B = 1,04643141 C = - 0,010553359

I = 0,5

Zone de pH : 4,237 - 3,819

A = - 0,044694558 B = 1,22433886 C = 0,26313705

Zone de pH : 3,921 - 3,368

A = - 0,0380479955 B = 1,21880941 C = - 0,343807570

Zone de pH : 3,312 - 2,341

A = - 0,06531291 B = 1,01713130 C = - 0,00773775

Ces valeurs ne sont que des intermédiaires de calculs effectués à l'ordinateur et ne présument en rien de la précision de ces mesures.

A force ionique élevée (0,5 M/l), ceci aura une très grande importance lorsque nous nous proposerons d'étudier la formation de complexes avec libération d'ions H^+ dont la concentration n'est alors plus négligeable devant celles des autres espèces.

La relation de neutralité électrique intervient dans le calcul des constantes de stabilité, or elle fait intervenir la concentration des ions H^+ qui se déduit ainsi directement de la mesure du pH.

Il devient possible aussi de travailler par addition d'acide fort à des mélanges métal-ligand à la place d'addition de base.

Les valeurs suivantes serviront dans la détermination des constantes de stabilité des complexes de l'acide thioviolurique.

| | | |
|---------|---------------------------------|------------|
| I = 0,1 | $k_{M_1} = 1,111 \cdot 10^{-4}$ | pk = 3,953 |
| | $k_{M_2} = 1,5 \cdot 10^{-9}$ | pk = 8,821 |
| I = 0,5 | $k_{M_1} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ | pk = 3,792 |
| | $k_{M_2} = 2,5 \cdot 10^{-9}$ | pk = 8,600 |

III - DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

La spectrophotométrie U.V et visible, bien que moins précise que la potentiométrie, permet d'étudier des composés peu solubles ou présentant des constantes d'acidité très grandes ou très faibles ; elle est donc très intéressante s'il existe une absorption dans les domaines de longueurs d'onde choisis.

A - Théorie

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

Considérons l'équilibre acide-base suivant :



La constante mixte k_M associée à cet équilibre, s'écrit :

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

d'où
$$pk_M = pH - \log \frac{|A^-|}{|HA|}$$

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

$$D = \ell (\epsilon_{HA} |HA| + \epsilon_{A^-} |A^-|)$$

La conservation des éléments nous donne :

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

Pour $pH < pk - 2$ (milieu acide), la forme prépondérante, dans le cas de la première acidité, est HA et l'absorption est due uniquement à cette forme :

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

En milieu plus basique, pour $pH > pk + 2$, l'espèce ionisée A^- , largement prédominante, absorbe seule :

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

De ces relations, nous tirons :

$$\epsilon_{HA} = \frac{D_{HA}}{\ell C_0} \quad \text{et} \quad \epsilon_{A^-} = \frac{D_{A^-}}{\ell C_0}$$

En reportant ces valeurs dans l'expression générale de la densité optique, nous obtenons :

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

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

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

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

Ce qui conduit aux relations :

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

et finalement à : $\frac{|A^-|}{|HA|} = \frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}}$

d'où : $pH = pk_M + \log \frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}}$

L'ordonnée à l'origine de la droite représentant le pH en fonction de $\log \frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}}$ fournit la valeur de pk_M .

La relation $k_T = \frac{\{H^+\} |A^-| \gamma_{A^-}}{|HA| \gamma_{HA}} = k_M \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$ relie les constantes d'acidité mixte et thermodynamique.

Le coefficient d'activité de l'acide non dissocié HA est égal à 1 pour la force ionique utilisée, d'où

$$pk_T = pk_M - \log \gamma_{A^-}$$

Le terme $\log \gamma_{A^-}$ peut se calculer à partir de la formule de DEBYE-HÜCKEL :

$$\log \gamma_{A^-} = - \frac{0,5115 \sqrt{I}}{1 + 0,3291a\sqrt{I}} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

De plus, comme la densité optique est proportionnelle aux concentrations des espèces HA et A^- , elle varie en fonction du pH, et la dérivée de D par rapport au pH montre que la densité optique ne dépend pas du pH pour des coefficients d'extinction de A^- et HA égaux ; ceci à certaines longueurs d'onde, et si les espèces présentent un spectre d'absorption différent, il existe des points isobestiques.

De même l'utilisation de la dérivée seconde : $\frac{d^2 \text{pH}}{dD^2} = 0$ signifie que, sur la courbe de variation de la densité optique en fonction du pH, il existe un point d'inflexion pour la valeur du pH égale au pk_M .

Un raisonnement en tout point analogue s'applique à la détermination de la deuxième constante ; celle de la troisième constante ne fait intervenir que la propriété de la dérivée seconde.

B - Résultats

1) Première acidité

a) en spectrophotométrie U.V

L'utilisation de la relation $\text{pk}_M = \text{pH} + \log \frac{D - D_{A^-}}{D_{HA} - D}$ nécessite la connaissance des coefficients d'extinction, donc de la densité optique des espèces seules, et du pH en tout point de la neutralisation, pour une force ionique bien déterminée. Pour ce dernier point, nous utilisons des solutions tampons dans lesquelles les proportions relatives d'acide et de base conjuguée varient, mais dont la concentration totale est constante. L'addition d'un sel neutre compense la variation de force ionique avec les proportions de l'acide et de la base du tampon.

Nous avons utilisé des tampons acétate et formiate définis par BATES (23), à force ionique 10^{-1} mole/l maintenue constante par addition de chlorure de potassium.

Une concentration initiale faible d'acide thioviolurique évite les variations de pH par réaction acide-base sur les tampons.

Les tableaux 4 et 5 donnent, pour un volume final de 100 ml les quantités des diverses solutions à utiliser et le pH théorique obtenu.

Solutions utilisées

A : acétate de sodium 10^{-1} M/l B : formiate de sodium 10^{-1} M/l
chlorure de potassium 10^{-1} M/l chlorure de potassium 10^{-1} M/l

x : acide chlorhydrique $2 \cdot 10^{-1}$ M/l y : chlorure de potassium 10^{-1} M/l
chlorure de potassium 10^{-1} M/l

Coefficients de CH_3COO^- et HCOO^- calculés par la relation

$$-\log \gamma = \frac{0,5115 \sqrt{I}}{1 + a \times 0,3291 \sqrt{I}}$$

CH_3COO^- a = 4,5

$\gamma = 0,7759$

HCOO^- a = 3,5

$\gamma = 0,761$

Tableau 4

Tampon Acétate

| Solution A ml | Solution x ml | Solution y ml | $\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ | pH théorique |
|------------------|------------------|------------------|------------------------------------|--------------|
| 40 | 2 | 18 | 0,7759 | 5,600 |
| 40 | 3 | 17 | 0,7759 | 5,399 |
| 40 | 4 | 16 | 0,7759 | 5,248 |
| 40 | 5 | 15 | 0,7759 | 5,123 |
| 40 | 6 | 14 | 0,7759 | 5,014 |
| 40 | 7 | 13 | 0,7759 | 4,915 |
| 40 | 9 | 11 | 0,7759 | 4,733 |
| 40 | 11 | 9 | 0,7759 | 4,559 |
| 40 | 12 | 8 | 0,7759 | 4,470 |
| 40 | 13 | 7 | 0,7759 | 4,377 |
| 40 | 15 | 5 | 0,7759 | 4,169 |

Tableau 5

Ammon formiate

| Solution B ml | Solution x ml | Solution y ml | γ_{HCOO^-} | pH théorique |
|------------------|------------------|------------------|--------------------------|--------------|
| 40 | 2 | 18 | 0,761 | 4,587 |
| 40 | 3 | 17 | 0,761 | 4,386 |
| 40 | 4 | 16 | 0,761 | 4,235 |
| 40 | 5 | 15 | 0,761 | 4,110 |
| 40 | 6 | 14 | 0,761 | 4,001 |
| 40 | 7 | 13 | 0,761 | 3,902 |
| 40 | 8 | 12 | 0,761 | 3,809 |
| 40 | 9 | 11 | 0,761 | 3,720 |
| 40 | 10 | 10 | 0,761 | 3,633 |
| 40 | 11 | 9 | 0,761 | 3,546 |
| 40 | 12 | 8 | 0,761 | 3,457 |
| 40 | 13 | 7 | 0,761 | 3,364 |
| 40 | 14 | 6 | 0,761 | 3,265 |
| 40 | 15 | 5 | 0,761 | 3,156 |
| 40 | 16 | 4 | 0,761 | 3,031 |
| 40 | 17 | 3 | 0,761 | 2,880 |

La concentration d'acide thioviolurique est de 10^{-4} mole/l et la densité optique se mesure en cuve de 2 mm.

La figure 3 montre les spectres d'absorption pour différentes valeurs de pH comprises entre 1,086 et 6,850.

Les valeurs extrêmes sont obtenues à partir de solutions d'acide chlorhydrique M/10 et du tampon phosphate KH_2PO_4 et Na_2HPO_4 0,025 M.

Ces valeurs de pH permettent d'obtenir les densités optiques de l'acide thioviolurique et de sa base conjuguée.

Cette figure montre que l'ion thioviolurate possède un maximum d'absorption situé à 340 nm tandis que l'acide thioviolurique absorbe à 263 nm. Il faut noter la présence de deux points isobestiques à 236 et 316 nm.

Les valeurs de la densité optique dans la zone de pH compris entre 2,880 et 5,600 ainsi que celles à pH 1,086 et 6,850 permettent, en appliquant la relation $\text{pk}_M = \text{pH} + \log \frac{D_A - D}{D - D_{HA}}$,

d'obtenir la valeur de la première constante d'acidité, constante mixte faisant intervenir l'activité de H^+ et les concentrations de l'espèce thioviolurate.

La figure 4 représente le pH en fonction de $\log \frac{D - D_A}{D_{HA} - D}$

Il s'agit bien d'une droite de pente - 1 qui fournit la valeur $\text{pk}_{M_1} = 4,00 \pm 0,02$.

Cette valeur diffère des valeurs des constantes mixtes trouvées par potentiométrie (3,95 - 3,96) à la même force ionique 10^{-1} moles/l, mais cet écart est dû au fait que les milieux sont nettement différents : acétate de sodium - chlorure de potassium au lieu de nitrate de sodium.

La courbe de variation de la densité optique en fonction du pH présente bien un point d'inflexion et donne une valeur un peu moins précise de la constante (figure 5).

b) en spectrométrie visible

Dans le domaine visible, il est nécessaire d'augmenter la concentration de l'acide thioviolurique jusqu'à $5 \cdot 10^{-3}$ moles/l pour obtenir une absorption suffisante ; mais le fait d'augmenter la concentration de l'acide oblige aussi à augmenter la force ionique qui est fixée à la valeur 0,5 M/l par addition de nitrate de sodium 5 M.

Comme précédemment, nous mesurons les densités optiques en cuve de 4 cm à différentes valeurs de pH, obtenues par addition de soude 0,1 M. La valeur extrême s'obtient par addition d'acide chlorhydrique 1 M.

Nous parcourons la zone de pH comprise entre pH 1 et pH 7,6 mais les mesures sont effectuées dans la zone de pH 3,101 à pH 6,652 à $\lambda = 570$ nm. Il faut noter la présence d'un point isobestique à $\lambda = 480$ nm (figure 6).

La représentation graphique du pH en fonction de

$\log \frac{D - D_A}{D_{HA} - D}$ est une droite de pente - 1 et d'ordonnée à l'origine

$pK_{M_1} = 3,79$ (figure 7).

Cette valeur est semblable à la valeur des constantes mixtes trouvées par potentiométrie (3,789 - 3,792) car nous nous trouvons à la même force ionique 0,5 M/l assurée par le même milieu : nitrate de sodium.

2) Deuxième acidité

La détermination de cette acidité nécessite des solutions tampons différentes :

Pour les valeurs de pH comprises entre 8,00 et 10,00 :

- tampon tétraborate décahydraté - acide chlorhydrique 0,1 M/l
- tampon tétraborate - soude 0,1 M/l

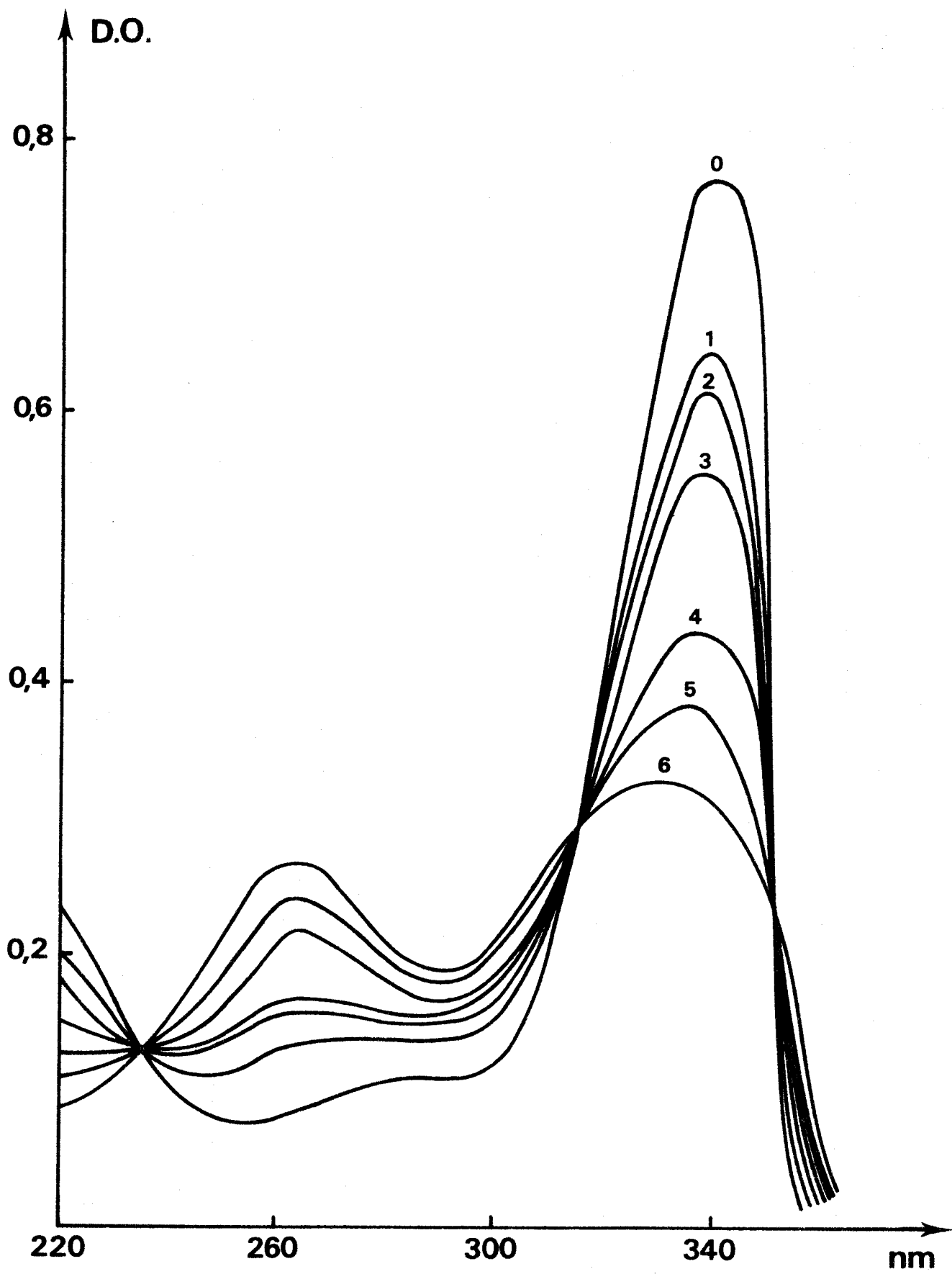
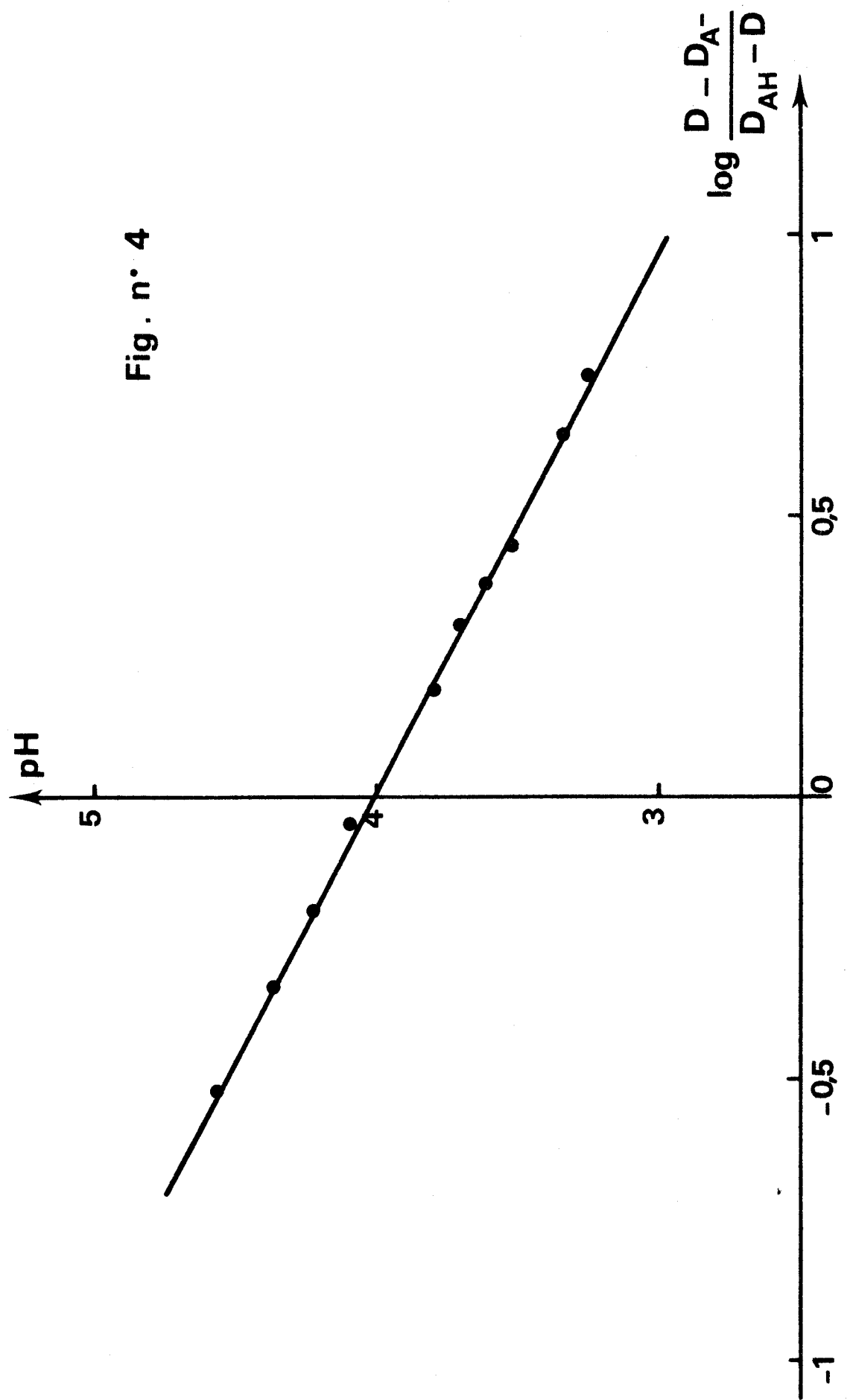


Fig. n° 3

Fig. n° 4



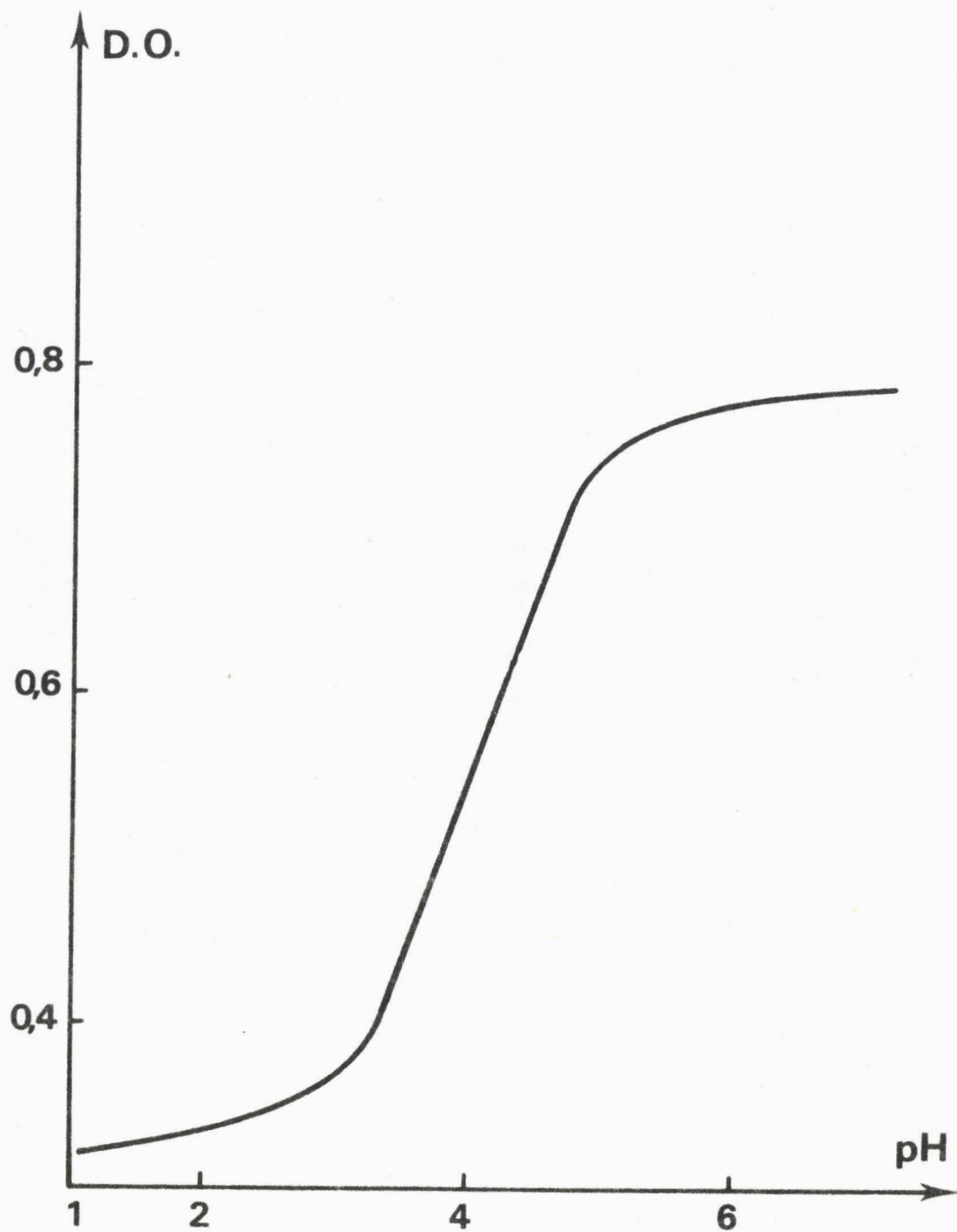


Fig. n° 5

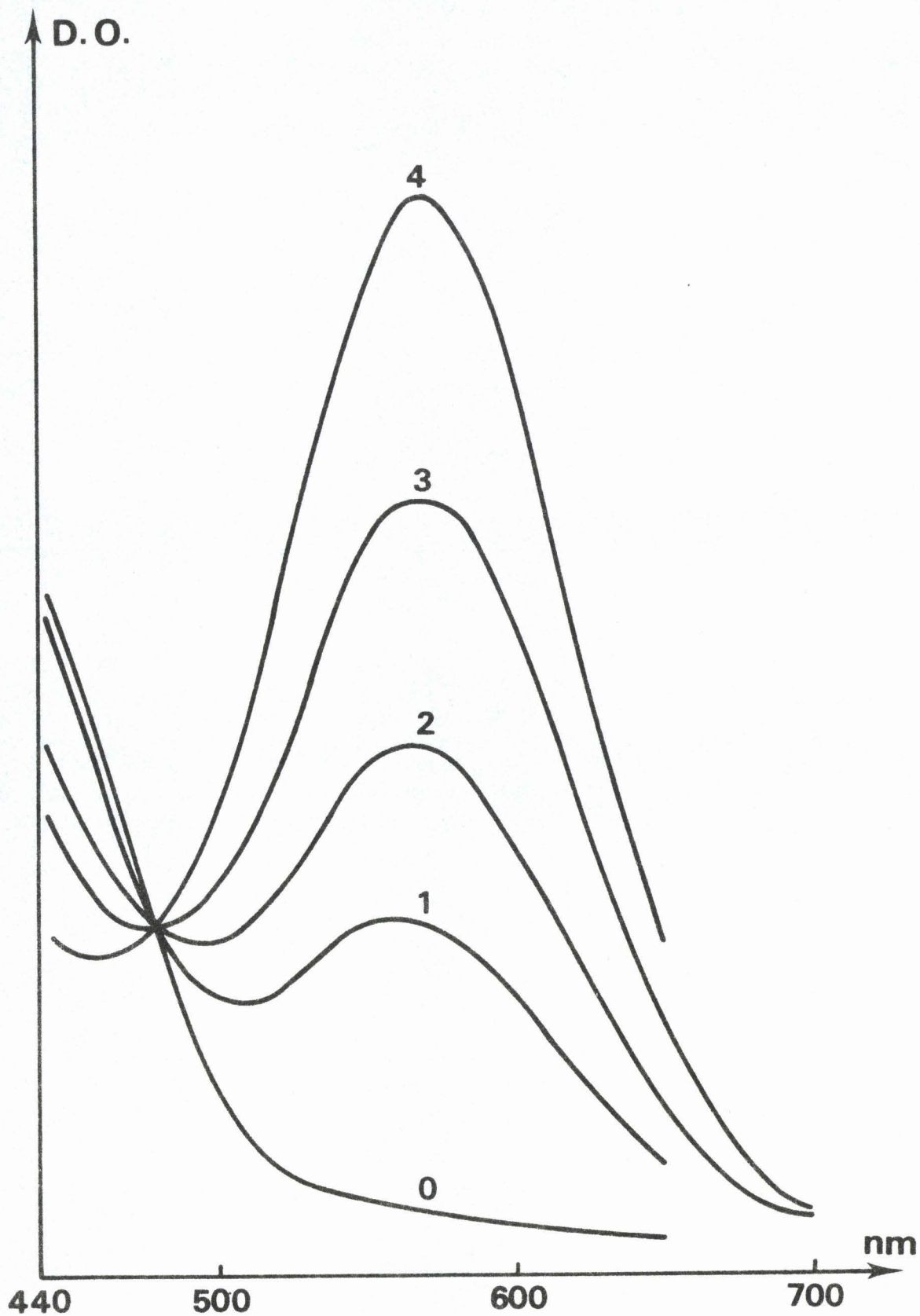


Fig. n° 6

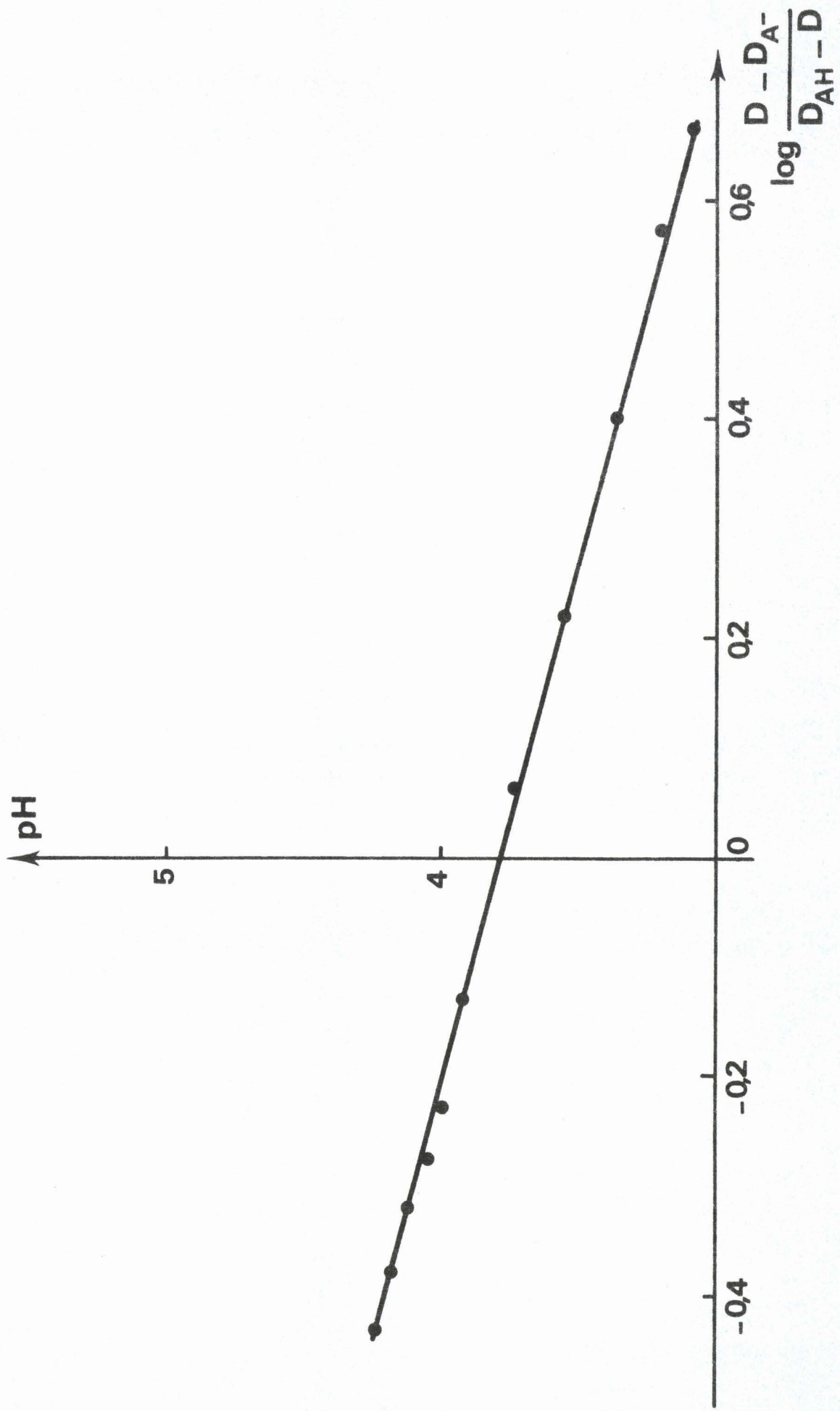


Fig . n° 7

Pour les valeurs de pH limites :

- tampon phosphate KH_2PO_4 et Na_2HPO_4
- tampon tétraborate et soude 0,1 M/l

Une addition de KCl 1 M/l maintient la force ionique voisine de 10^{-1} M/l (elle varie légèrement selon le tampon). Les maxima d'absorption se déplacent très légèrement à partir de 340 nm.

La droite représentant le pH en fonction de

$\log \frac{D - \text{DA}^-}{D_{\text{HA}} - D}$ (figure 8) permet de déterminer une valeur de la

constante d'acidité pk_{M_2} égale à 8,75.

Pour la même raison vue pour la première acidité, cette valeur diffère de celle trouvée à force ionique 10^{-1} M/l par potentiométrie (8,82₁ - 8,82₇)

De plus, dans la zone de travail, la détermination des pH présente plus de difficultés (stabilité de la mesure, dégradation de l'acide thioviolurique).

3) Troisième acidité

Pour la troisième acidité, en milieu uniquement sodique la force ionique est maintenue à 1 M/l par addition de perchlorate de sodium 2 M/l. Les valeurs de pH sont des valeurs calculées en concentration (et non pas en activité).

La teinte violette des ions thioviolurate, passe au jaune puis tend à se décolorer assez rapidement vers les pH élevés, ce qui impose des mesures de densités optiques immédiatement après addition de l'acide thioviolurique.

Le pic d'absorption situé vers 350 nm a tendance à se déplacer vers de plus faibles longueurs d'onde. Il n'existe pas de points isobestiques définis.

En effectuant des mesures dans une zone de pH compris entre 9,80 et 13,80, nous constatons que la dégradation de l'acide thioviolurique est d'autant plus rapide que le milieu est plus alcalin.

La figure 9 représentant la densité optique en fonction du pH donne une valeur de 13,30 pour la troisième constante à force ionique 1 M/l.

La première et la deuxième acidité de l'acide violurique sont plus faibles : $pk_1 = 4,33$ et $pk_2 = 9,62$.

Nous constatons donc que la substitution de l'oxygène par un soufre a augmenté l'acidité : l'acide thioviolurique est un acide plus fort que l'acide violurique.

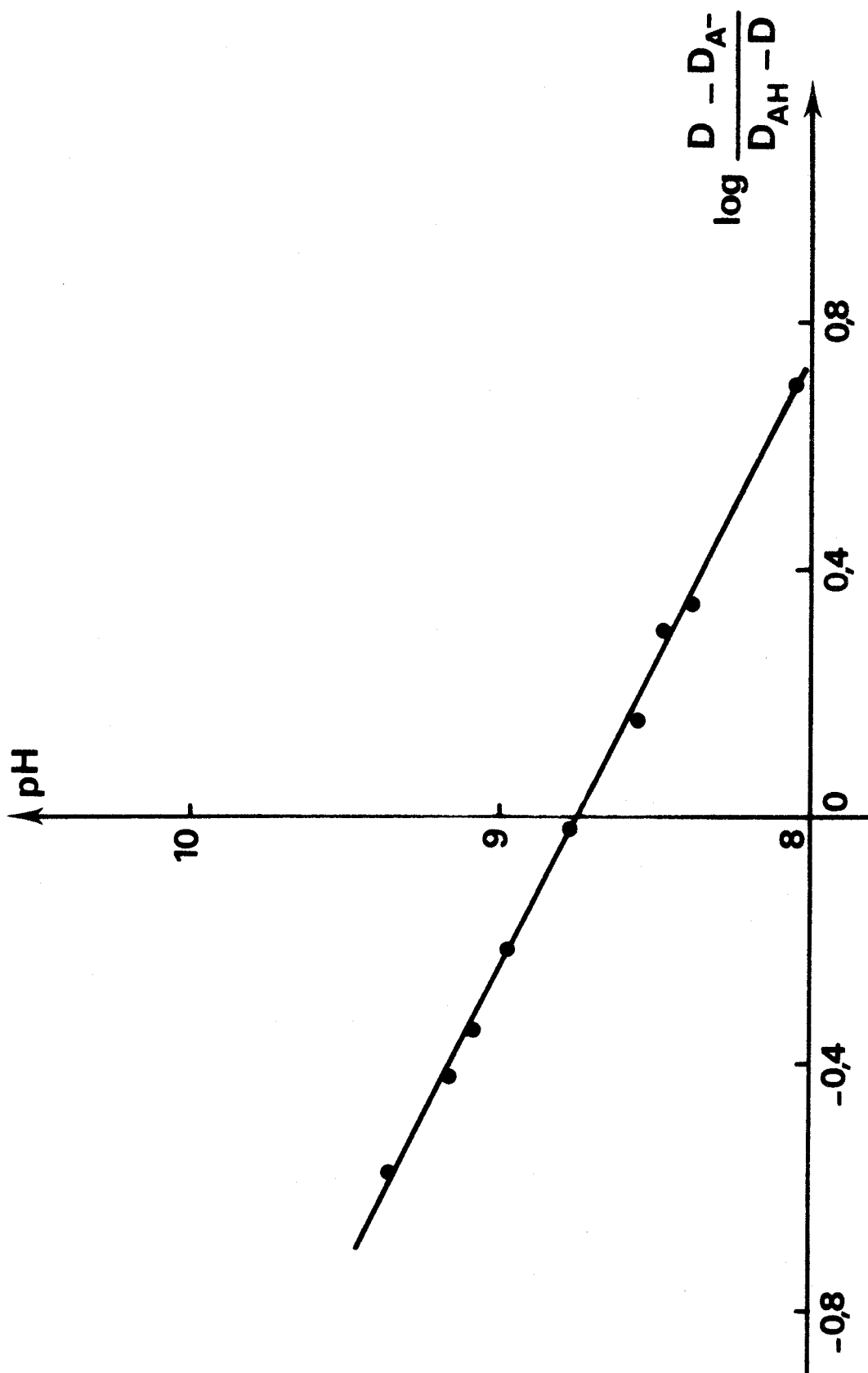
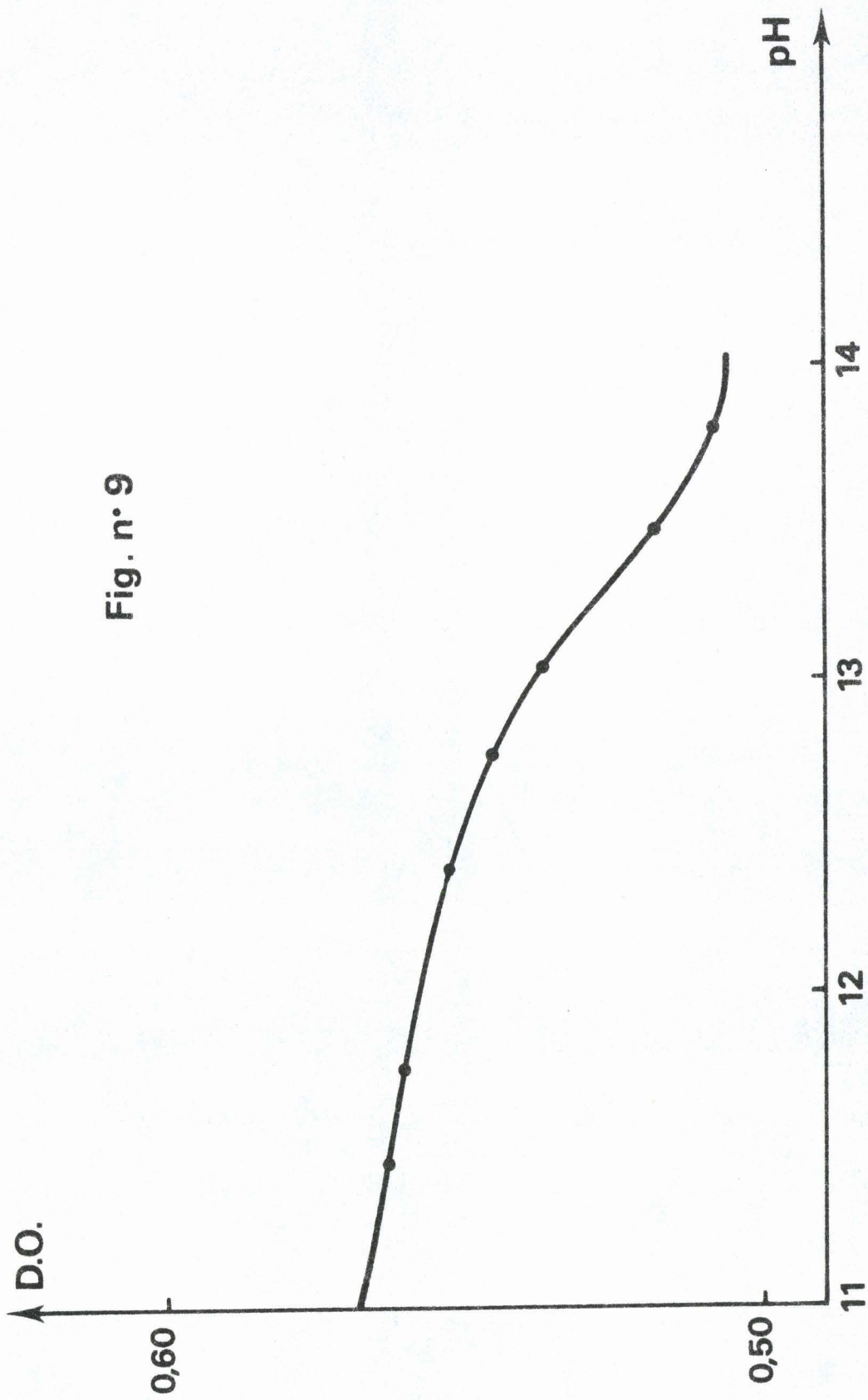


Fig. n° 8

Fig. n° 9



CHAPITRE III

PREPARATION ET

ETUDE DES SELS ALCALINS

Les travaux antérieurs (4) montrent l'existence de trois acidités, mais donnent uniquement la préparation des monothioviolurates alcalins. Ceux-ci présentent à l'état solide une grande variété de coloration qui a intéressé beaucoup d'auteurs.

La spectrophotométrie U.V et visible met effectivement en évidence les trois acidités, la dernière étant très faible. L'existence de ces acidités est également confirmée par la conductimétrie. En effet, lors de la neutralisation de l'acide thioviolurique par la soude, deux points singuliers apparaissent pour des rapports NaOH/ acide égaux respectivement à 1 et 2. Les deux premières acidités sont détectables, mais la troisième trop faible, se confond avec la conductance des ions OH^- . Il faut noter que le début de courbe ressemble à celui d'un acide faible.

Nous pouvons en conclure que, théoriquement, deux sels alcalins peuvent être obtenus en solution aqueuse, mais que le troisième a une forte tendance à l'hydrolyse. Cependant, les dithioviolurates alcalins présentent des difficultés de préparation (présence simultanée de deux sels) et nous nous sommes surtout intéressés aux monothioviolurates alcalins.

Avant d'entreprendre l'étude de quelques sels alcalins de l'acide thioviolurique, il nous a paru utile d'étudier simultanément dans la même optique les propriétés physico-chimiques de cet acide, permettant ainsi une comparaison entre l'acide et ses sels. De plus, la stabilité, la solubilité, l'hydratation, l'aspect des spectres I.R. dégagent deux groupes de sels alcalins : les sels de lithium et de sodium d'une part, les sels de potassium et d'ammonium d'autre part.

A - PREPARATION DES SELS

Tous ces sels s'obtiennent très facilement par neutralisation dans le minimum de solvant, de l'acide thioviolurique par la base correspondante, le rapport base/acide restant toujours inférieur à 1 pour éviter la formation du sel supérieur. Les précipités obtenus sont filtrés, lavés à l'eau puis à l'alcool et séchés sous vide.

L'analyse des sels est ensuite effectuée par échange d'ions qui peut servir à doser les cations alcalins et l'anion $C_4H_2N_3O_3S^-$ selon la classe de résines utilisées.

Sur résine cationique Amberlite IR 120 (H), l'échange libère autant d'équivalents H^+ que de cations alcalins présents en solution. L'éluat consiste en une solution d'acide thioviolurique que nous dosons par pHmétrie.

Sur résine anionique Amberlite IRA 400 (Cl), l'échange libère autant d'équivalents Cl^- que d'ions $C_4H_2N_3O_3S^-$. Les ions Cl^- sont dosés par argentimétrie (potentiométrie avec électrode d'argent).

Nous pouvons également suivre par conductimétrie l'addition d'acide chlorhydrique aux solutions de sels alcalins : l'existence d'un point singulier pour le rapport HCl/sel égal à 1 permet le dosage.

Pour confirmation, le service de microanalyse du C.N.R.S. a fourni le dosage des éléments : carbone, azote, hydrogène et métal.

1 - Sel de sodium

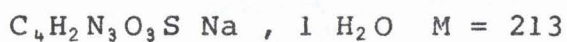
L'action de la soude sur l'acide donne un sel de teinte violette en solution, bleu pétrole à l'état solide.

Il cristallise avec une molécule d'eau.

Sa solubilité dans l'eau ou l'alcool est relativement grande.

Son analyse est la suivante :

Tableau 6



| Eléments Analyse en % | C | H | N | S | Na |
|-----------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Théorique | 22,53 | 1,88 | 19,71 | 15,02 | 10,79 |
| Trouvée | 22,92 | 1,89 | 19,72 | 14,65 | 10,75 |

2 - Sel de lithium

Une résine anionique chargée OH^- échange les ions NO_3^- du nitrate de lithium contre des ions OH^- : la lithine ainsi obtenue sert à neutraliser l'acide thioviolurique pour donner le sel de lithium.

De teinte violette en solution, il passe à l'état solide au rose ou au rouge selon son degré d'hydratation. Sa solubilité dans l'eau ou l'alcool est très grande.

Son analyse est résumée dans le tableau 7.

Tableau 7

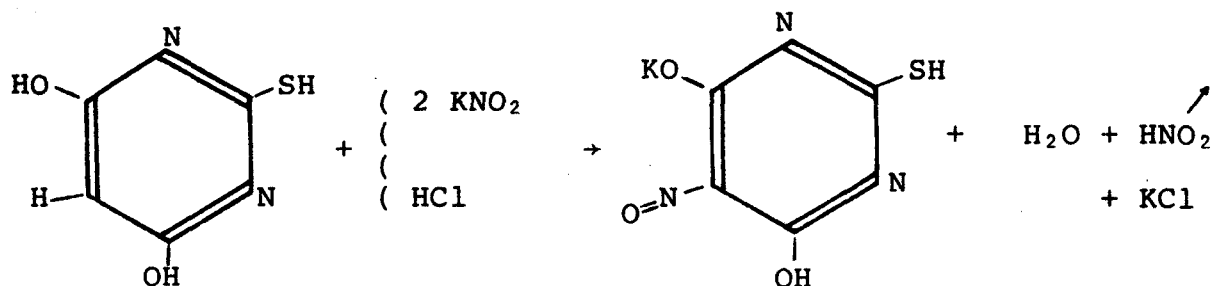


| Eléments Analyse en % | C | H | N | S | Li |
|-----------------------------|-------|------|-------|-------|------|
| Théorique | 22,33 | 2,79 | 19,53 | 14,88 | 3,23 |
| Trouvée | 22,40 | 2,53 | 19,48 | 14,98 | 3,24 |

Le sel de lithium à 1 H₂O a été également obtenu après séchage prolongé.

3 - Sel de potassium

L'action de la potasse sur l'acide thioviolurique, ou la réaction entre l'acide thiobarbiturique et deux moles de nitrite de potassium en solution aqueuse vers 60°C selon la réaction :



donnent des sels de couleur violette en solution. A l'état solide, ils apparaissent bleu vert, lumineux ou foncé selon la méthode de préparation.

Ces sels se solubilisent beaucoup moins que les précédents dans l'eau ou l'alcool. Ils s'obtiennent anhydres.

Tableau 8



| Eléments Analyse en % | C | H | N | S | K |
|-----------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Théorique | 22,74 | 0,95 | 19,90 | 15,16 | 18,47 |
| Trouvée pour le sel 1 | 22,97 | 1,07 | 19,97 | 14,87 | 18,46 |
| Trouvée pour le sel 2 | 23,07 | 1,06 | 19,94 | 15,06 | 18,34 |

1 sel préparé à partir de l'acide thioviolurique

2 sel préparé à partir de l'acide thiobarbiturique et de nitrite de potassium.

4 - Sel d'ammonium

L'emploi de l'ammoniaque conduit à la formation d'un sel de couleur violette en solution et bleu violet à l'état solide.

Comme le sel de potassium, il se présente anhydre et peu soluble dans l'eau et très peu dans l'alcool.

Tableau 9



| Eléments Analyse en % | C | H | N | S | O |
|-----------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Théorique | 25,26 | 3,15 | 29,47 | 16,84 | 25,26 |
| Trouvée | 25,31 | 3,11 | 29,49 | 17 | 25,07 |

B - ETUDE DE L'ETAT SOLIDE : COMPARAISON ENTRE L'ACIDE ET SES SELS

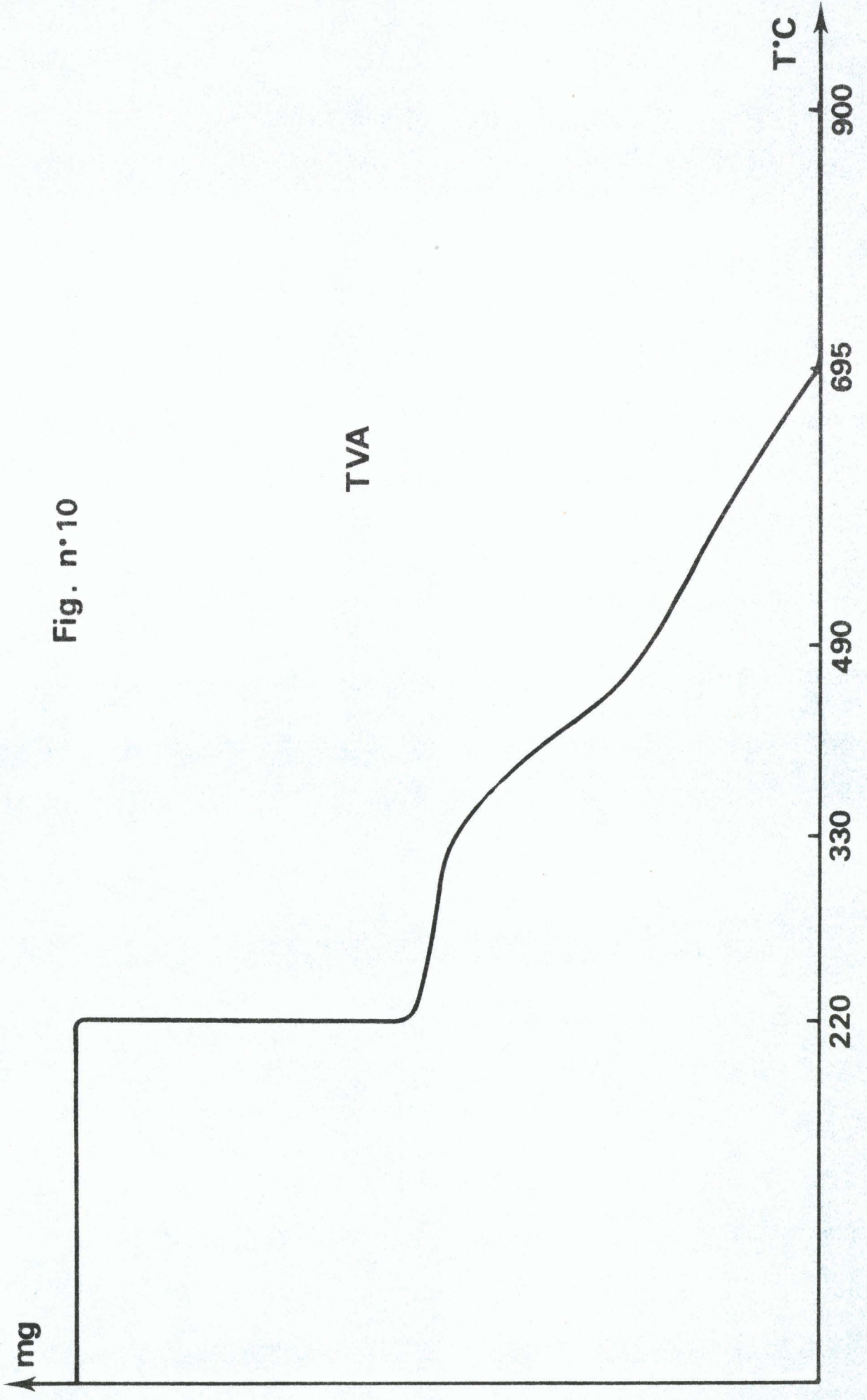
L'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique différentielle, la spectrophotométrie infra-rouge et éventuellement les clichés RX permettent de mieux connaître les propriétés de ces composés solides.

1 - Analyse thermogravimétrique

Pour l'acide thioviolurique, la thermogravimétrie confirme le caractère anhydre du composé. L'étude a été faite sous circulation d'air avec un programme de chauffe de 300°/heure. La figure 10 montre le thermogramme obtenu jusqu'à 900°C. Elle met en évidence la stabilité du produit jusqu'à 200°C, température à partir de laquelle il se produit une inflammation suivie d'une décomposition lente du résidu jusqu'à 695°C. Au delà de cette température, tout le contenu du creuset a été volatilisé.

Pour les composés anhydres (sels de potassium et d'ammonium) les thermogrammes établis dans les mêmes conditions présentent la même allure que pour l'acide. A partir d'une certaine température, il se produit toujours une inflammation du solide (perte brutale de masse) due au soufre.

Fig. n°10



L'allure du thermogramme du sel d'ammonium est identique à celui de l'acide : stabilité du produit jusqu'à environ 250°, inflammation puis décomposition rapide avec perte d'ammoniac ; à 550°C, il ne reste plus rien dans le creuset.

La figure 11 représente le thermogramme du sel de potassium : stabilité du produit jusqu'à environ 280°C puis perte brutale de masse suivie d'une décomposition du produit intermédiaire jusque 550°C, au delà, formation de carbonate qui se décompose lentement jusqu'à 900°C par perte de CO₂. Le creuset contient alors un résidu blanc, qui, mis en solution aqueuse, possède des propriétés basiques marquées ; il s'agit de l'oxyde K₂O.

Pour les composés hydratés : sels de sodium et de lithium, nous observons deux zones :

- la première correspond à la perte d'une ou deux molécules d'eau, de 65 à 200°C pour le sel de lithium, d'une molécule d'eau de 90° à 120°C pour le sel de sodium comme le montre la figure 12.

- la deuxième zone correspond à ce qui a déjà été vu pour les sels anhydres précédents : inflammation du produit produisant une perte brutale de masse, décomposition lente du résidu organique en plusieurs étapes, formation de carbonates alcalins disparaissant progressivement sous forme de CO₂. Les températures de décomposition de 220° et 210°C respectivement pour les sels de sodium et de lithium seront mises en évidence plus précisément par analyse thermique différentielle.

2 - Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle confirme certains phénomènes, mais elle permet surtout de connaître avec précision les températures correspondant à ces phénomènes thermiques. Il est surtout intéressant de noter :

- le ou les pics endothermiques lors de la déshydratation : cas des sels de sodium et de lithium. La figure 13, obtenue à partir d'un programme de chauffe de 300°C/heure en fournit un exemple (cas du lithium).

- un pic exothermique très marqué lors de la décomposition : cas de l'acide, suivi d'autres pics caractérisant éventuellement la décomposition de composé intermédiaire ou la formation de carbonate .

Les figures 14 et 15 en fournissent des exemples (cas de l'acide et du sel de potassium).

Les températures de décomposition trouvées avec plus de précision par cette méthode sont regroupées dans le tableau suivant (M TVA désigne le sel du métal M).

Tableau 10

| | | |
|-------------|----------------|-----------------------------|
| TVA : 196°C | Na TVA : 218°C | K TVA : 278°C |
| | Li TVA : 210°C | NH ₄ TVA : 252°C |

Nous avons groupé les thioviolurates alcalins selon l'analogie que font ressortir la solubilité, l'hydratation et la stabilité. Cette analogie va se poursuivre avec l'étude infra-rouge.

3 - Spectrophotométrie infra-rouge

L'utilisation de la spectrophotométrie infra-rouge permet de répertorier les différentes bandes d'absorption de l'acide et des sels alcalins ; la figure 16 donne la comparaison des spectres des acides barbiturique, violurique, thiobarbiturique et thioviolurique (B.A - V.A - T.B.A - T.V.A) afin d'essayer de voir l'influence des groupements = N - OH et C = S qui sont présents ou absents selon le composé.

Fig. n°11

KTVA 50 mg = 13,05 cm

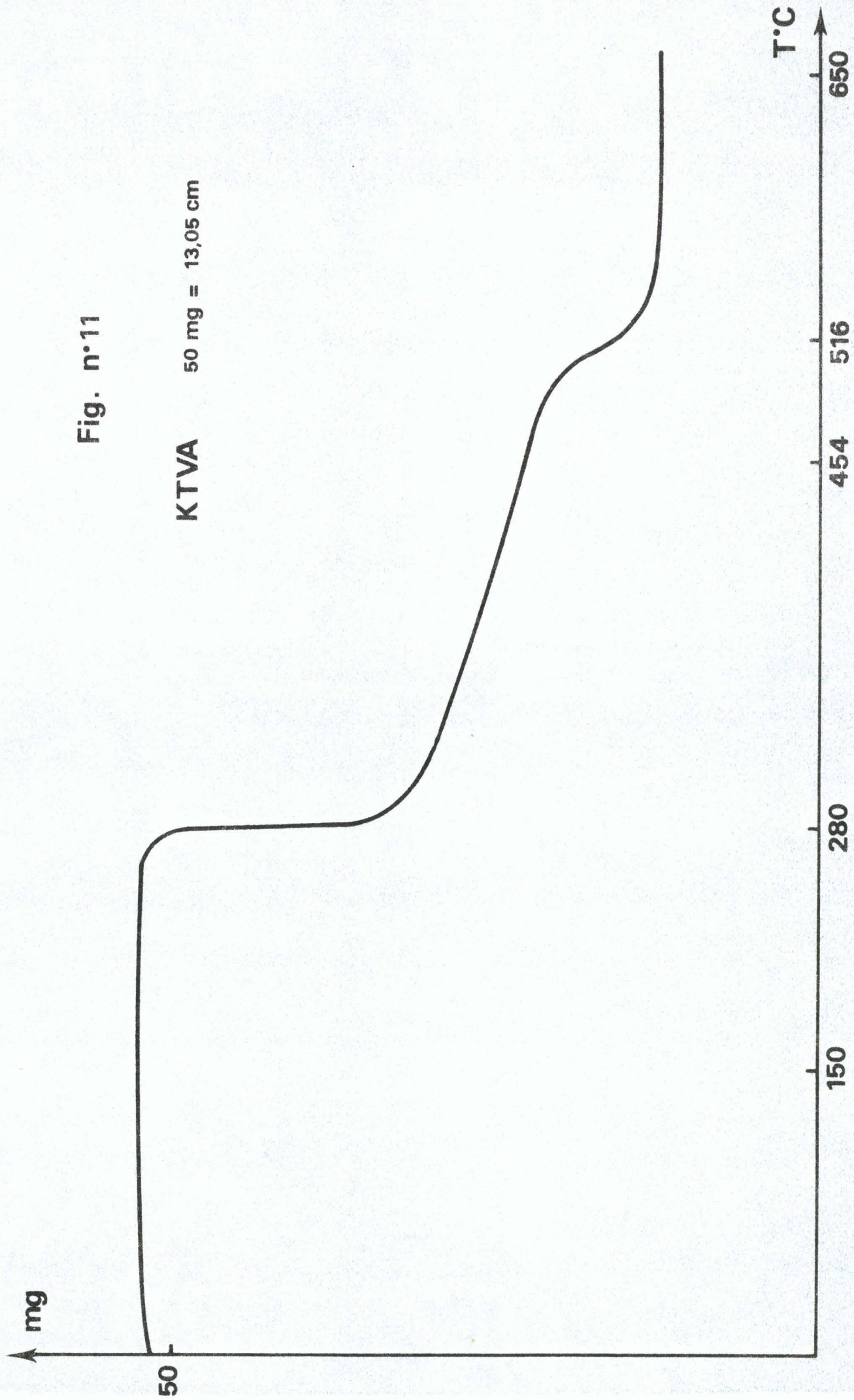
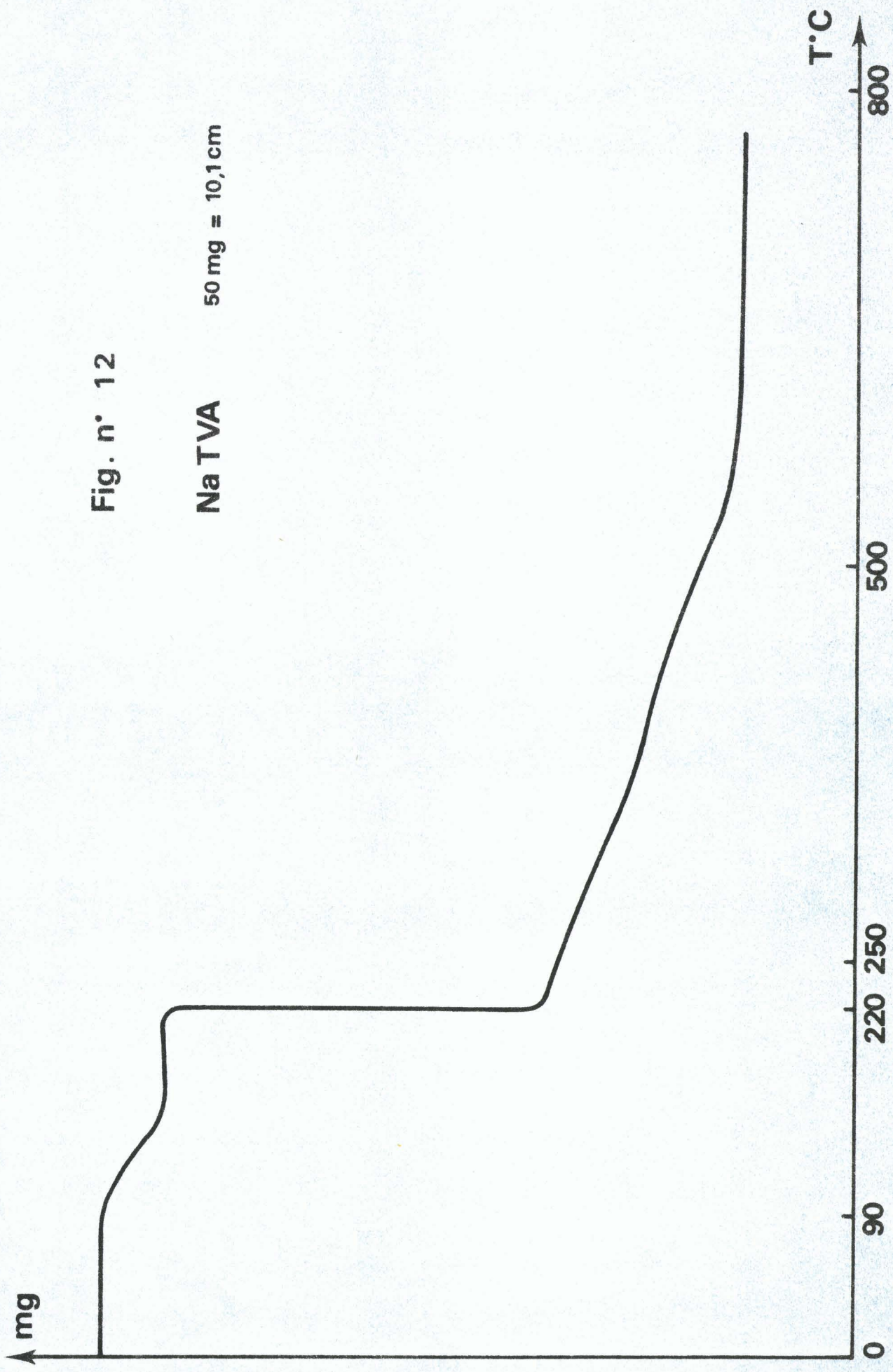


Fig. n° 12

Na TVA 50 mg = 10,1 cm



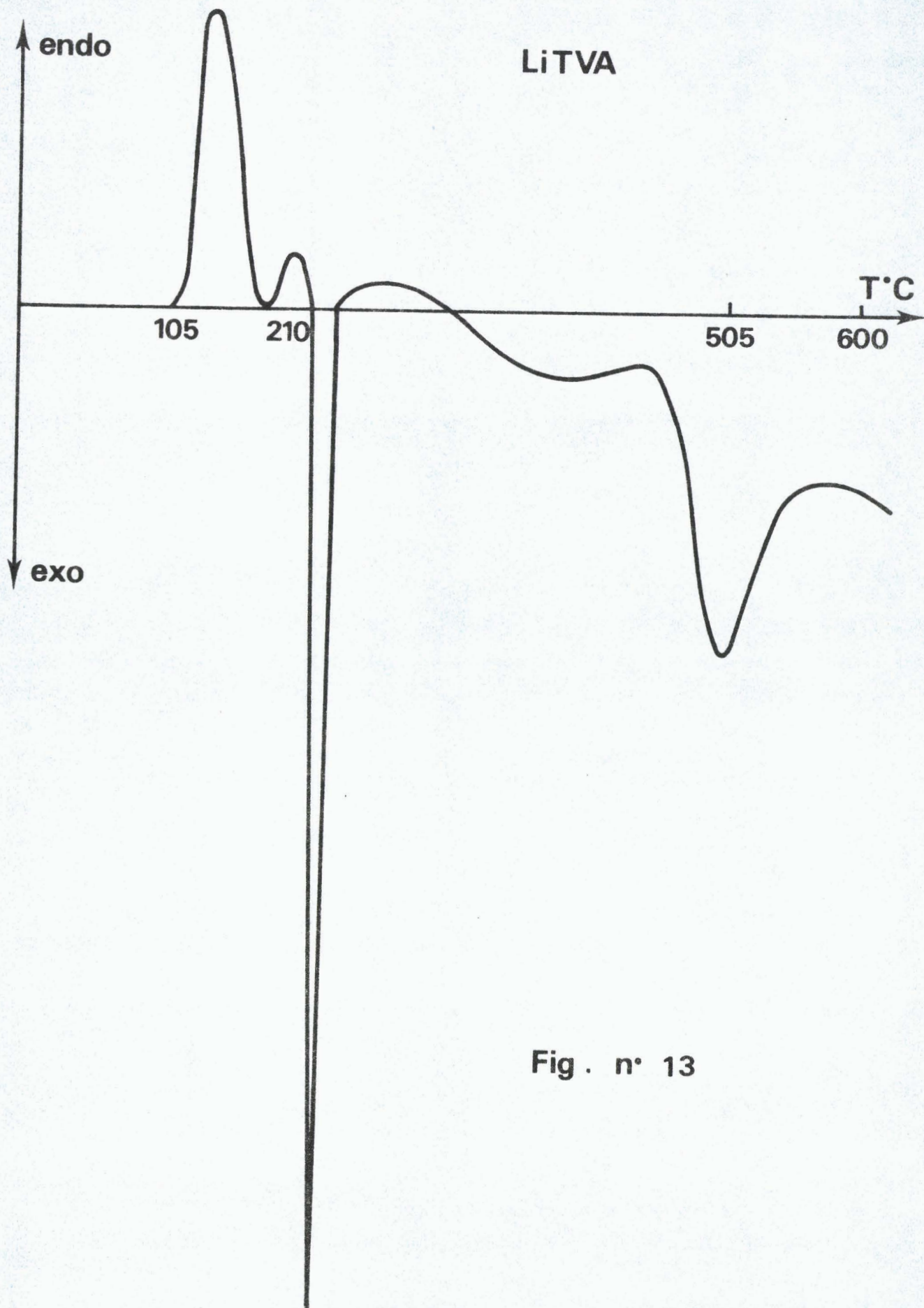


Fig . n° 13

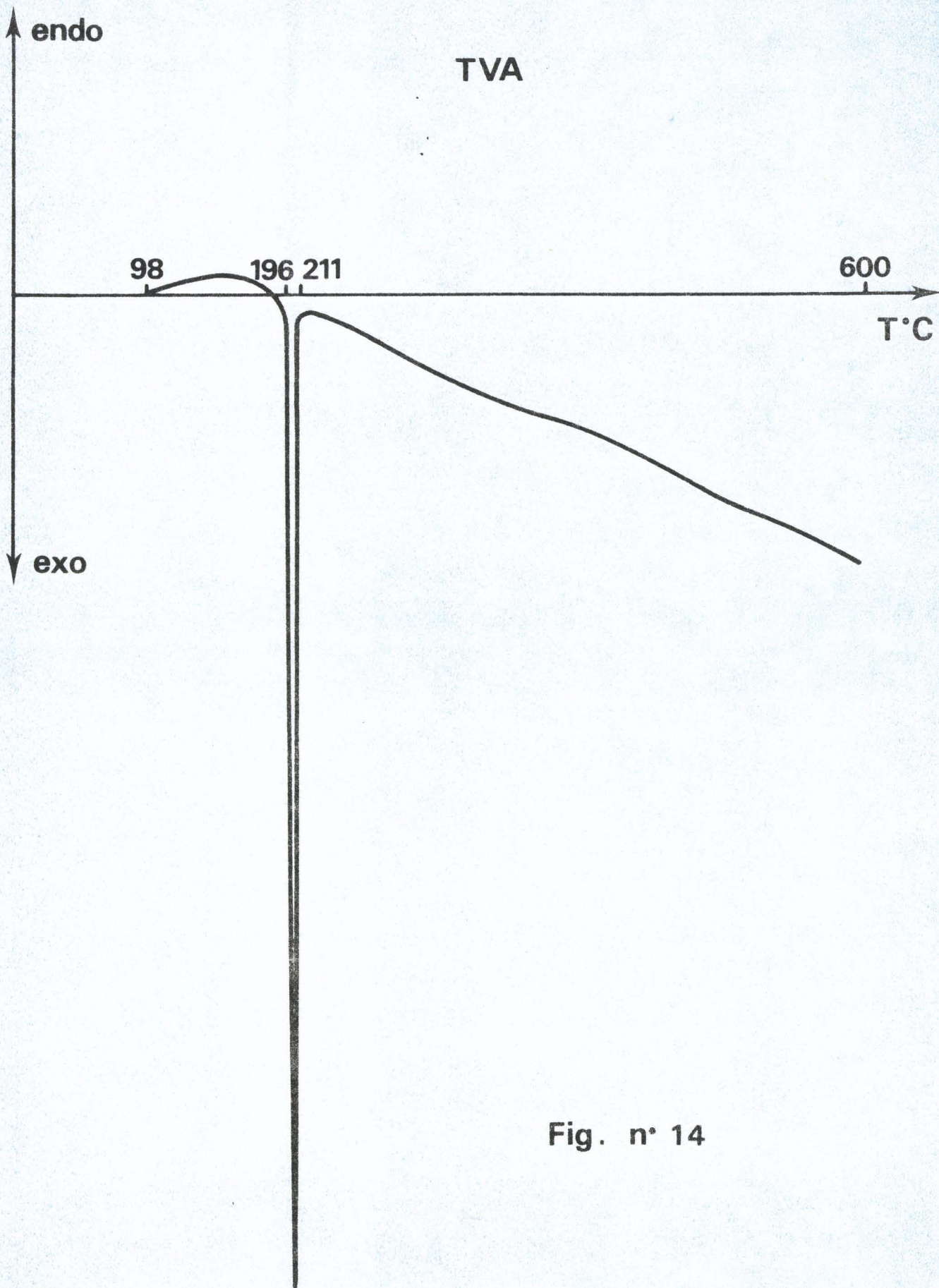


Fig. n° 14

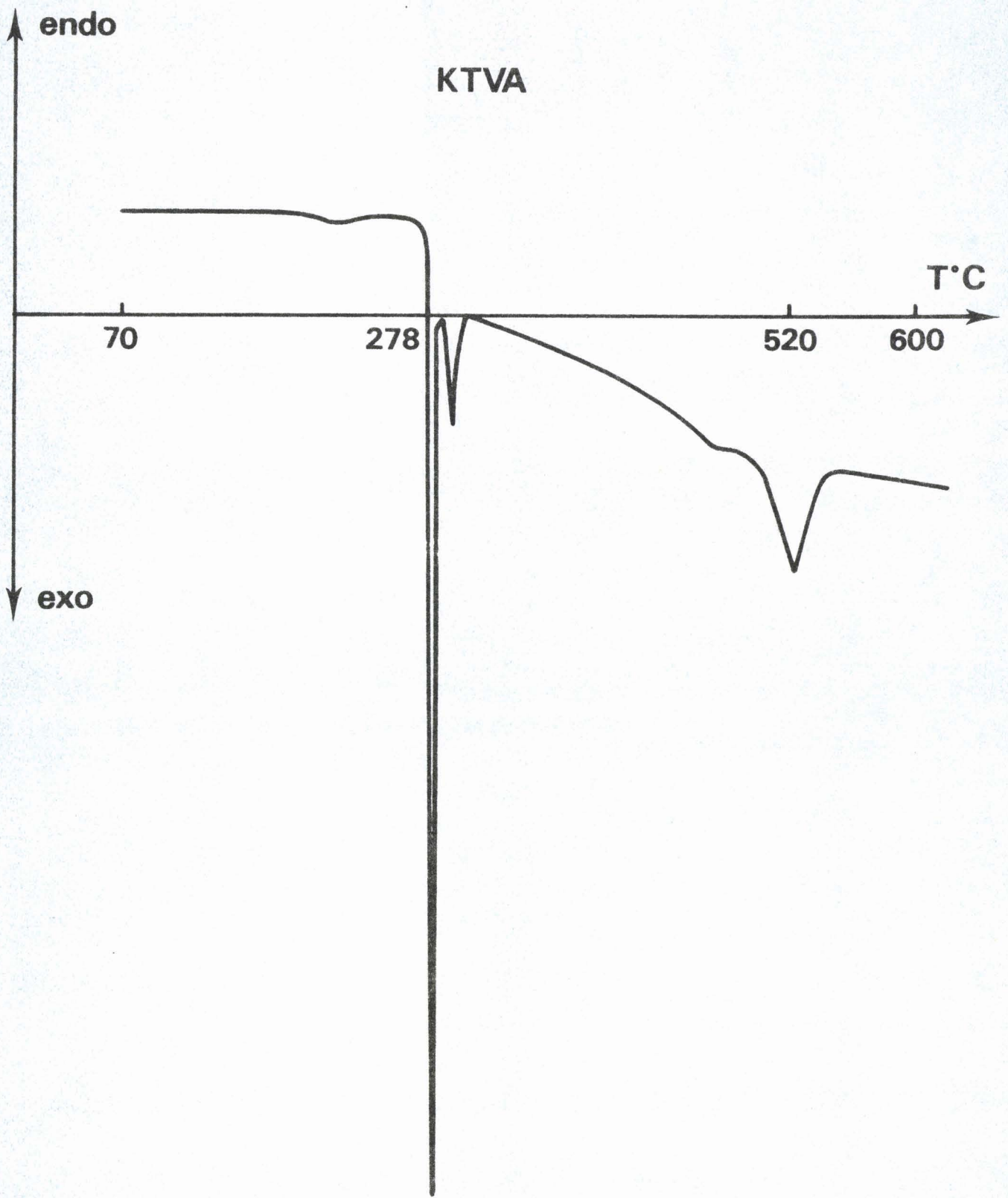


Fig. n° 15

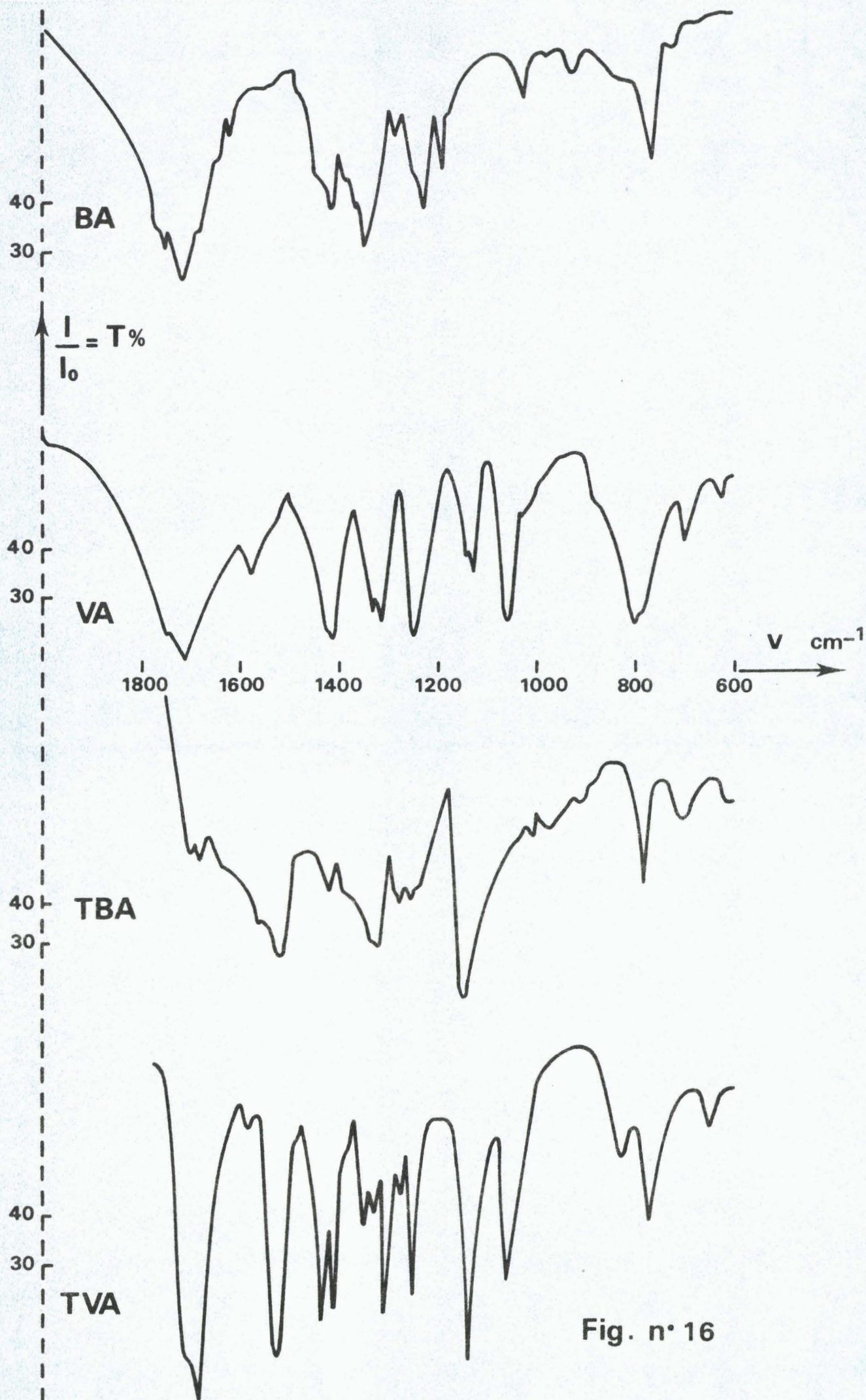


Fig. n° 16

Certaines bandes communes aux dérivés pyrimidiniques se retrouvent mais il faut constater que la présence de soufre ne se traduit pas dans ces molécules par une absorption à une longueur d'onde caractéristique, tout au plus par un pic plus important entre 750 et 600 cm^{-1} . L'acide thioviolurique et ses sels alcalins présentent de nombreuses absorptions dans le domaine 4000 - 600 cm^{-1} .

Dans la zone 4000 - 2000 cm^{-1} , l'existence de deux bandes d'absorption entre 3500 et 3600 cm^{-1} caractérise les liaisons OH, alors que la large bande à 3200 cm^{-1} correspond à la liaison N - H du groupement lactame.

Dans le domaine 2000 - 600 cm^{-1} , les absorptions sont plus nettes et beaucoup plus nombreuses : 1700 - 1530 - 1440 - 1420 - 1310 - 1260 - 1150 - 1060 - 840 - 780 - 650 cm^{-1} .

Les sels alcalins présentent un spectre assez semblable, excepté quelques déplacements de certaines bandes d'absorption et des modifications de l'intensité de certains pics, du dédoublement d'autres. Pour les sels, il y a disparition du pic à 1060 et apparition d'un autre à 1000 cm^{-1} .

Les spectres des sels de potassium et d'ammonium sont identiques, au dédoublement près du pic à 1260 cm^{-1} pour le sel de potassium (figure 17).

Le sel de lithium ne se distingue de celui du sodium que par l'apparition d'un pic à 900 cm^{-1} (figure 18).

Une large bande à 1700 cm^{-1} caractérise la vibration de la liaison $\text{C} = \text{O}$. Parmi les autres absorptions, nous attribuons la bande 1425 cm^{-1} à l'hydrogène du groupement $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{N} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ en position cis,

alors que la bande à 800 cm^{-1} définit la liaison N - H.

4 - Enfin les clichés RX complètent l'étude des sels alcalins ; la relation de BRAGG pour CuK_{α_1} est $d = \frac{0,77025}{\sin \theta}$

Nous avons noté les raies les plus importantes :
 I intensité de la raie. 4θ est obtenu par la lecture directe en mm
 à partir de la focale. f faible - F fort.

Tableau 11

| NH ₄ TVA | | K TVA | | Na TVA | | Li TVA | |
|----------------------|--------------------------|----------|------------|--------|------------|-----------|-------------|
| I | 4θ | I | 4θ | I | 4θ | I | 4θ |
| tf | 102 100 | tf | 102 | tf | 102 | tf | 102 |
| tf | 90 89 | f | 78 | F | 55 | <u>TF</u> | <u>54,5</u> |
| f | 77,5 75 | F | 60 | f | 51 | <u>tf</u> | 39 |
| f | 63,5 | TF | 49 | f | 33 | f | 25,5 |
| TF F | 60 59,5 | <u>f</u> | <u>39</u> | f | 27 | f | 19 |
| f | 55,5 55 | | | | | | |
| <u>TF</u> | <u>49</u> | | | | | | |
| f | 47,5 47 | | | | | | |
| <u>f</u> <u>F</u> | <u>39</u> <u>37,5</u> | | | | | | |
| F f | 22 19,5 | | | | | | |

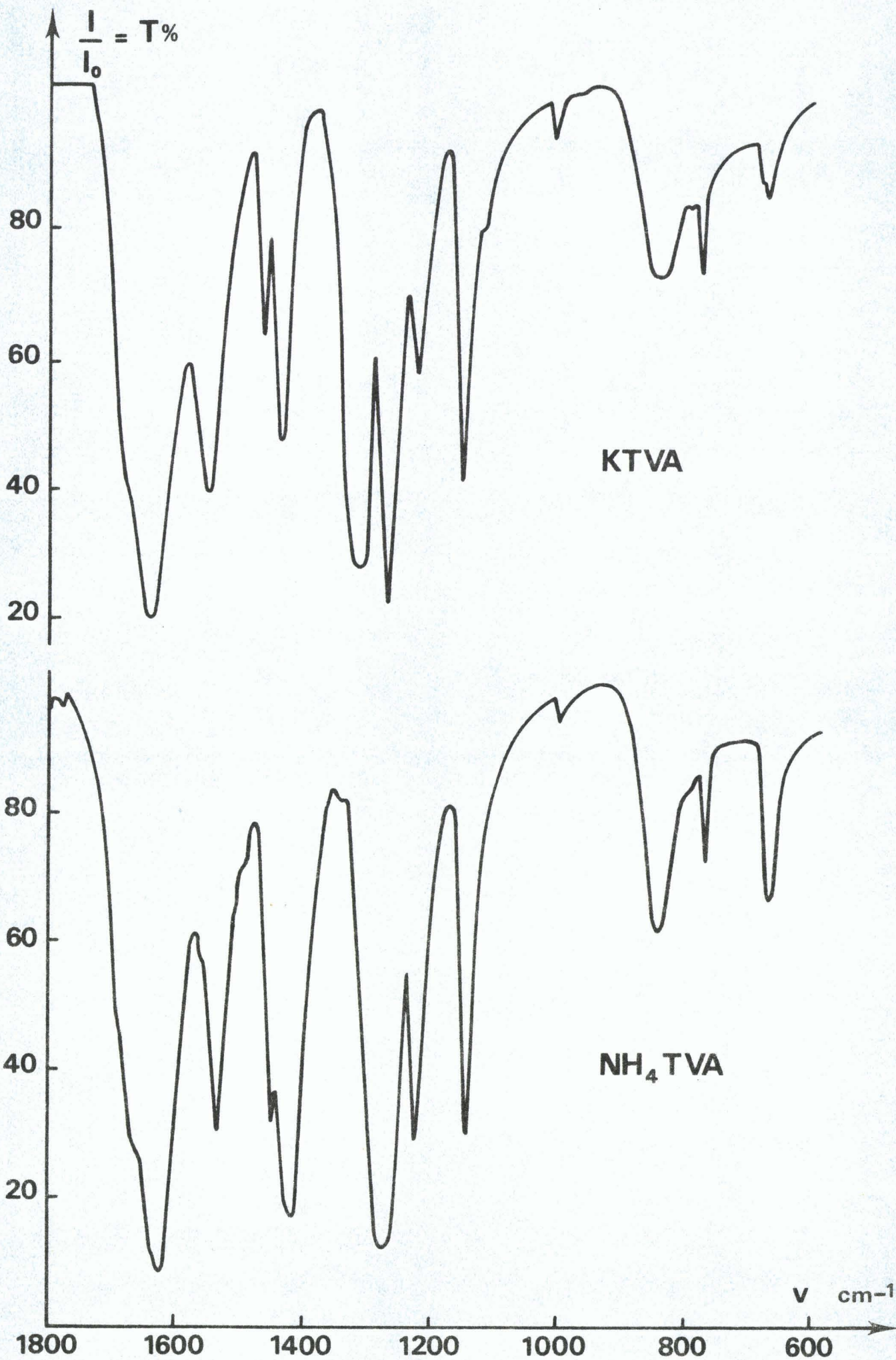
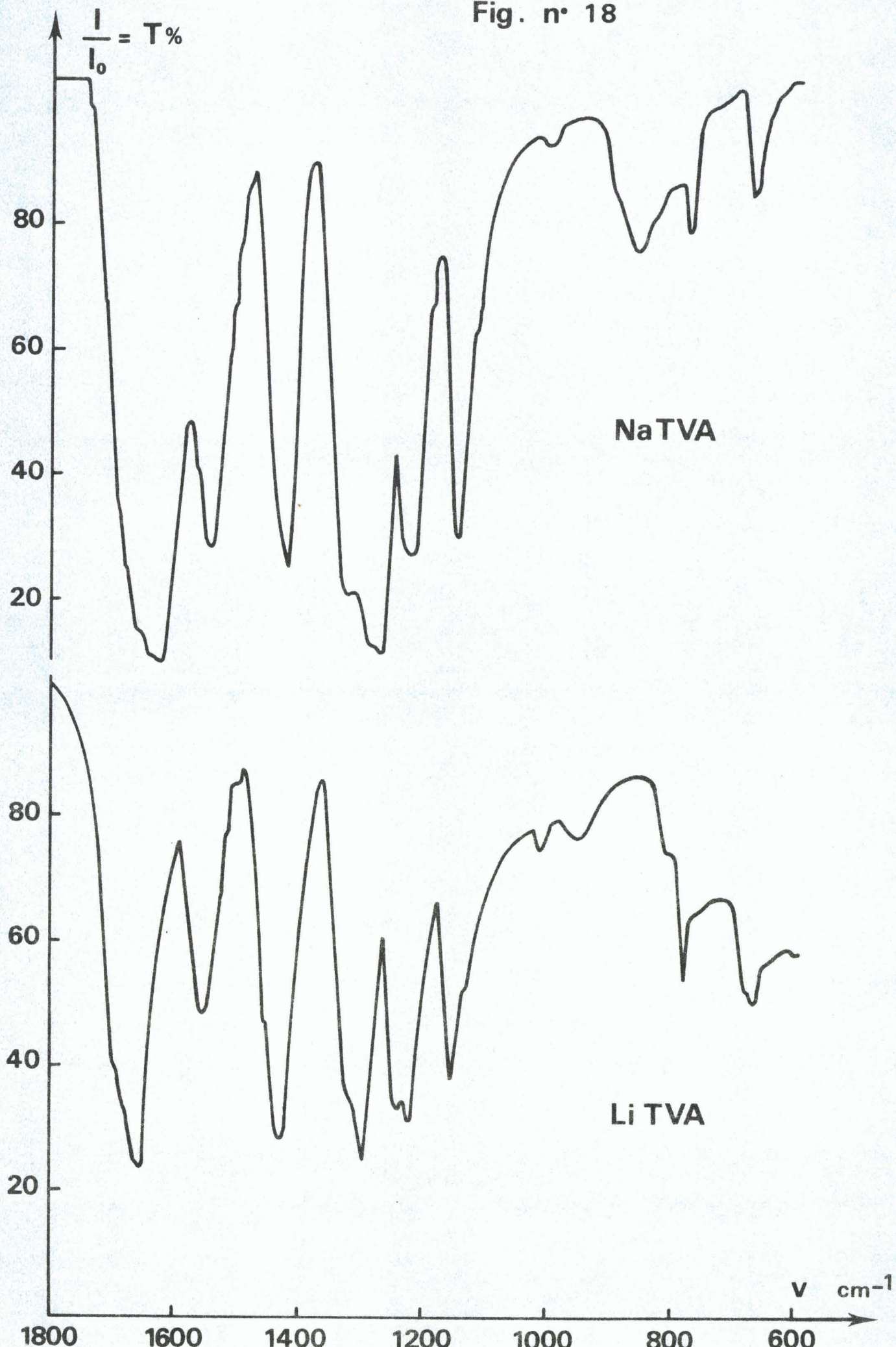


Fig n° 17

Fig. n° 18



CHAPITRE IV

ETUDE DES THIOVIOLURATES DE CUIVRE

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

Les complexes cuivriques de l'acide thioviolurique sont seulement cités dans les différents travaux publiés à ce jour (4), mais ni le premier complexe qui contient une mole d'acide thioviolurique pour un atome de cuivre, ni le second qui contient deux moles d'acide pour un atome de cuivre ne sont étudiés. Aucune constante de stabilité ou produit de solubilité n'a été déterminé.

Aussi, avons-nous repris les recherches sur ces composés par des méthodes conductimétriques et potentiométriques permettant de mettre en évidence les deux complexes formés, de déterminer leurs formules, leurs constantes de stabilité, et pour le complexe 2/1, son produit de solubilité.

A - METHODE CONDUCTIMETRIQUE

La très faible solubilité de l'un des complexes nécessite l'utilisation de concentrations peu élevées en réactifs (10^{-4} à 5.10^{-4} M/l) de façon à éviter toute précipitation. De plus en faisant varier les concentrations, nous pouvons étudier l'influence de la dilution, c'est-à-dire suivre l'apparition ou la disparition éventuelle d'une espèce suivant les concentrations initiales des réactifs.

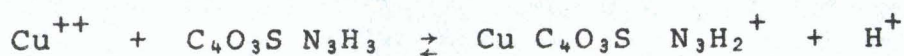
1 - Addition d'acide thioviolurique à une solution de perchlorate de cuivre.

Nous ajoutons aux solutions de perchlorate de cuivre (10^{-4} et 2.10^{-4} M/l) des solutions d'acide thioviolurique de concentrations 10^{-4} , 2.10^{-4} et 5.10^{-4} M/l.

Quelle que soit la concentration initiale en $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, l'addition d'acide thioviolurique se traduit par l'apparition d'une teinte jaune or qui va en s'accroissant au fur et à mesure que la quantité d'acide croît.

Les courbes de variation de conductance en fonction du rapport acide thioviolurique/ Cu^{++} présentent trois parties distinctes séparées par deux points singuliers (figure 19). Les pentes des trois droites vont en décroissant au fur et à mesure des additions. Le premier point singulier, pour le rapport 1/1, se retrouve inchangé pour toutes les concentrations en acide et en cuivre. Par contre, le second point pour le rapport 2/1 varie légèrement avec les concentrations initiales en cuivre (2,10 - 2,20).

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



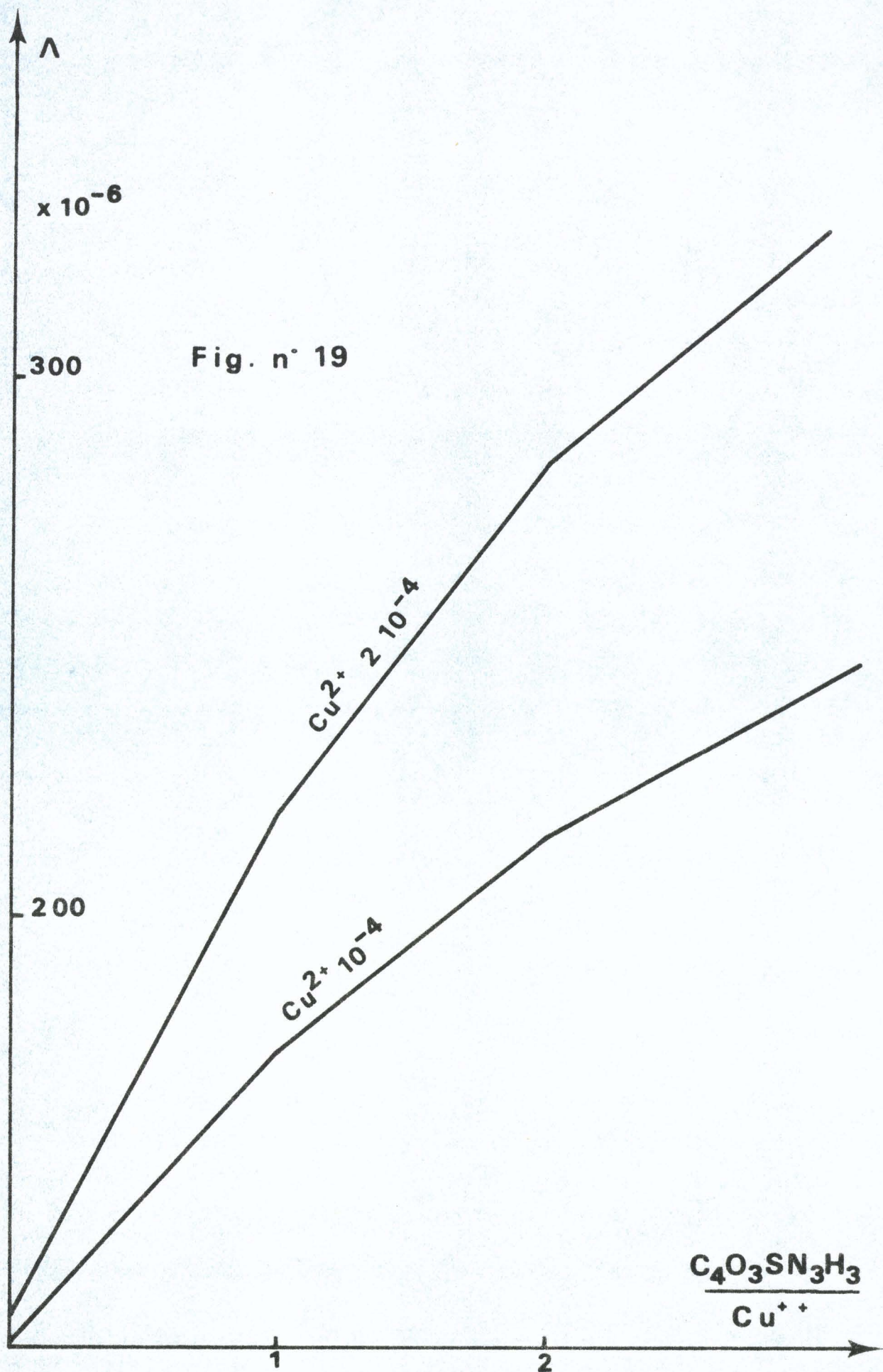


Fig. n° 19

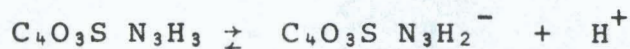
Ensuite la conductance croît plus lentement, la réaction se continuant selon le schéma :



L'augmentation de conductance est alors plus faible pour deux raisons :

- le second équilibre conduit à une réaction moins quantitative que la précédente, donc il se produit une libération d'ion H^+ moindre et de plus une transformation d'une espèce ionique en une espèce neutre.

- les ions H^+ libérés font rétrograder l'équilibre acide-base :



vers la gauche avec consommation d'ions H^+ .

2 - Addition de thioviolurate monosodique ou monopotassique à une solution de perchlorate de cuivre.

Les concentrations des réactifs étant identiques au cas précédent, les additions de thioviolurate se traduisent toujours par l'apparition d'une teinte jaune or, mais qui fonce avec l'excès de thioviolurate lui-même de teinte violette.

La figure 20 montre les variations de la conductance au cours de l'addition de $\text{Na C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_2$. Les mêmes points singuliers apparaissent pour les mêmes rapports $\text{Na C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_2/\text{Cu}^{++}$ égaux à 1 et 2 ; par contre, les pentes des droites sont de plus en plus grandes lors de l'avancement de la réaction.

Aux concentrations employées, nous n'avons jamais obtenu de précipitations.

Les mêmes phénomènes que dans le cas précédent se déroulent à cette différence près qu'une libération d'ions Na^+ intervient à la place de celle des ions H^+ .

3 - Addition de perchlorate de cuivre à une solution d'acide thioviolurique ou de thioviolurate monosodique.

Les concentrations des réactifs ajoutés, acide ou sel, sont identiques à celles utilisées lors de l'addition inverse (10^{-4} - 2.10^{-4} et 5.10^{-4} M/l).

L'addition d'ions cuivriques conduit dans tous les cas à l'apparition de la teinte jaune or, soit qu'elle accentue la très légère teinte jaune initiale de l'acide, soit qu'elle fasse suite à la disparition progressive de la teinte violette des ions $C_4O_3S N_3H_2^-$.

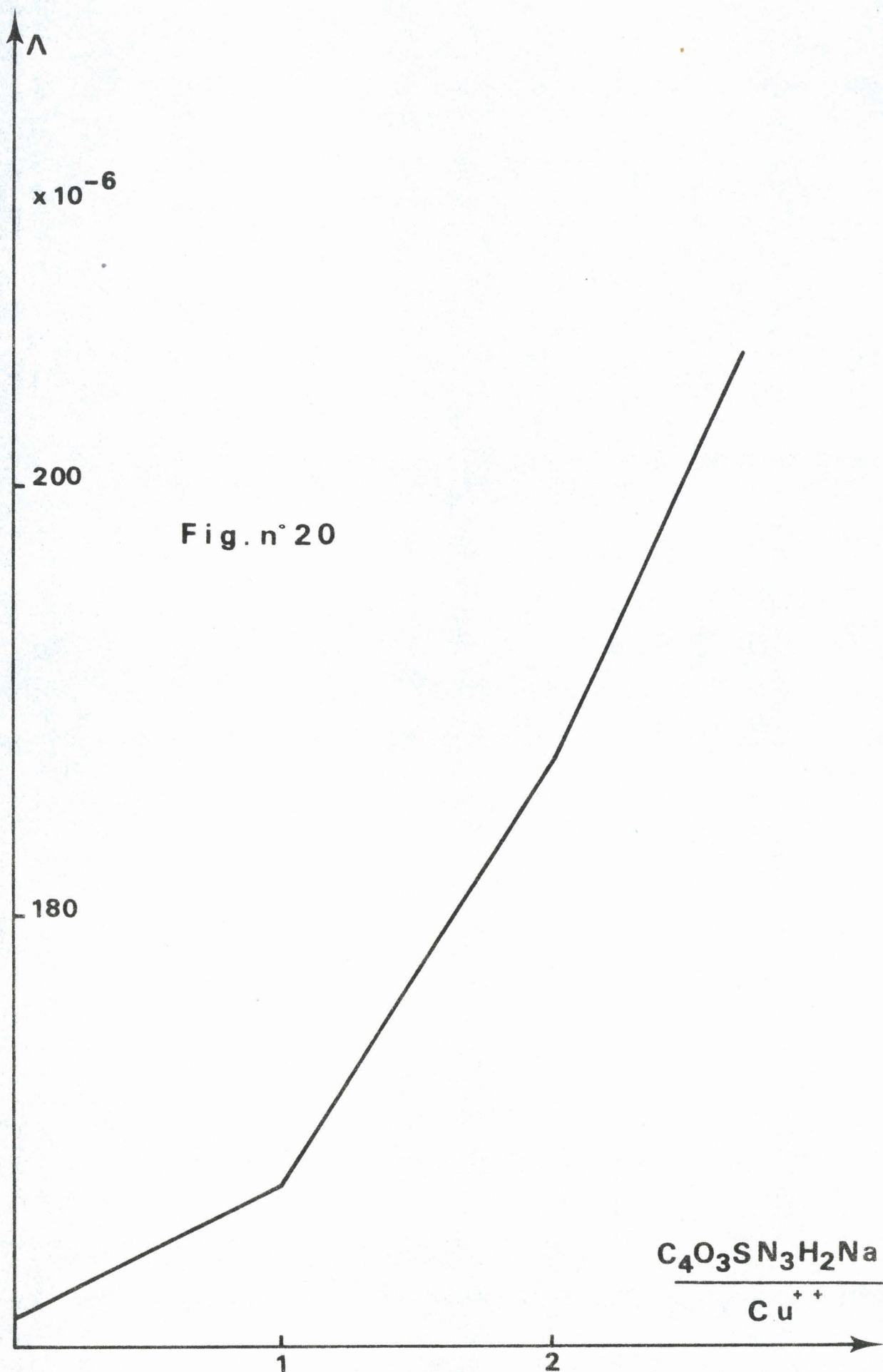
Pour les trois concentrations, la conductance croît constamment avec l'addition de perchlorate de cuivre comme le montre la figure 21 relative à l'addition de sel de cuivre à l'acide thioviolurique.

Alors que nous pouvions prévoir, d'après les deux cas précédents, la présence d'une cassure pour les rapports $Cu^{++}/C_4O_3S N_3H_3$ ou $Cu^{++}/C_4O_3S N_3H_3 Na$ égaux à 0,50, seul apparaît en fait un point singulier pour des rapports voisins de 1/1.

B - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons, dans un premier temps, neutralisé différents mélanges d'acide thioviolurique et de nitrate de cuivre en proportions variables (rapports acide/ Cu^{++} égaux à 1 - 2 - 4 - 8 et 10) mais en gardant constantes la concentration en Cu^{++} (10^{-3} mole/l) et la force ionique ($I = 0,1$) (figure 22).

Cette figure montre que plus le rapport $C_4O_3S N_3H_3/Cu^{++}$ augmente (1 à 10) plus les courbes de titrage sont décalées vers les milieux acides. De plus, quel que soit le rapport envisagé, la première inflexion se produit toujours pour les rapports $\frac{OH^-}{Cu^{++}}$ égaux à 1,2 ...10



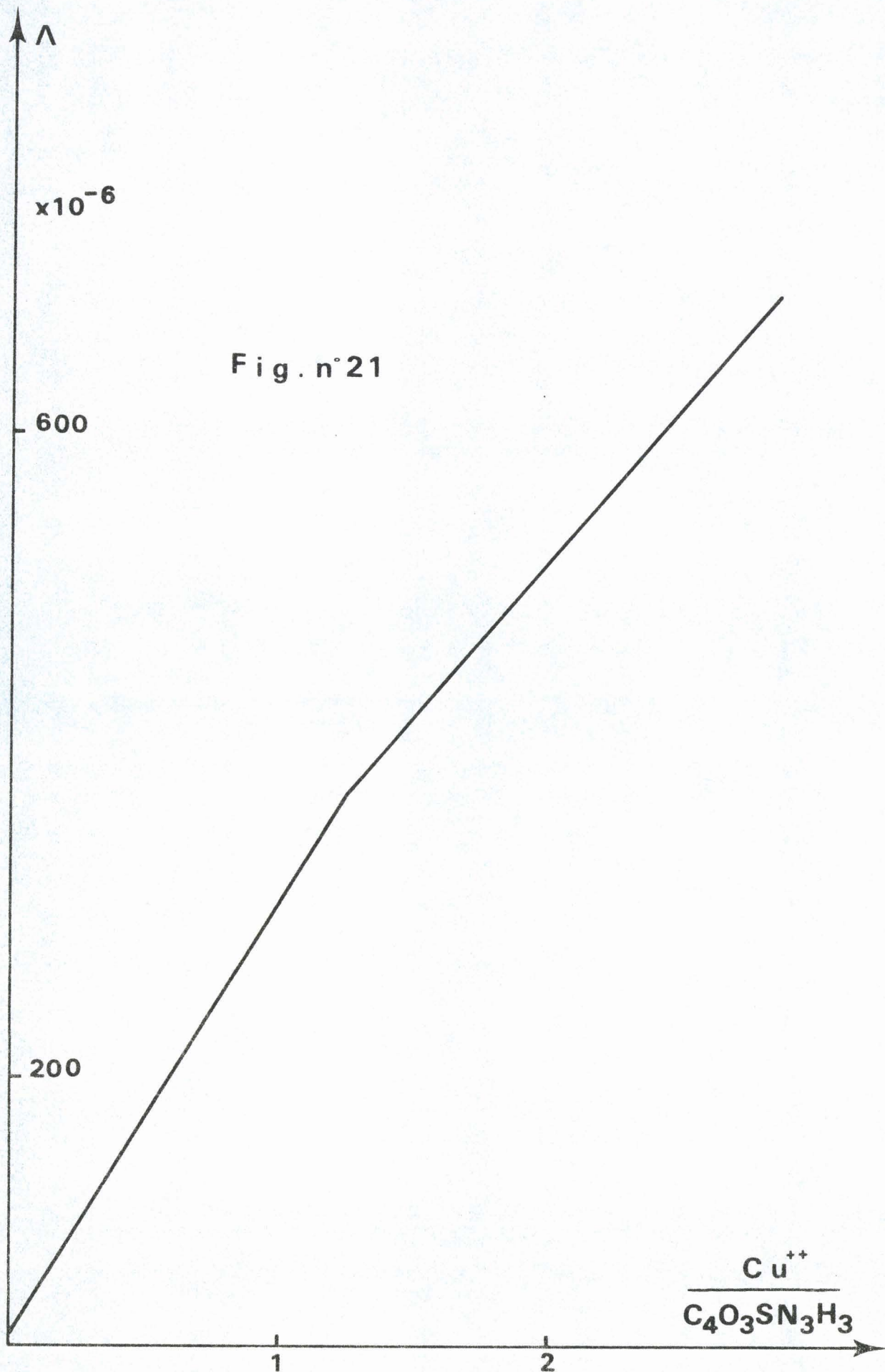


Fig. n°21

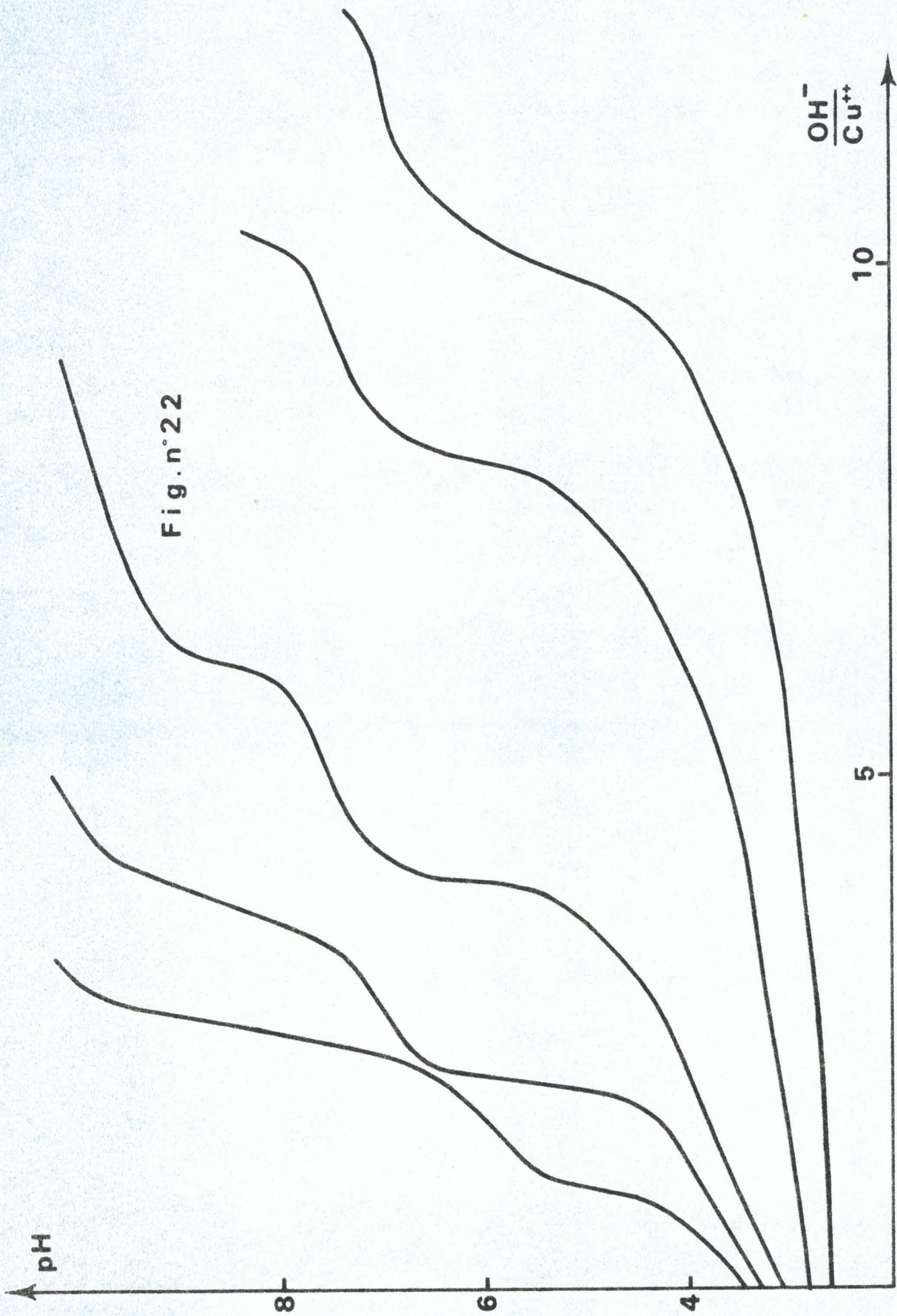


Fig. n°22

Exprimé par rapport à la concentration en acide thioviolurique, ce rapport est toujours égal à 1, c'est-à-dire correspond à la première acidité de l'acide. Il apparaît ensuite sur chaque courbe une deuxième inflexion d'autant moins marquée que la quantité d'acide thioviolurique est plus grande. L'écart entre ces deux inflexions tend vers une limite égale à deux moles de soude par atome de cuivre.

Le rapport $\text{OH}^-/\text{Cu}^{++}$ est lié directement à la concentration des complexes et plus particulièrement à celle du complexe acide qui croît en même temps que la quantité d'acide en solution.

La précipitation de différents composés intervient pour des rapports $\text{OH}^-/\text{Cu}^{++}$ variables selon les proportions initiales de réactifs.

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

De ce qui précède, nous déduisons immédiatement les concentrations à utiliser pour le calcul des constantes de stabilité. Il faut éviter une précipitation trop rapide, dans une zone de calcul assez importante d'où un rapport acide/ Cu^{++} assez grand pour des concentrations initiales assez faibles ne nuisant pourtant pas à la précision. Nous avons choisi un mélange de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ M/l en acide thioviolurique et $2 \cdot 10^{-4}$ en Cu^{++} dans lequel nous additionnons de la soude ou de l'acide nitrique.

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

Conservation de masse :

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

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

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

Neutralité électrique :

$$|H^+| + 2 |Cu^{++}| + |CuA^+| + |Na^+| = |NO_3^-| + |OH^-| + |A^-|$$

La combinaison de ces relations conduit à :

$$\begin{aligned} |HA| &= C_A + |OH^-| - |H^+| - |Na^+| \\ \text{avec } |A^-| &= k_M \frac{|HA|}{\{H^+\}} \end{aligned}$$

A partir des données expérimentales : concentration en acide initiale, pH, $\{H^+\}$, $|H^+|$ calculée à partir de la courbe d'étalonnage, concentration en soude versée, il est possible de calculer en chaque point les valeurs de $|HA|$ et $|A^-|$.

Pour l'addition d'acide nitrique, la relation donnant HA devient :

$$|HA| = C_A - |H^+| + |NO_3^-|$$

dans laquelle $|NO_3^-|$ désigne la concentration de l'acide nitrique ajouté

Dès lors, il est possible d'obtenir les valeurs de la fonction de formation de BJERRUM \bar{n} , qui représente le nombre moyen de ligands par atome de métal, par l'une des relations suivantes :

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{C_A - |A^-| - |AH|}{C_M} \\ \bar{n} &= \frac{C_A - |AH| \left(1 + \frac{k_M}{\{H^+\}} \right)}{C_M} \end{aligned}$$

Elle s'écrit également en fonction des constantes globales β_n .

$$\beta_1 = \frac{\text{CuA}^+}{|\text{Cu}^{++}| |\text{A}^-|}$$

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

$$\bar{n} = \frac{\text{CuA}^+ + 2 \text{CuA}_2}{C_M} = \frac{\beta_1 |\text{A}^-| + 2 \beta_2 |\text{A}^-|^2}{1 + \beta_1 |\text{A}^-| + \beta_2 |\text{A}^-|^2}$$

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

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

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

Nous trouvons ainsi à force ionique 0,1 : (figure 23)

$$\beta_1 = 0,8 \cdot 10^4$$

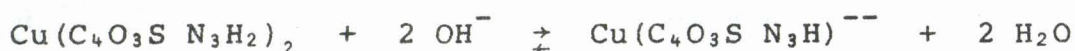
$$\beta_2 = 10^7$$

$$k_2 = \frac{|\text{CuA}_2|}{|\text{CuA}^+| |\text{A}^-|} = 1,25 \cdot 10^3$$

Le complexe $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_2)_2$ est moins stable que le complexe $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_2)^+$ en se basant uniquement sur les valeurs des constantes, mais sa stabilité se trouve renforcée par sa faible solubilité. Nous calculerons le produit de solubilité une fois le complexe isolé.

Par ailleurs, même en milieu très acide, le cuivre se trouve toujours sous forme de complexes, détectables par la teinte jaune or des solutions.

La seconde inflexion observée sur les courbes (figure 22) correspond à la neutralisation de ce complexe $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_2)_2$ selon la réaction :



ce qui revient à le considérer comme un acide dont la constante d'acidité serait voisine de 7,50 à force ionique 10^{-1} M/l.

La complexation a légèrement renforcée la seconde acidité de l'acide thioviolurique que nous observions faiblement sur les courbes de neutralisation à même force ionique.

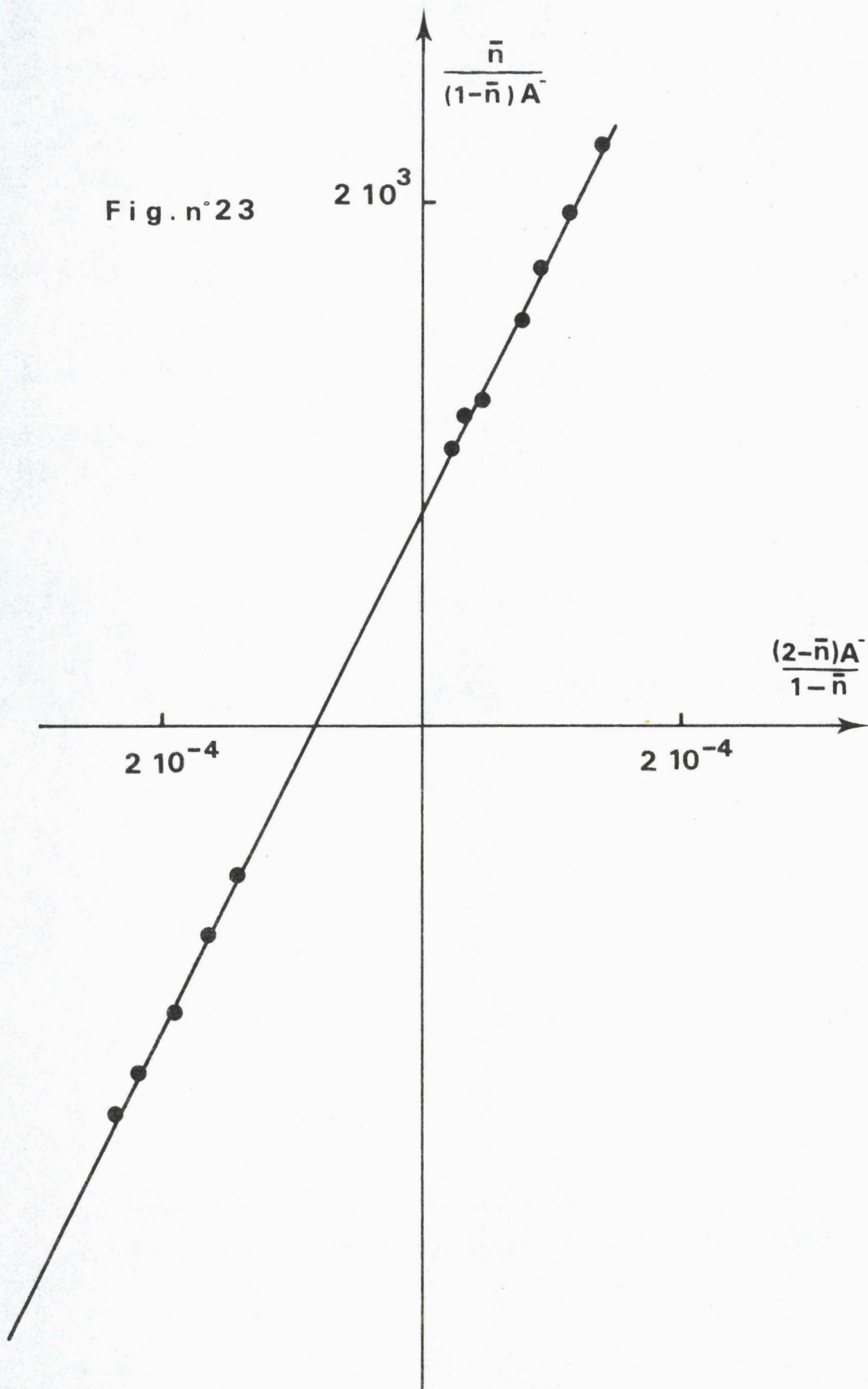
C - SOLUBILITE DU COMPLEXE $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_2)_2$

L'étude de la solubilité de ce composé peu soluble en fonction du pH, c'est-à-dire lors de l'addition d'acide fort au composé en solution, permet, outre la détermination du produit de solubilité, de vérifier qualitativement et quantitativement les espèces intermédiaires qui peuvent se former.

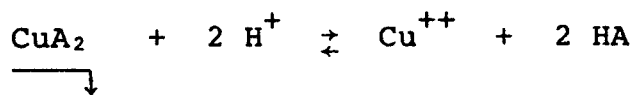
L'obtention du complexe est facilitée par sa faible solubilité. Il suffit de le faire précipiter avec un excès d'acide thioviolurique, de le filtrer, le laver et le faire sécher sous vide.

Dans cette étude, un excès du complexe ainsi isolé est mis en suspension dans un volume connu d'eau distillée (100 ml). Nous mesurons ensuite le pH à l'équilibre lors de l'addition d'acide nitrique 0,1 N, à force ionique constante. Il est très important d'attendre l'équilibre, qui peut être long à s'instaurer.

Fig. n°23



Pour le dithioviolurate cuivrique, la réaction globale de redissolution en milieu acide s'écrit :



A partir des relations de conservation de masse des espèces cuivriques et thiovioluriques et de la neutralité électrique de la solution, il est possible d'exprimer le produit de solubilité.

Bilan analytique en cuivre :

$$|\text{Cu}|_{\text{T}} = |\text{CuA}_2| + |\text{Cu}^{++}| + |\text{CuOH}^+| + |\text{CuA}^+|$$

Nous négligeons la concentration en CuOH^+ , qui initialement faible devant celle des ions Cu^{++} , diminue d'autant plus que le pH décroît.

Neutralité électrique :

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

Conservation de masse en H^+

$$|\text{H}^+|_{\text{T}} = |\text{NO}_3^-| = |\text{H}^+| + |\text{HA}| - |\text{OH}^-|$$

Il faut étalonner l'électrode de verre en milieu très acide pour obtenir la correspondance entre l'activité de H^+ (obtenue directement par mesure du pH) et la concentration en H^+ intervenant dans les relations précédentes.

Nous tirons :

$$|\text{CuA}^+| + 2 |\text{Cu}^{++}| = |\text{A}^-| + |\text{HA}|$$

et $|\text{HA}| = |\text{NO}_3^-| - |\text{H}^+| + |\text{OH}^-|$ avec $\text{NO}_3^- = \frac{0,5 \text{ v}}{100+v}$

avec $v = \text{volume de HNO}_3 \text{ ajouté}$

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

et $\beta_1 = \frac{|CuA^+|}{|Cu^{++}| |A^-|}$

étant connues, nous obtenons :

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

$$\text{et } |Cu^{++}| = \frac{|A^-| + |HA|}{2 + \beta_1 |A^-|} = \frac{|HA| \left(1 + \frac{k_M}{\{H^+\}}\right)}{2 + \beta_1 |HA| \frac{k_M}{\{H^+\}}}$$

d'où l'expression du produit de solubilité de CuA_2

$$s = |Cu^{++}| |A^-|^2$$

$$s = \frac{(|NO_3^-| - |H^+| + |OH^-|)^3 \left(1 + \frac{k_M}{\{H^+\}}\right) \left(\frac{k_M^2}{\{H^+\}^2}\right)}{2 + \frac{\beta_1 k_M}{\{H^+\}} (|NO_3^-| - |H^+| + |OH^-|)}$$

En chaque point de la neutralisation, la connaissance du volume d'acide nitrique v ajouté et la connaissance du pH, suffisent à la détermination de s .

Le calcul du produit de solubilité du dithioviolurate cuivrique, à partir de quelques additions d'acide nitrique, en tenant compte de la valeur de β_1 précédemment calculée, donne des valeurs constantes.

Cela vérifie la présence du complexe acide CuA^+ ainsi que la valeur de sa constante $\beta_1 = 8.10^3$.

Tableau 12

| pH | $ \text{HNO}_3 $ | s |
|-------|----------------------|-----------------------|
| 4,634 | $1,86 \cdot 10^{-4}$ | $6,66 \cdot 10^{-11}$ |
| 4,430 | $2,82 \cdot 10^{-4}$ | $6,37 \cdot 10^{-11}$ |
| 4,211 | $4,42 \cdot 10^{-4}$ | $6,38 \cdot 10^{-11}$ |
| 4,002 | $6,93 \cdot 10^{-4}$ | $6,40 \cdot 10^{-11}$ |

Le produit de solubilité obtenu vaut :

$$6,30 \cdot 10^{-11} < s < 6,70 \cdot 10^{-11}$$

D - ETUDE DU DITHIOVIOLURATE CUIVRIQUE

Nous avons vu que son obtention était aisée ; il se présente à l'état solide sous la forme d'une poudre brune. L'analyse chimique montre qu'il est hydraté.

Tableau 13



$$M = 461,5$$

| Analyse en % | Eléments | | | | |
|-----------------|----------|------|-------|-------|-------|
| | C | H | N | S | Cu |
| Théorique | 20,80 | 2,16 | 18,20 | 13,80 | 13,75 |
| Trouvée | 20,84 | 2,23 | 18,18 | 13,10 | 13,72 |

Cette hydratation est confirmée par l'analyse thermogravimétrique.

De plus, contrairement aux sels alcalins, la décomposition se fait en deux étapes comme le montre le thermogramme établi jusqu'à 435°C. Après la perte de masse due au départ de trois molécules d'eau, une première décomposition commence vers 230°C et est suivie d'une seconde moins importante vers 320°C.

L'analyse thermique différentielle confirme encore ces phénomènes : pic endothermique correspondant à la déshydratation à 120°C, et pics exothermiques correspondants à la décomposition en deux étapes.

Les sels alcalins les plus stables se décomposaient à 252°C et 278°C, le dithioviolurate cuivrique subit sa première décomposition à 225°C, il est complètement détruit à 320°C.

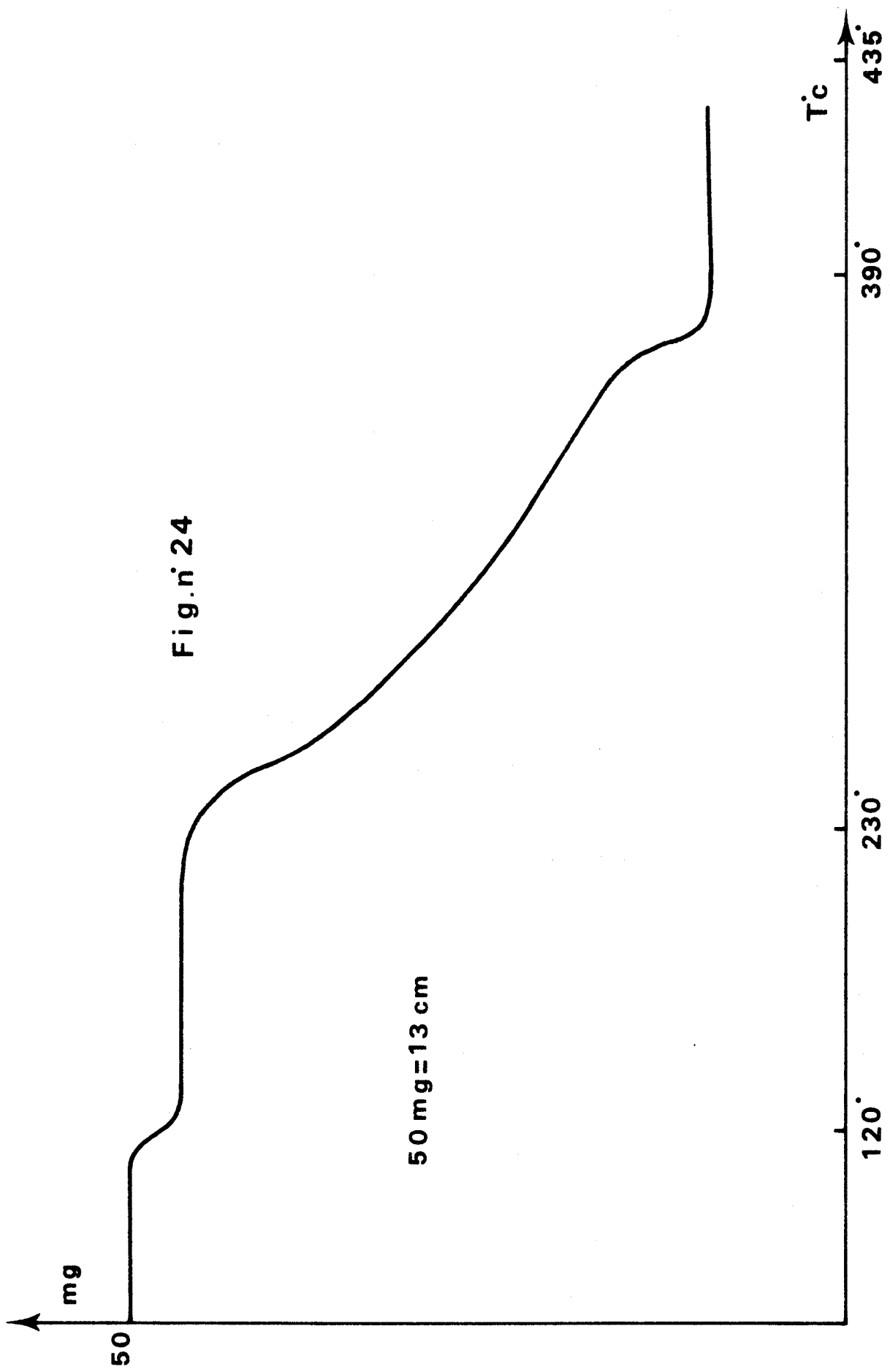
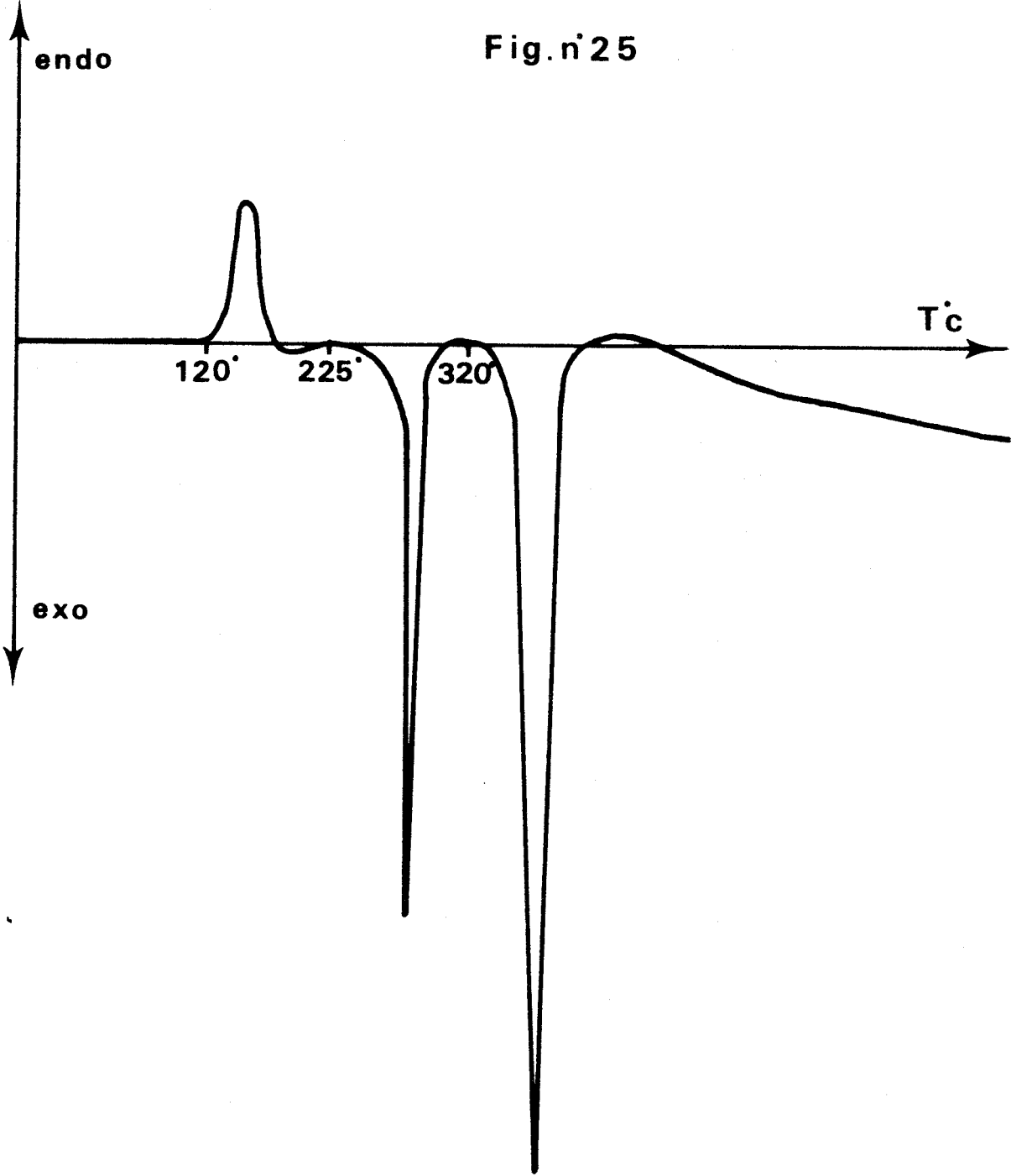


Fig.n°25



CHAPITRE V

ETUDE DES THIOVIOLURATES DE

COBALT ET DE NICKEL

Les travaux concernant l'interaction de l'acide thioviolurique avec les ions Ni^{++} et Co^{++} sont peu nombreux. CHAWLA et SINGH (9) utilisent la formation du complexe 1-3 pour la détermination du cobalt III par spectrophotométrie. SINGH (19) emploie l'acide diphényl-thioviolurique dans la détermination du nickel par gravimétrie.

A - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

1 - Addition d'acide thioviolurique à une solution de nitrate de cobalt ou de nitrate de nickel

Dans les deux cas, l'addition d'acide thioviolurique aux solutions d'ions Co^{++} ou Ni^{++} , se traduit par l'apparition d'une teinte jaune or, nettement moins prononcée que dans le cas de Cu^{++} .

Il faut noter que, bien qu'ayant affaire à des complexes colorés dans le cas du cuivre, du nickel et du cobalt, ceux-ci ne possèdent pas d'absorption propre permettant une étude spectrophotométrique. La figure 26 représente les variations de la conductance en fonction du rapport $\text{C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_3/\text{M}^{++}$ ($\text{M}^{++} = \text{Co}^{++}$ ou Ni^{++}) pour des solutions ayant la même concentration initiale (10^{-3} M/l).

La courbe (2) relative à l'ion Co^{++} présente un seul point singulier pour le rapport 2/1.

La courbe 1 relative à l'ion Ni^{++} présente ce même point singulier et un second pour le rapport 1/1.

Les conductances sont toujours croissantes, mais les droites relatives au nickel possèdent une pente supérieure à celles relatives au cobalt, ce qui implique une libération d'ions H^+ en quantité plus importante dans le cas du nickel que dans le cas du cobalt. Il semble aussi que la réaction soit plus quantitative avec les ions Ni^{++} ; cela se traduira probablement par une constante de stabilité plus grande.

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

L'addition d'acide thioviolurique 10^{-3} M/l à une solution de Ni^{++} ou Co^{++} ne conduit pas à l'apparition d'une teinte bien définie, l'acide étant lui-même de couleur jaune difficile à différencier de la couleur jaune très claire des complexes (la coloration était plus prononcée dans le cas du cuivre).

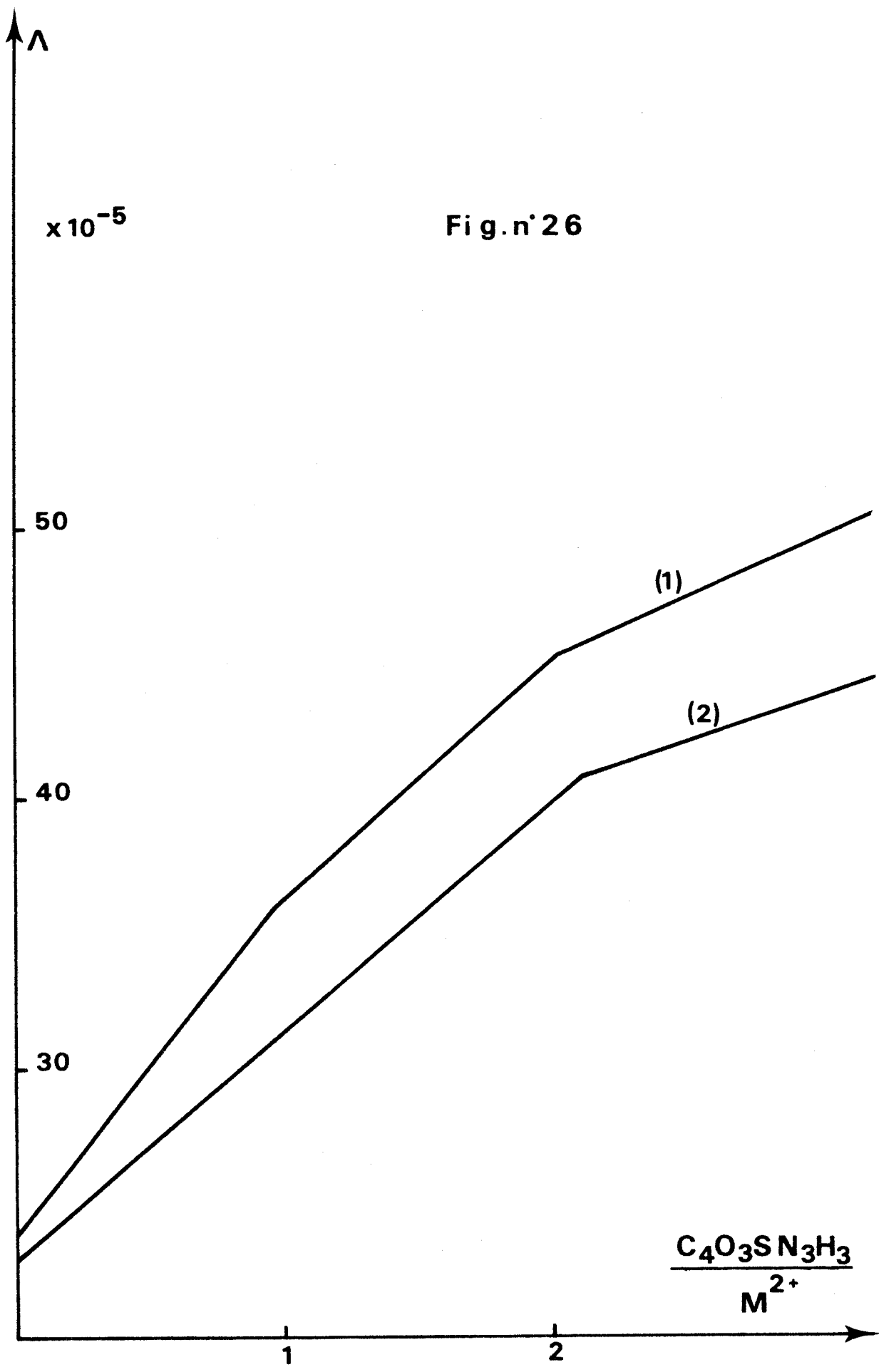


Fig. n° 26

$\times 10^{-5}$

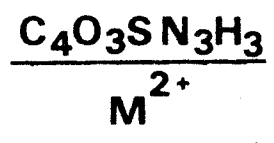
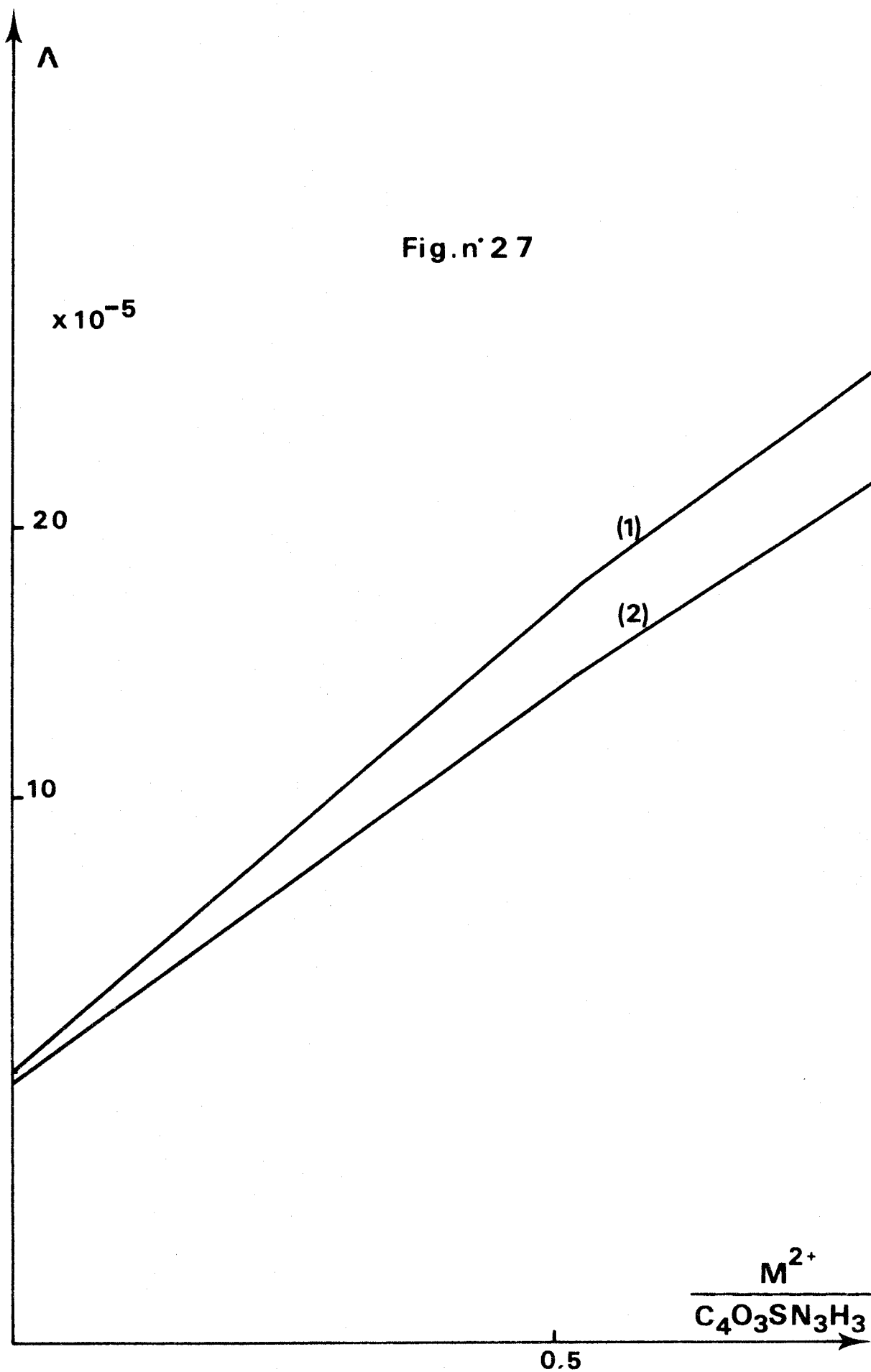


Fig.n° 27

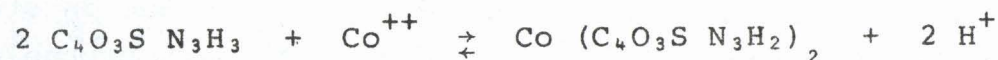


Dans ce sens d'addition, seule une cassure pour le rapport $M^{++}/C_4O_3S N_3H_3$ égal à 0,5 se remarque sur la figure 27 (courbe (1) pour le nickel, (2) pour le cobalt). Les droites relatives au nickel possèdent toujours une pente supérieure à celle du cobalt.

De cette étude, nous pouvons conclure à la formation de deux composés pour le nickel semblables aux complexes cuivriques selon les réactions suivantes :



et d'un seul composé pour le cobalt (avec éventuellement un deuxième de constante faible).



Le composé $Co (C_4O_3S N_3H_2)^+$ de constante trop faible ne pourrait pas être mis en évidence par cette méthode.

B - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons ajouté de la soude ou de l'acide nitrique à différents mélanges contenant une concentration constante (10^{-3} M/l et $2 \cdot 10^{-3}$ M/l) en Co^{++} ou en Ni^{++} et des quantités croissantes d'acide thioviolurique de façon à faire varier le rapport $C_4O_3S N_3H_3/M^{++}$ de 1 à 10.

L'ensemble des courbes obtenues pour l'un ou l'autre cation est identique à celui obtenu pour les ions Cu^{++} . Nous remarquons de même, un premier saut de pH pour le rapport $OH^-/C_4O_3S N_3H_3$ égal à 1, correspondant à la neutralisation de la première acidité puis un second saut correspondant à la neutralisation du complexe acide.

De la même façon que pour le cuivre, pour des rapports $\text{OH}^- / \text{M}^{++}$ variables selon les proportions initiales de réactifs, la précipitation de différents composés intervient d'autant plus rapidement que la quantité d'acide thioviolurique est plus grande et toujours avant la première inflexion.

Il importe de se placer à des concentrations telles que la précipitation soit évitée.

Nous constatons que pour un rapport donné $\text{C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_3 / \text{M}^{++}$ et une concentration initiale en acide thioviolurique identique dans les trois cas, l'abaissement de pH est d'autant plus élevé, que nous passons de Co^{++} à Ni^{++} et de Ni^{++} à Cu^{++} .

Cet abaissement constitue une mesure de la stabilité des complexes qui croît dans le sens Co , Ni , Cu.

Dans le cas du cobalt, nous remarquons le manque de stabilité dans les mesures de pH vers 4,5 - 5 ; ce phénomène est probablement lié à l'oxydation progressive des ions Co^{++} en Co^{+++} malgré les précautions prises (dégazage des solutions, atmosphère inerte au-dessus des mélanges).

La fonction de formation de BJERRUM peut s'écrire de la même façon que pour les ions Cu^{++} :

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

Par la relation:

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

nous pouvons obtenir β_1 et β_2 .

Les figures 28 et 29 représentent la fonction

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

respectivement pour les ions Co^{++} et Ni^{++} .

Les valeurs obtenues, à force ionique 0,1 M ($NaNO_3$) sont :

| Co^{++} | Ni^{++} |
|-----------------------------|----------------------------|
| $\beta_1 = 4,10 \cdot 10^2$ | $\beta_1 = 3,2 \cdot 10^3$ |
| $\beta_2 = 5,9 \cdot 10^4$ | $\beta_2 = 7,7 \cdot 10^5$ |
| $K_2 = 1,4 \cdot 10^2$ | $K_2 = 2,4 \cdot 10^2$ |

Nous constatons que, dans les deux cas, le premier complexe est plus stable que le second mais la précipitation peut renforcer la stabilité du complexe 2/1.

D'autre part, pour vérifier et préciser la valeur de β_1 dans le cas du cobalt, nous avons refait une série de manipulations

dans un rapport $\frac{M^{++}}{C_4O_3S N_3H_3} = 10$, favorisant la formation du premier complexe.

Sur la figure 28, nous obtenons une horizontale coupant l'axe des ordonnées un peu en dessous de 400 ; après une montée rapide, cette horizontale tend vers une droite parallèle à la première.

Par l'intermédiaire de la relation :

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

calculée en chaque point de l'horizontale, nous trouvons :

$$\log \beta_1 = 2,58$$

soit $\beta_1 = 383$

Fig. n°28

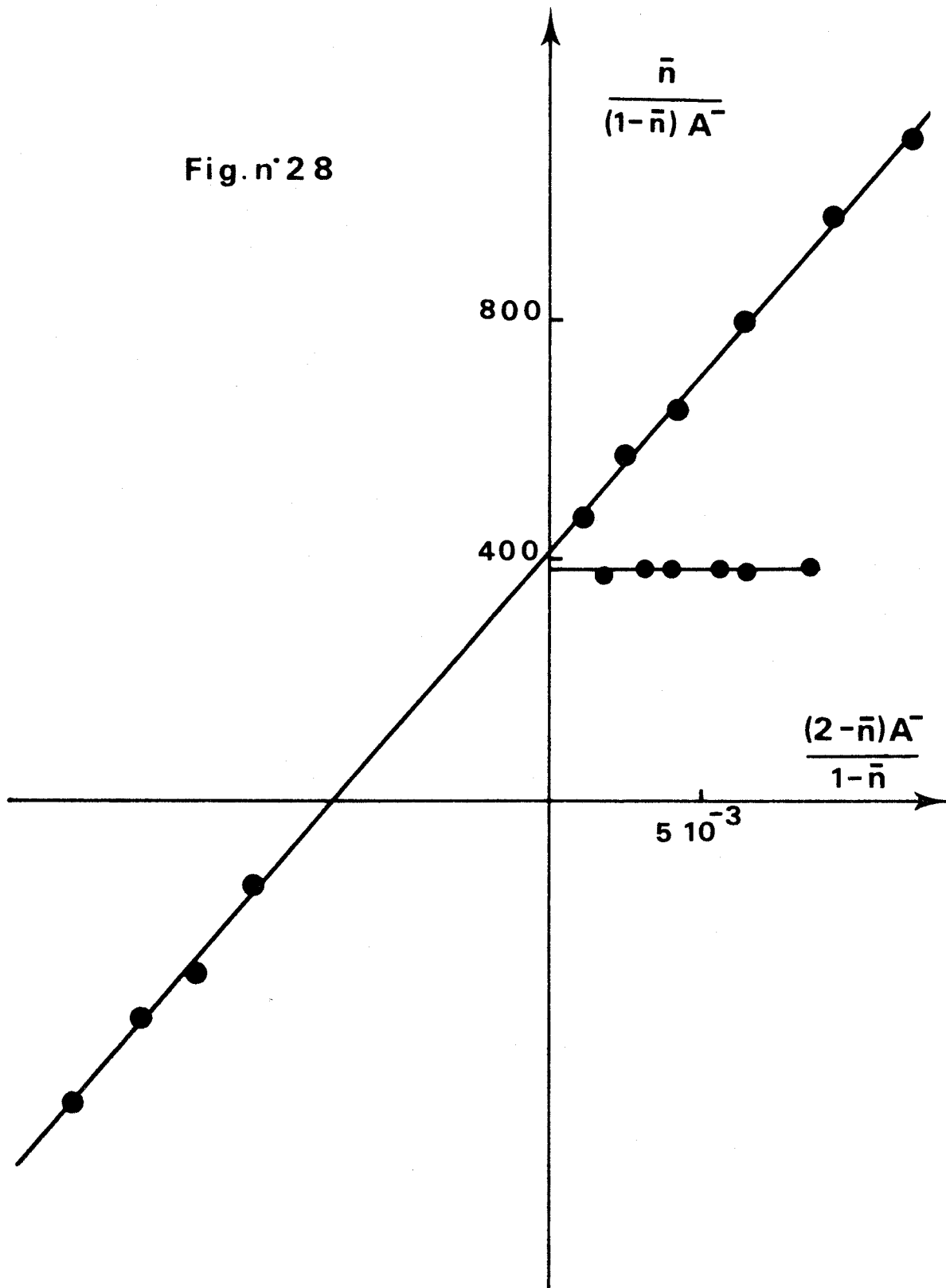
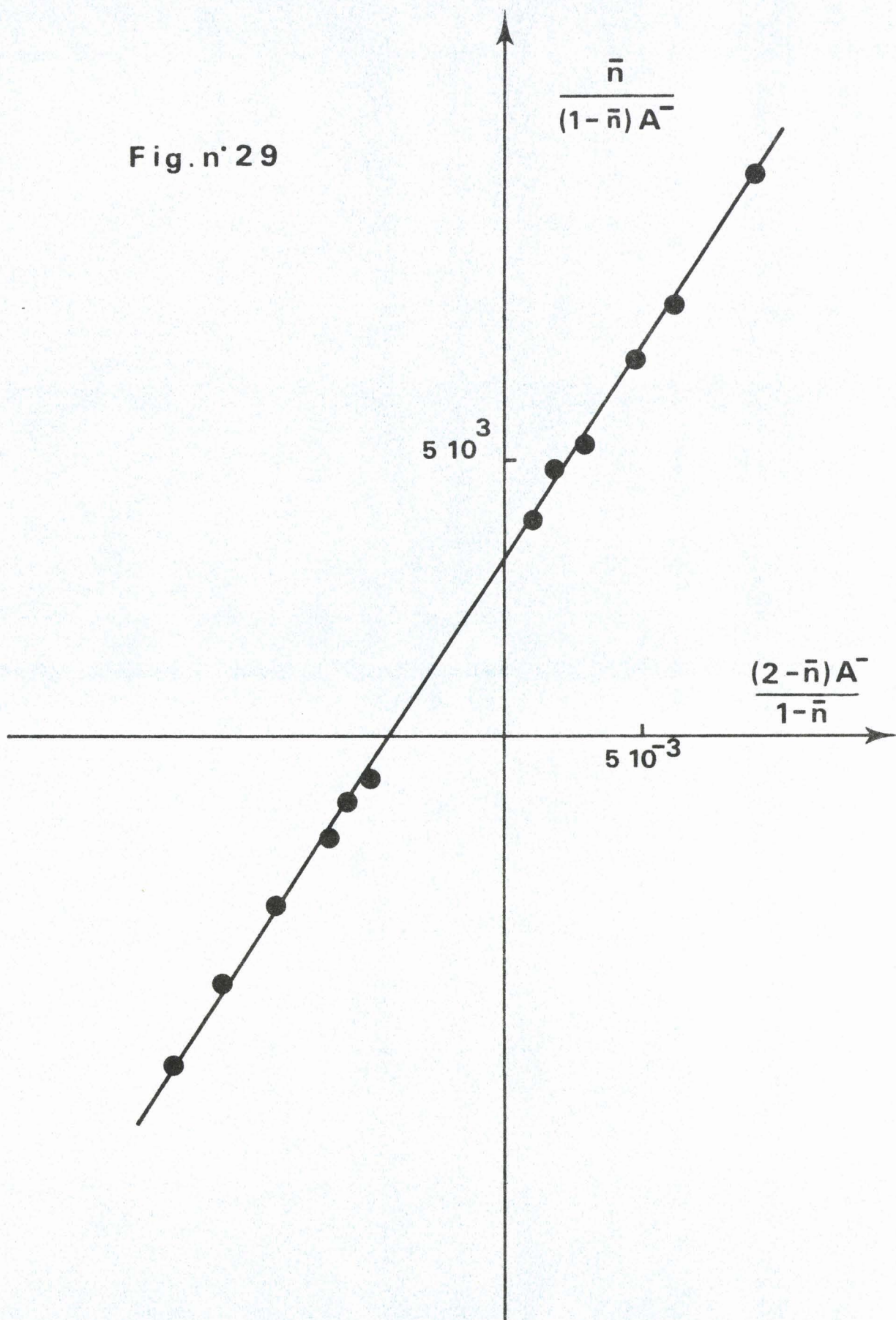


Fig. n° 29



CHAPITRE VI

ETUDE DES THIOVIOLURATES DE FER

ET DE PLOMB

Il existe quelques travaux assez contradictoires concernant l'interaction de l'acide thioviolurique avec le fer de degré d'oxydation II (10). Ces recherches portent surtout sur l'emploi possible de l'acide ou de ses dérivés N - substitués (15) comme indicateur de titrage par complexométrie.

Les sels de fer ou de plomb sont seulement cités (4). Nous mettons en évidence les complexes du fer II et du plomb, et par différentes méthodes, nous déterminons les constantes de stabilité qui s'avèrent nettement plus élevées que celles du cuivre, du cobalt et du nickel.

ETUDE DES THIOVIOLURATES FERREUX

A - METHODE CONDUCTIMETRIQUE

Nous avons principalement étudié l'action des solutions d'acide thioviolurique ou de son sel monopotassique sur des solutions d'ions ferreux maintenues à l'abri de l'air. Dans le sens de l'addition d'ions ferreux à l'acide les résultats, bien qu'identiques, sont plus difficiles à obtenir, une oxydation des ions ferreux ajoutés pouvant toujours se produire.

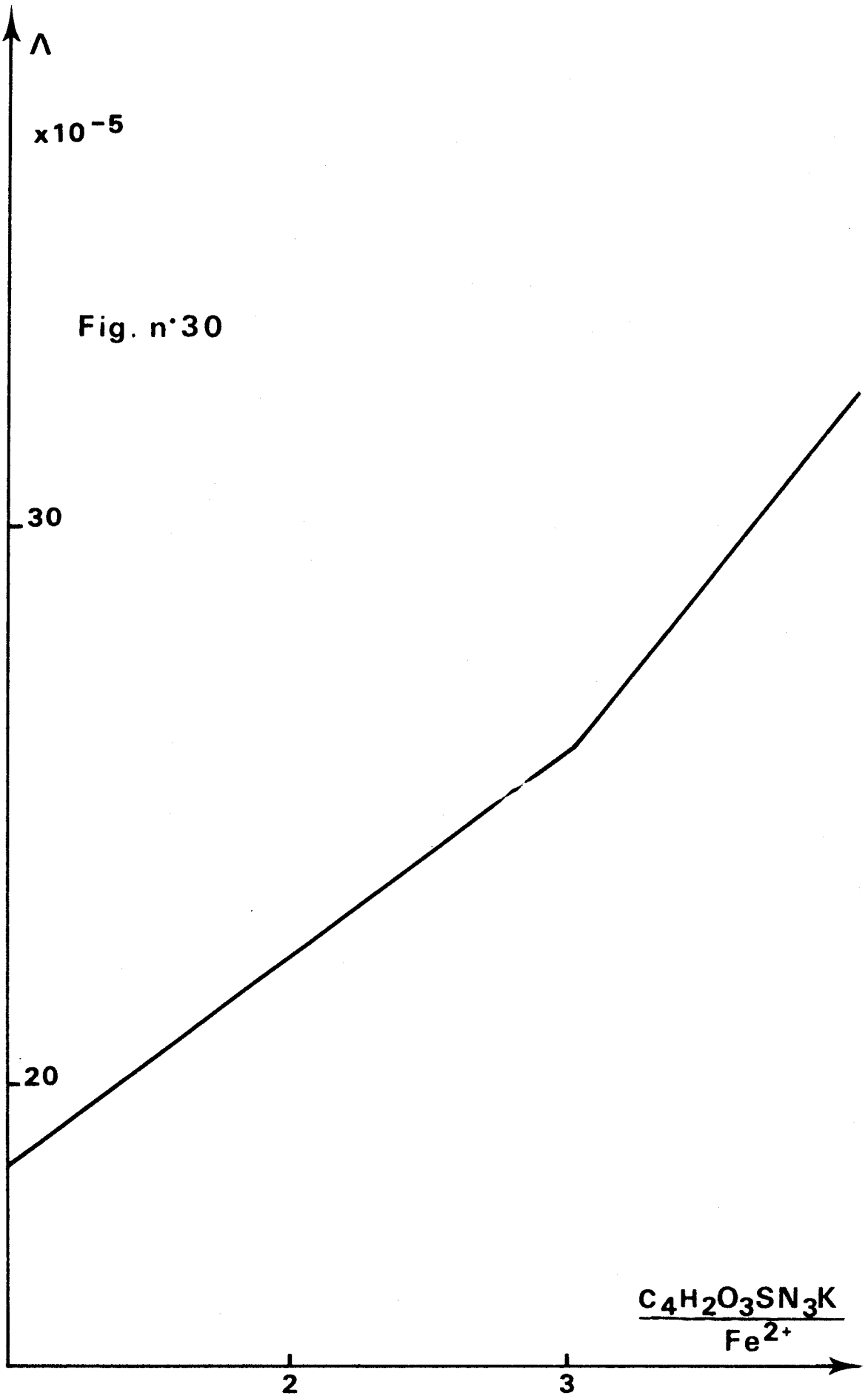
Les concentrations initiales sont fixées à $3 \cdot 10^{-4}$ M/l. L'apparition de $C_4O_3S N_3H_3$ ou de $C_4O_3S N_3H_2^-$ à une solution de chlorure ferreux se traduit par l'apparition immédiate d'une teinte bleue qui devient rapidement très prononcée, d'autant plus que le réactif ajouté est plus basique.

Dans l'addition inverse, la teinte apparaît de façon plus progressive du fait que les solutions d'acide thioviolurique ou de thioviolurate sont elles-mêmes de teinte jaune ou violette.

Les conductances croissent constamment et selon que la formation de complexe entraîne la libération de Na^+ ou H^+ . Les pentes des droites sont plus grandes en passant de $C_4O_3S N_3H_2^-$ à $C_4O_3S N_3H_3$.

Toutes les courbes obtenues présentent une seule cassure pour le rapport $C_4O_3S N_3H_2K/Fe^{++}$ égal à 3 ; ce que montre la figure 30 relative à l'addition de $C_4O_3S N_3H_2K$ à Fe^{++} .

L'étude conductimétrique nous permet donc de conclure à la formation d'un seul composé complexe contenant 1 atome de fer pour 3 moles d'acide thioviolurique. Le sel ferreux de ce complexe, contenant 1 atome de fer pour 2 moles d'acide thioviolurique est très difficile à isoler à cause de sa très grande solubilité, et une évaporation sous vide conduit souvent à la destruction du composé qui aurait pour formule : $Fe (C_4O_3S N_3H_2)_2 , 5 H_2O$.



B - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

A la différence du cuivre, du nickel et du cobalt, la réaction de l'acide thioviolurique avec le fer II se traduit par la formation d'un complexe fortement coloré, de teinte très différente de celle des réactifs initiaux et absorbant à une longueur d'onde également très différente.

La spectrophotométrie U.V et visible semble donc être ici la méthode de choix pour l'étude de ce complexe ; cependant, comme c'est le cas pour certains complexes du fer, l'exposition trop longue au rayonnement U.V peut détruire le complexe formé, il y a donc lieu de faire la lecture de densité optique dans un temps assez court.

Sans nous soucier du degré d'avancement de la réaction, nous avons cherché le pH pour lequel la teinte était la plus prononcée possible, c'est-à-dire correspondant à une formation maximum de complexe. La coloration intense du complexe à faible concentration nous a permis d'utiliser sans variation du milieu, un tampon fixant le pH dans la zone 4,5 - 5.

La force ionique est maintenue constante à 0,1 M/l et le pH fixé à 4,64 par addition de 40 ml dans 100 ml de solution du tampon acétate suivant :

Acétate de sodium : 0,1 M/l

Perchlorate de sodium : 0,15 M/l

Acide perchlorique : 0,05 M/l

Les courbes d'absorption de différents mélanges montrent la présence d'un seul maximum à 615 nm. Les ions ferreux, l'acide thioviolurique et l'ion $C_4O_3S N_3H_2^-$ n'absorbent pas dans le domaine de longueurs d'onde utilisées (360 - 650 nm) aux concentrations choisies. Mais à concentration plus élevée, les différentes espèces thiovioluriques absorbent dans des proportions non négligeables (à 570 nm).

La méthode de JOB (réalisation de différents mélanges d'acide et d'ions ferreux dont la somme des concentrations reste constante) permet de vérifier la composition du complexe trouvée par conductimétrie et de déterminer la coexistence éventuelle d'autres complexes.

La figure 31 montre la fonction de JOB obtenue à 615 nm. le maximum de densité optique pour la proportion de 25 % en ions ferreux confirme l'existence d'un complexe de rapport ligand/cation égal à 3.

Pour d'autres longueurs d'onde situées de part et d'autre du maximum d'absorption, les courbes de JOB sont semblables sans déplacement apparent du maximum de la fonction. Cela confirme l'existence d'un seul complexe. De plus, l'allure de la courbe exclut toute possibilité de condensation du complexe. Il faut noter que la méthode de JOB n'est pas très sélective pour des rapports ligand/cation supérieurs à 2 et qu'aucune détermination de la constante n'est dans ce cas possible par cette méthode.

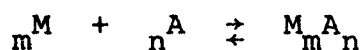
Nous avons utilisé pour cela la méthode du rapport molaire modifié par MOMOKI et SATO (22), puis la méthode des dilutions.

1 - Méthode de MOMOKI et SATO

a) théorie

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

Soit l'équilibre :



et la constante qui y est associée :

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

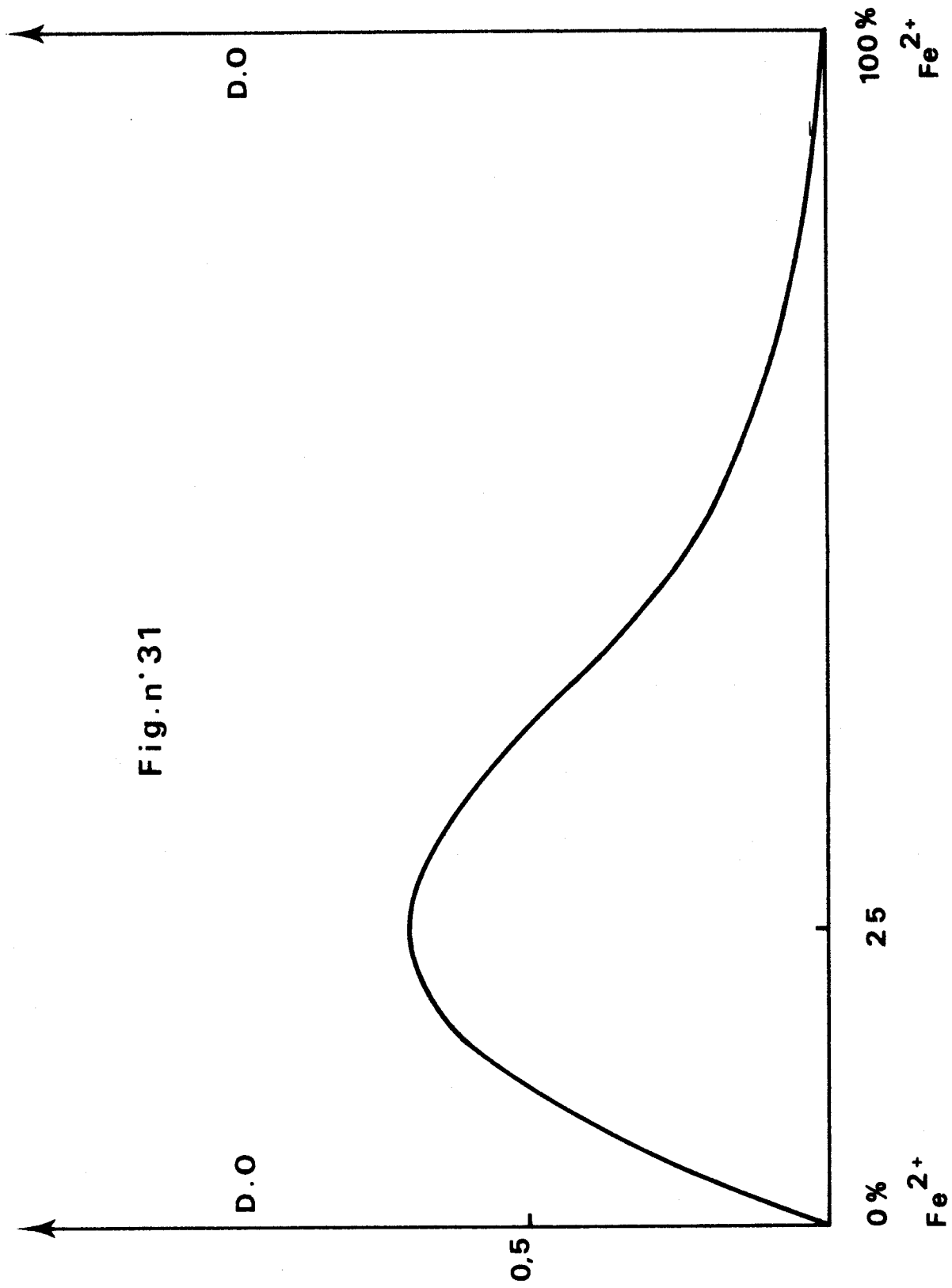


Fig.n° 31

La connaissance d'une grandeur proportionnelle à la concentration du complexe suffit à la détermination de la constante.

En spectrophotométrie U.V et visible, quand la loi de BEER est suivie, les densités optiques obtenues sont les sommes des densités optiques de toutes les espèces absorbantes (complexe formé et réactifs).

En ne considérant que deux espèces absorbantes : le complexe et le ligand, la densité optique s'écrit :

$$D = \left(\epsilon_{M_m A_n} |M_m A_n| + \epsilon_A |A| \right) l$$

En prenant un trajet optique unité et en utilisant la relation de la conservation de la masse pour le ligand :

$$C_A = |A| + n |M_m A_n|$$

cette relation devient :

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

d'où nous tirons la concentration en complexe :

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

Même si, dans le meilleur cas, le terme $\epsilon_A C_A$ est négligeable, il est rare de connaître les coefficients d'absorption molaire du complexe et du ligand.

Aussi, passons nous par l'intermédiaire de la concentration maximale du complexe ; celle-ci est atteinte en excès de cation ou de ligand, ce qui se traduit sur les courbes de densité optique par un palier horizontal.

Cette concentration maximale est donnée par la relation :

$$\left| M_m A_n \right|_{\max} = \frac{D_{\max} - \epsilon_A C_A}{\epsilon_{M_m A_n} - n \epsilon_A}$$

Nous éliminons la quantité $\left(\epsilon_{M_m A_n} - n \epsilon_A \right)$ en définissant

un rapport r de la concentration du complexe à sa concentration maximale :

$$r = \frac{\left| M_m A_n \right|}{\left| M_m A_n \right|_{\max}} = \frac{D - \epsilon_A C_A}{D_{\max} - \epsilon_A C_A}$$

Deux cas se présentent :

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

Dans ce cas, la concentration maximale du complexe s'écrit :

$$\left| M_m A_n \right|_{\max} = \frac{C_A}{n}$$

ce qui donne :

$$\left| M_m A_n \right| = \frac{r C_A}{n}$$

en posant :

$R = \frac{C_M}{C_A}$ et en reportant dans l'expression de K' , les relations précédentes, nous obtenons :

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

La détermination de K' se fait par représentation graphique en portant R/r en fonction de $r^{1/m} (1-r)^{-n/m}$

- la concentration C_M est constante, et la concentration en ligand varie :

$|M_m A_n|_{\max} = \frac{C_M}{m}$ devient la concentration maximale du complexe.

Ce qui donne :

$$|M_m A_n| = \frac{r C_M}{m}$$

et en posant d'une façon semblable :

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

nous obtenons de même en reportant dans l'expression de K' :

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

La représentation graphique de R/r en fonction de $r^{1/n} (1-r)^{-m/n}$ permet de déterminer K' .

b) résultats

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

Nous avons en premier lieu, conservé la concentration totale en acide thioviolurique constante ($3,1 \cdot 10^{-3}$ M/l) à pH = 4,64 et fait varier le rapport C_M/C_A jusqu'à 20.

La figure 32 donne les valeurs de la densité optique à 615 nm en fonction de ce rapport et montre qu'il est nécessaire d'aller jusqu'à des rapports élevés pour que la densité optique ne varie plus. Nous pouvons aussi noter qu'aucun point d'inflexion

n'apparaît sur la courbe. Nous avons représenté sur la figure 33 les variations de la fonction $\frac{R}{r} = \frac{1}{3} + (3 KC_A^3)^{-1} (1-r)^{-3}$ en fonction de $(1-r)^{-3}$. Nous obtenons une droite qui coupe l'axe des ordonnées à la valeur 0,33 correspondant au rapport $\frac{m}{n} = 1/3$.

La pente de cette droite permet d'atteindre la valeur de la constante de stabilité conditionnelle.

En gardant constante la concentration totale en ions ferreux ($4 \cdot 10^{-4}$ M/l), au même pH = 4,64, les densités optiques varient différemment. La courbe présente un point d'inflexion pour des rapports C_A/C_M peu élevés (fig. 34). En outre, pour obtenir la valeur de D_{\max} , il est nécessaire d'atteindre un rapport C_A/C_M allant jusqu'à au moins 50. La détermination graphique (fig. 35) de

$$\frac{R}{r} = 3 + C_M^{-1} (K')^{-1/3} (1-r)^{-1/3} r^{-2/3} \text{ en fonction de } (1-r)^{-1/3} r^{-2/3}$$

donne une droite qui coupe l'axe des ordonnées à la valeur $R/r = 3$ correspondant au rapport n/m . La détermination de la pente fournit K' . Pour l'ensemble de la méthode de MOMOKI et SATO, nous avons obtenu comme valeur moyenne de la constante de stabilité :

$$K' = 6,54 \cdot 10^8$$

$$\log K' = 8,81$$

Nous avons négligé la concurrence possible du complexe de l'ion acétate avec les ions ferreux et nous avons pris comme concentration en ligand la somme des concentrations acide thioviolurique et ion thioviolurate, alors que l'ion thioviolurate est le seul ligand.

Il faut corriger en introduisant le terme $\left[1 + \frac{\{H^+\}}{k_M} \right]$

qui relie la concentration en ions thioviolurate et la concentration totale en ligand libre.

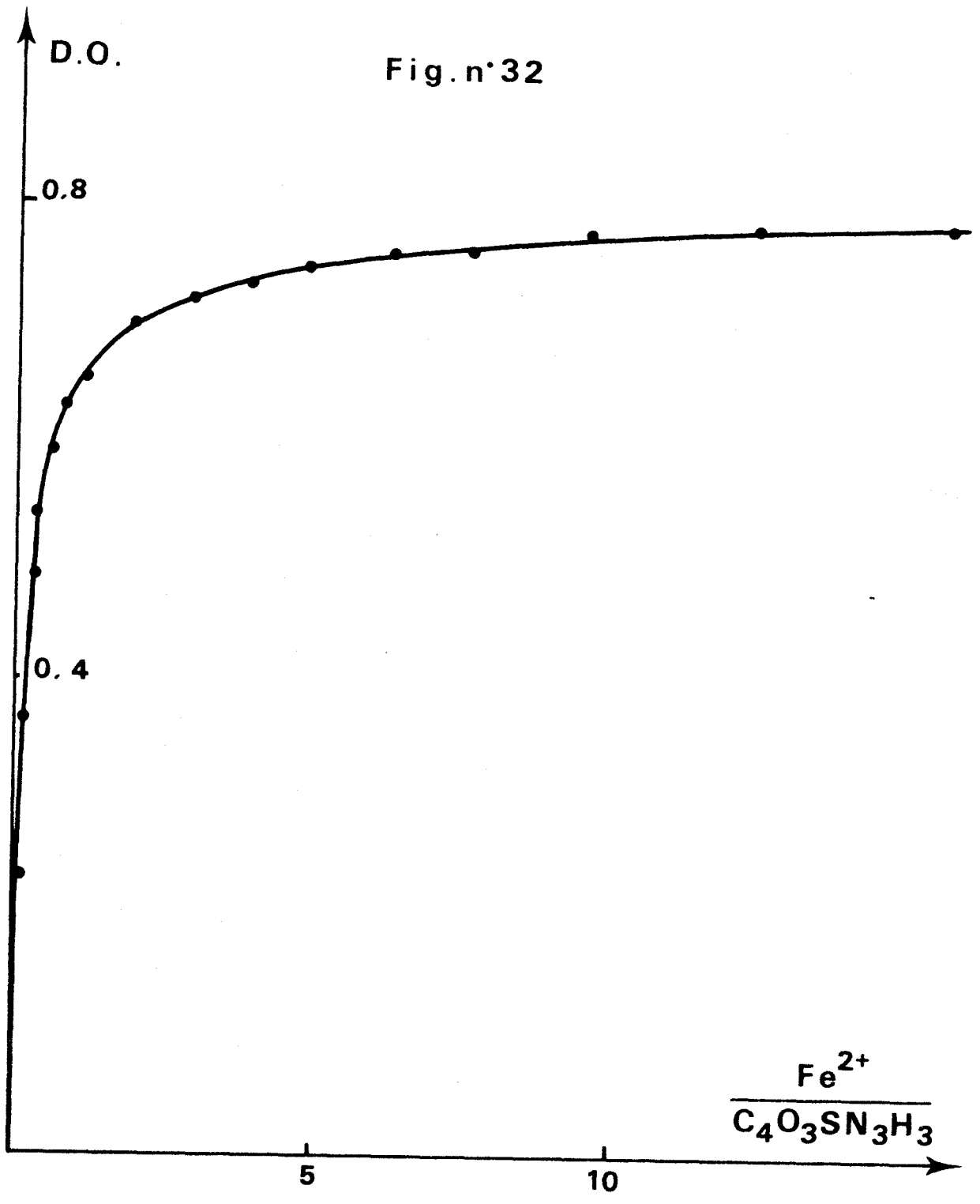


Fig.n°32

D.O.

0.8

0.4

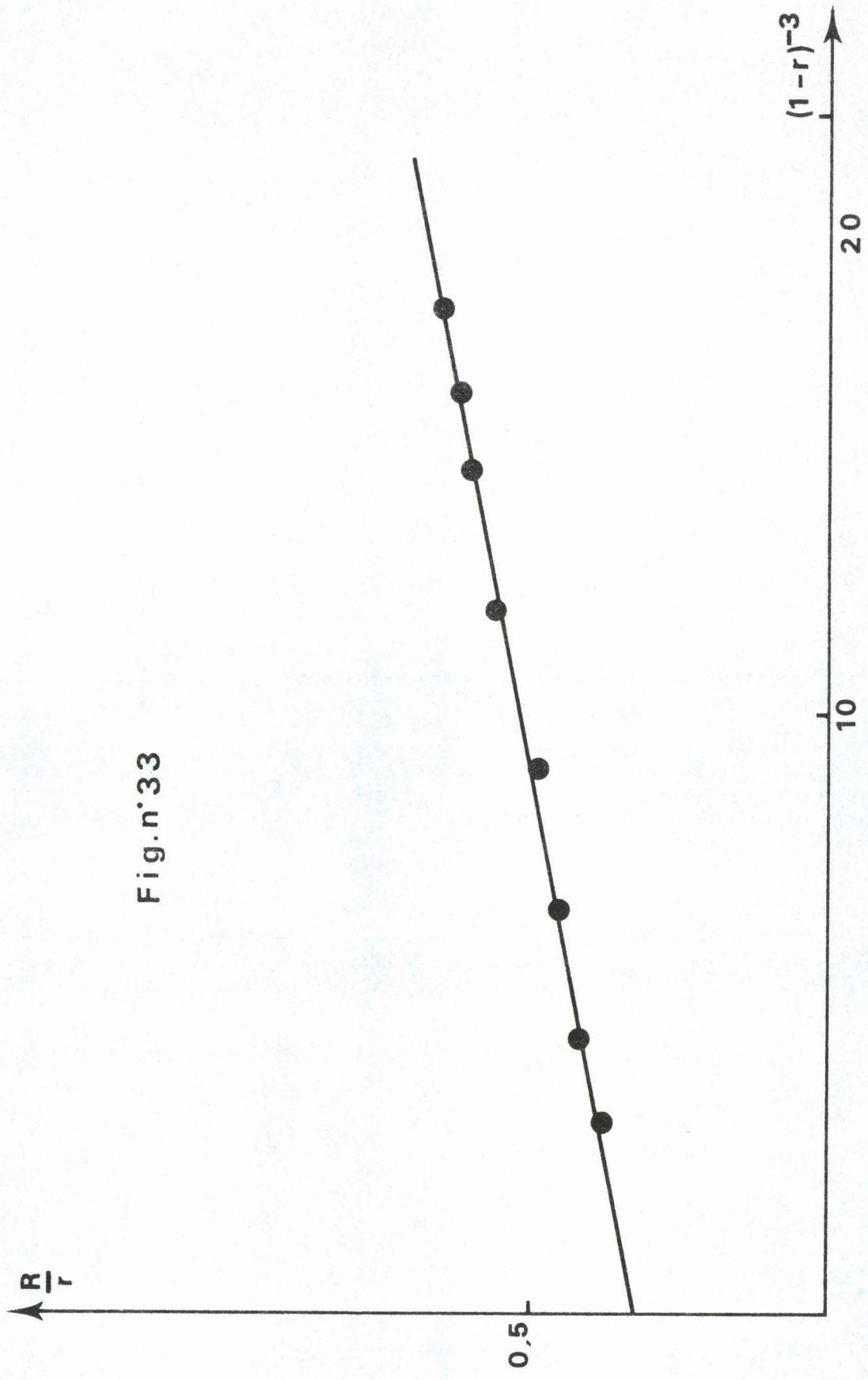
5

10

Fe^{2+}

 $\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_3$

Fig.n°33



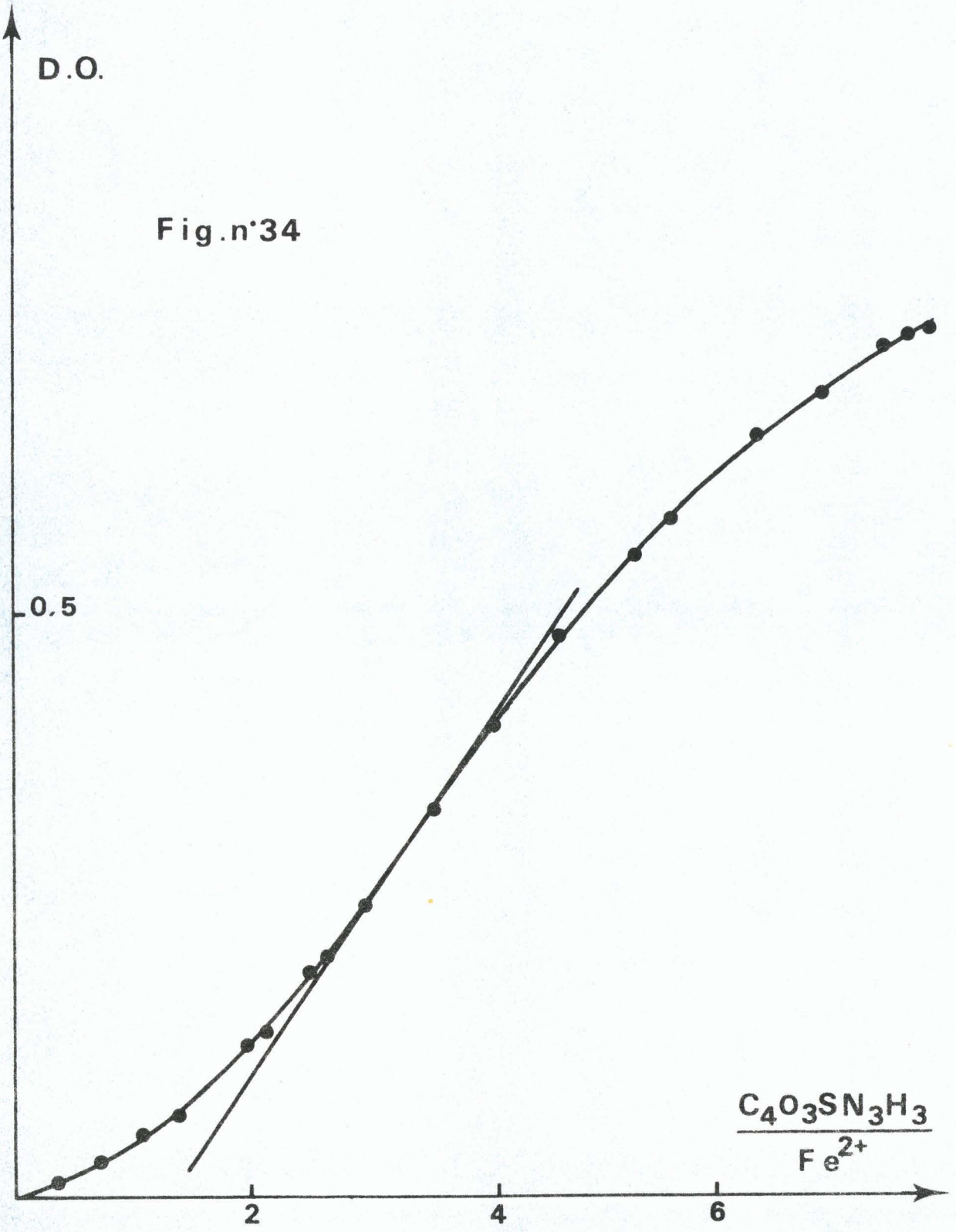
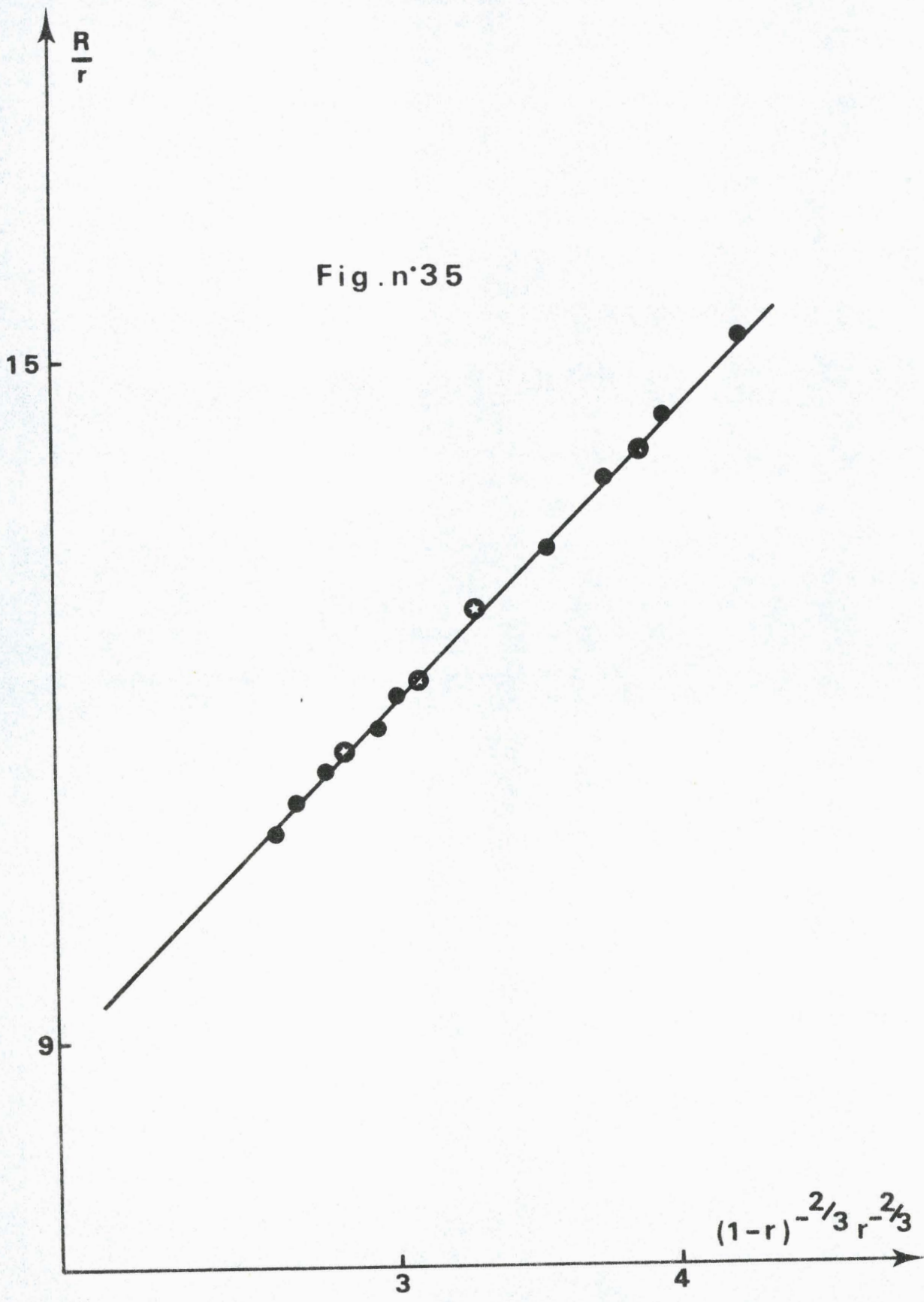


Fig.n°34

$$\frac{C_4O_3SN_3H_3}{Fe^{2+}}$$

Fig. n°35



$$|A^-| + |AH| = \left(1 + \frac{\{H^+\}}{K_M} \right) |A^-|$$

$$K' = \frac{|FeA_3^-|}{|Fe^{++}| |A^-|^3 \left(1 + \frac{\{H^+\}}{K_M} \right)^3}$$

$$K = \frac{|FeA_3^-|}{|Fe^{++}| |A^-|^3}$$

sont les deux expressions de la constante conditionnelle tenant compte de l'une ou l'autre valeur de la concentration en ligand.

$$\text{d'où } K = K' \left(1 + \frac{\{H^+\}}{K_M} \right)^3$$

A pH = 4,64 en prenant $pK_M = 3,954$ à force ionique 10^{-1} m/l, nous obtenons $K = 1,8925 K'$.

$$K = 1,24 \cdot 10^9$$

$$\log K = 9,09$$

2 - Méthode des dilutions

a) théorie

La méthode ne nécessite que la connaissance du rapport ligand/cation ; la concentration initiale C_0 variant seule, nous avons préparé différents mélanges dans ce rapport ligand/cation égal à 3. La constante conditionnelle peut s'exprimer en fonction de la concentration initiale C_0 et de celle du complexe :

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

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

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

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

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

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

Connaissant pour chaque concentration la valeur de la densité optique, il est possible d'obtenir expérimentalement

$$R = \frac{|M_{m n}|}{|M_{m n}'|} = r n \text{ rapport des concentrations en complexe dans}$$

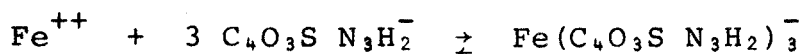
chaque cas. Et comme la constante s'exprime uniquement en fonction de données connues R , r , m , n et C_0 , par la relation :

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

il est possible de calculer K' pour diverses concentrations.

b) résultats

Pour la réaction chimique étudiée :



les termes m et n étant respectivement égaux à 1 et 3 la relation donnant K' devient :

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

Nous opérons à $\text{pH} = 4,64$, à force ionique 10^{-1} M/l, la solution initiale ayant pour concentration $0,62 \cdot 10^{-3}$ M/l. Cette solution est diluée plusieurs fois ($3/4$, $1/2$, $3/8$). En traitant deux par deux l'ensemble des valeurs des densités optiques obtenues pour chaque dilution, nous obtenons une série de valeurs de K' .

Le tableau 14 reproduit les valeurs retenues pour le calcul de la moyenne :

Tableau 14

| R | r | K' |
|--------|-------|-------|
| 1,395 | 2,000 | 5,28 |
| 9,519 | 2,666 | 5,62 |
| 30,945 | 4,000 | 7,163 |
| 2,329 | 1,500 | 9,009 |
| 5,044 | 2,000 | 7,59 |
| 1,64 | 3,000 | 8,98 |
| 2,165 | 1,333 | 6,321 |
| 7,04 | 2,000 | 8,974 |

La moyenne donne :

$$K' = 7,36 \cdot 10^8$$

$$\log K' = 8,87$$

En introduisant le facteur correctif tenant compte de la concentration réelle en ligand, on obtient :

$$K = 1,67 \cdot 10^9$$

$$\log K = 9,22$$

C - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons ajouté de l'acide nitrique, puis de la soude à différents mélanges contenant du chlorure ferreux et de l'acide thioviolurique en proportions variables, la concentration de l'acide restant constante dans chaque expérience ($4,87 \cdot 10^{-3}$ et $1,22 \cdot 10^{-3}$ M/l)

Les différents rapports envisagés sont :

$$\text{Fe}^{++}/\text{C}_4\text{O}_3\text{S N}_3\text{H}_3 = 1/3 - 1/6 - 1/12$$

La force ionique est maintenue constante (0,1 M) par addition de nitrate de sodium.

En ce qui concerne l'addition de soude, les différentes courbes de neutralisation présentent la même allure. Entre la neutralisation des deux premières acidités, il se produit une inflexion d'autant plus près de celle correspondant à la première acidité que l'on s'éloigne du rapport idéal 1/3 dans lequel la quantité constante d'acide est entièrement complexée. (Dans le rapport 1/6 la moitié seulement de l'acide est complexée et dans le rapport 1/12, le quart).

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

Les relations de conservation de la masse s'écrivent :

$$C_{\text{Fe}} = |\text{Fe}^{++}| + |\text{FeA}_3^-|$$

$$C_{\text{Cl}^-} = 2 C_{\text{Fe}}$$

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

et celle de la neutralité électrique :

$$|\text{H}^+| + |\text{Na}^+| + 2 |\text{Fe}^{++}| = |\text{A}^-| + |\text{FeA}_3^-| + |\text{Cl}^-|$$

De ces différentes relations, nous tirons la concentration en acide thioviolurique libre :

$$|\text{HA}| = C_{\text{A}} - |\text{Na}^+| - |\text{H}^+|$$

Pour l'addition de HNO_3 , la relation se trouve modifiée :

$$|\text{HA}| = C_{\text{A}} + |\text{NO}_3^-| - |\text{H}^+|$$

$|\text{Na}^+|$ ou $|\text{NO}_3^-|$ sont des données expérimentales et la concentration de l'ion H^+ se calcule directement à partir du pH grâce à un étalonnage préalable $|\text{H}^+| = f(\text{pH})$

La fonction de formation de BJERRUM \bar{n} a pour définition :

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

ou s'exprime encore en fonction de K

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

Connaissant en tout point de la courbe de neutralisation, la concentration de l'espèce HA, nous pouvons calculer \bar{n} .

De la relation $K |A^-|^3 (3-\bar{n}) = \bar{n}$, nous obtenons en passant au logarithme :

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

La représentation graphique de la fonction :

$\log \frac{\bar{n}}{3-\bar{n}} = f \log |A^-|$ est une droite de pente 3 qui coupe l'axe

des abscisses à la valeur $-1/3 \log K$. D'après la figure 36, la valeur de la constante est :

$$pK = 3,014 \times 3 = 9,042$$

$$K = 1,11 \cdot 10^9$$

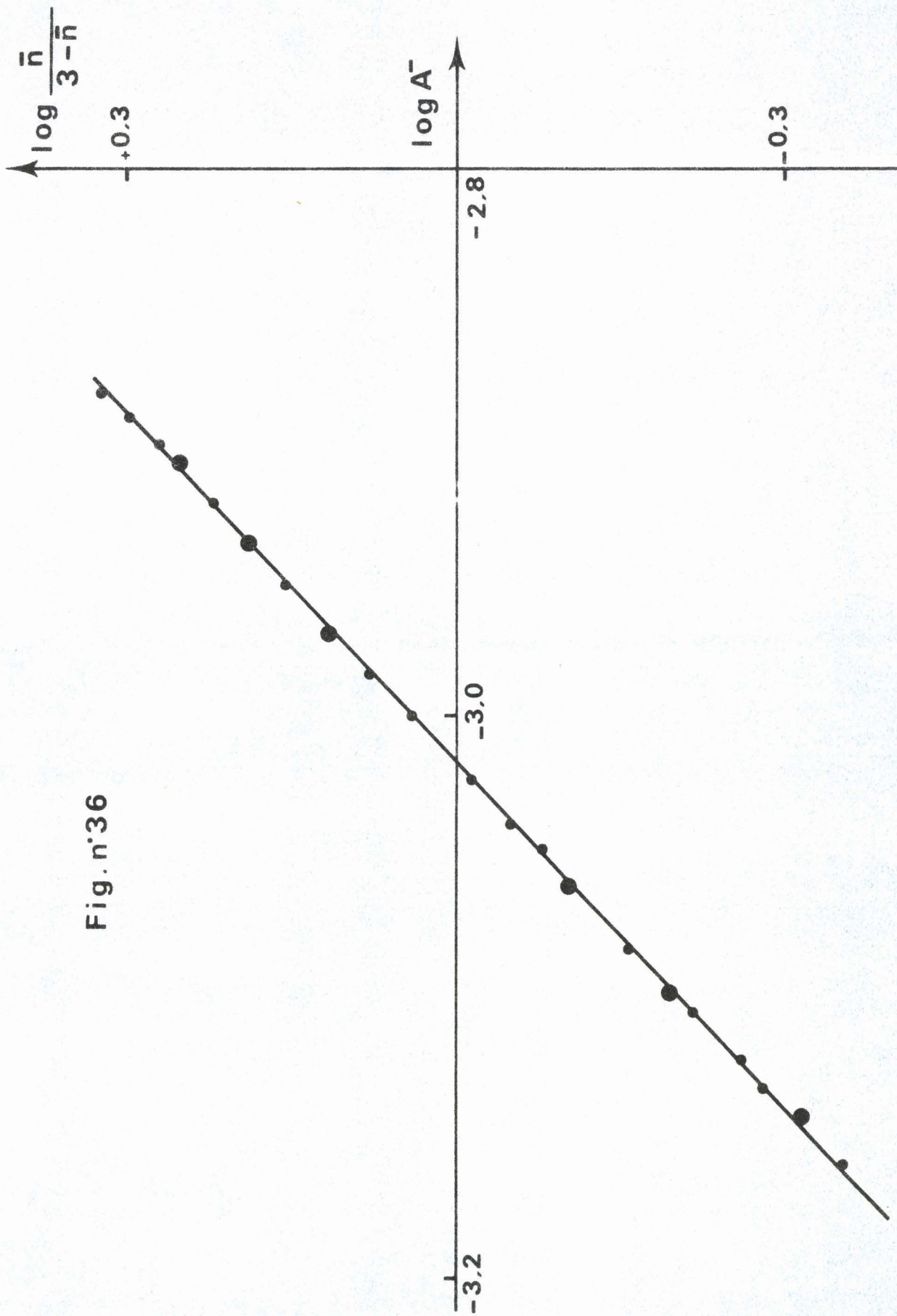


Fig. n°36

Par calcul d'un grand nombre de valeurs de $\log \frac{\bar{n}}{3-\bar{n}}$,
 $\log |A^-|$ et de \bar{n} , nous vérifions bien que $\log \frac{\bar{n}}{3-\bar{n}}$ s'annule pour
la valeur de $\log A^- = 3,014$, pour une valeur de \bar{n} égal à 1,50
(demi-complexation).

Dans la zone de pH assez bas où nous avons travaillé, il n'a pas été nécessaire de tenir compte de l'hydrolyse des ions ferreux, c'est-à-dire de la formation de l'espèce $Fe(OH)^+$ dont la concentration ne dépasse pas le 1‰ de la concentration en ions ferreux libres.

L'examen des valeurs de \bar{n} montrent que les ions ferreux sont déjà assez complexés à pH = 3 ($\bar{n} = 1$) et se complexent très vite quand le pH augmente.

ETUDE DES THIOVIOLURATES DE PLOMB

A - METHODE CONDUCTIMETRIQUE

Nous avons étudié l'action des solutions d'acide thioviolurique sur les solutions de nitrate de plomb et réciproquement ; quelque soit le sens d'addition, les résultats obtenus conduisent aux mêmes conclusions.

L'addition de $C_4O_3S N_3H_3$ à une solution $2 \cdot 10^{-4}$ M/l en Pb^{++} se traduit par l'apparition d'une teinte jaune très claire tendant vers le vert en fin de réaction. Les conductances augmentent constamment et les courbes présentent une seule cassure pour le rapport $C_4O_3S N_3H_3/Pb^{++} = 4$ (fig. 37).

La coloration demeure jaune à jaune vert au cours de l'addition d'une solution d'ions Pb^{++} à une solution 10^{-3} M/l en acide thioviolurique et la courbe obtenue présente une seule cassure pour le rapport $Pb^{++}/C_4O_3S N_3H_3 = 0,25$.

Aux faibles concentrations employées, dans le but d'éviter toute précipitation, l'étude conductimétrique nous conduit donc à conclure à l'existence d'un composé complexe contenant 1 atome de plomb pour 4 moles d'acide thioviolurique.

Nous avons en outre isolé le sel de plomb contenant 1 atome de plomb pour 2 moles d'acide.

B - METHODE POTENTIOMETRIQUE

Nous avons procédé de la même façon que pour le fer en ajoutant de l'acide nitrique puis de la soude à différents mélanges contenant du nitrate de plomb et de l'acide thioviolurique en proportions variables. La concentration des ions Pb^{++} reste constante dans chaque expérience (10^{-3} M/l).

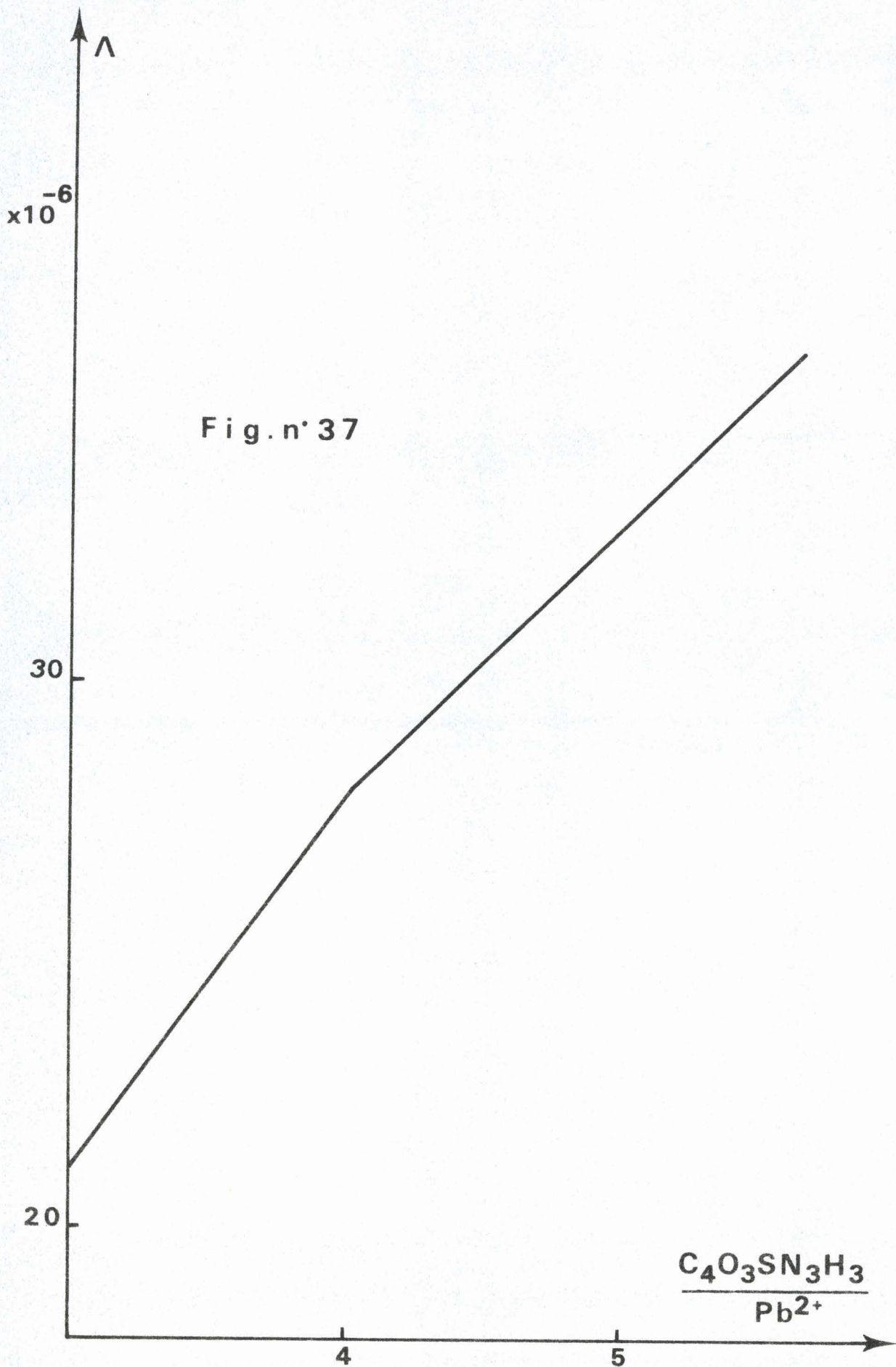


Fig.n° 37

La force ionique est maintenue constante par addition de nitrate de sodium.

Nous avons donc neutralisé différents mélanges dans les rapports $C_4O_3S N_3H_3/Pb^{++} = 1 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10$. Les différentes courbes de neutralisation présentent la même allure et il n'existe qu'une seule inflexion.

Mais nous devons remarquer que dans tous les cas, il se produit des précipitations. Pour les rapports $C_4O_3S N_3H_3/Pb^{++}$ inférieurs à 4, un précipité de teinte jaune orangé se forme avant l'inflexion ; pour les rapports supérieurs à 4, un précipité de teinte violette apparaît spontanément avant toute addition de soude, il disparaît ensuite au profit du précipité jaune. Il faut noter que la courbe de dosage par la soude du précipité violet auparavant séparé, présente deux inflexions.

Le composé précipitant avec une teinte jaune orangée a été isolé et analysé.

Nous avons donc été conduit à formuler le composé complexe : $Pb A_4H_2$ et à écrire les différentes relations de conservation de masse et de neutralité électrique :

Relations de conservation de masse :

$$C_{Pb} = |Pb^{++}| + |PbA_4H_2|$$

$$C_{NO_3^-} = 2 C_{Pb}$$

$$C_A = |A^-| + |HA| + 4 |PbA_4H_2|$$

Neutralité électrique :

$$|H^+| + |Na^+| + 2 |Pb^{++}| = |A^-| + |NO_3^-|$$

De ces différentes relations, nous tirons la concentration en acide thioviolurique libre dans le cas de l'addition de soude :

$$|HA| = C_A + |A^-| - 2 |Na^+| - 2 |H^+|$$

qui devient dans le cas de l'addition d'acide nitrique :

$$|\text{HA}| = C_A + |\text{A}^-| + 2 |\text{NO}_3^-| - 2 |\text{H}^+|$$

Cette concentration s'exprime encore par :

$$|\text{HA}| = \frac{(C_A - 2 |\text{Na}^+| - 2 |\text{H}^+|)}{\left[1 - \frac{k_M}{\{\text{H}^+\}}\right]}$$

et se calcule en tout point à partir des données expérimentales :
pH, concentration initiale en acide, en soude versée.

La fonction de BJERRUM \bar{n} s'exprime par l'une ou l'autre des relations :

$$\bar{n} = \frac{C_A - |\text{HA}| - |\text{A}^-|}{C_{\text{Pb}}} = \frac{C_A - |\text{HA}| \left[1 + \frac{k_M}{\{\text{H}^+\}}\right]}{C_{\text{Pb}}}$$

Si K est la constante du complexe :

$$K = \frac{|\text{PbA}_4\text{H}_2|}{|\text{Pb}^{++}| |\text{A}^-|^4 |\text{H}^+|^2}$$

\bar{n} peut s'écrire aussi

$$\bar{n} = \frac{4 |\text{PbA}_4\text{H}_2|}{|\text{Pb}^{++}| + |\text{PbA}_4\text{H}_2|}$$

$$\bar{n} = \frac{4 K |\text{Pb}^{++}| |\text{A}^-|^4 |\text{H}^+|^2}{|\text{Pb}^{++}| + K |\text{Pb}^{++}| |\text{A}^-|^4 |\text{H}^+|^2}$$

soit
$$\bar{n} \frac{4 K |A^-|^4 |H^+|^2}{1 + K |A^-|^4 |H^+|^2}$$

Cette relation étant mise sous la forme :

$$K |A^-|^4 |H^+|^2 = \frac{\bar{n}}{4-\bar{n}}$$

on obtient en passant au logarithme :

$$\log \frac{\bar{n}}{4-\bar{n}} = \log K + 4 \log |A^-| + 2 \log |H^+|$$

La constante de stabilité peut être trouvée indifféremment par la moyenne des valeurs calculées à partir de la relation :

$$\log K = \log \frac{\bar{n}}{4-\bar{n}} - 4 \log |A^-| - 2 \log |H^+|$$

ou par l'intermédiaire de la représentation graphique de la fonction :

$$4 \log A^- + 2 \log H^+ = f \left(\log \frac{\bar{n}}{4-\bar{n}} \right)$$

qui est une droite d'ordonnée à l'origine $\log K$ et de pente 1 (fig. 38),

Nous obtenons $\log K = 20,0_2$

$$K = 1,05 \cdot 10^{20}$$

Nous trouvons un complexe d'une très grande stabilité, renforcée probablement encore par la précipitation facile.

C - DITHIOVIOLURATE DE PLOMB

Le sel de plomb s'obtient très facilement par neutralisation à 80 % des deux acidités de l'acide thioviolurique contenu dans le mélange acide thioviolurique - ions Pb^{++} dans un rapport assez grand (10).

Le précipité obtenu, filtré, lavé à l'eau et à l'alcool, séché sous vide, conduit à une poudre brune dont l'analyse est la suivante :

Tableau 15



| Eléments Analyse en % | C | H | N | S | Pb |
|-----------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Théorique | 15,9 | 1,66 | 14,0 | 10,4 | 34,40 |
| Trouvée | 16,08 | 1,70 | 14,07 | 10,19 | 34,70 |

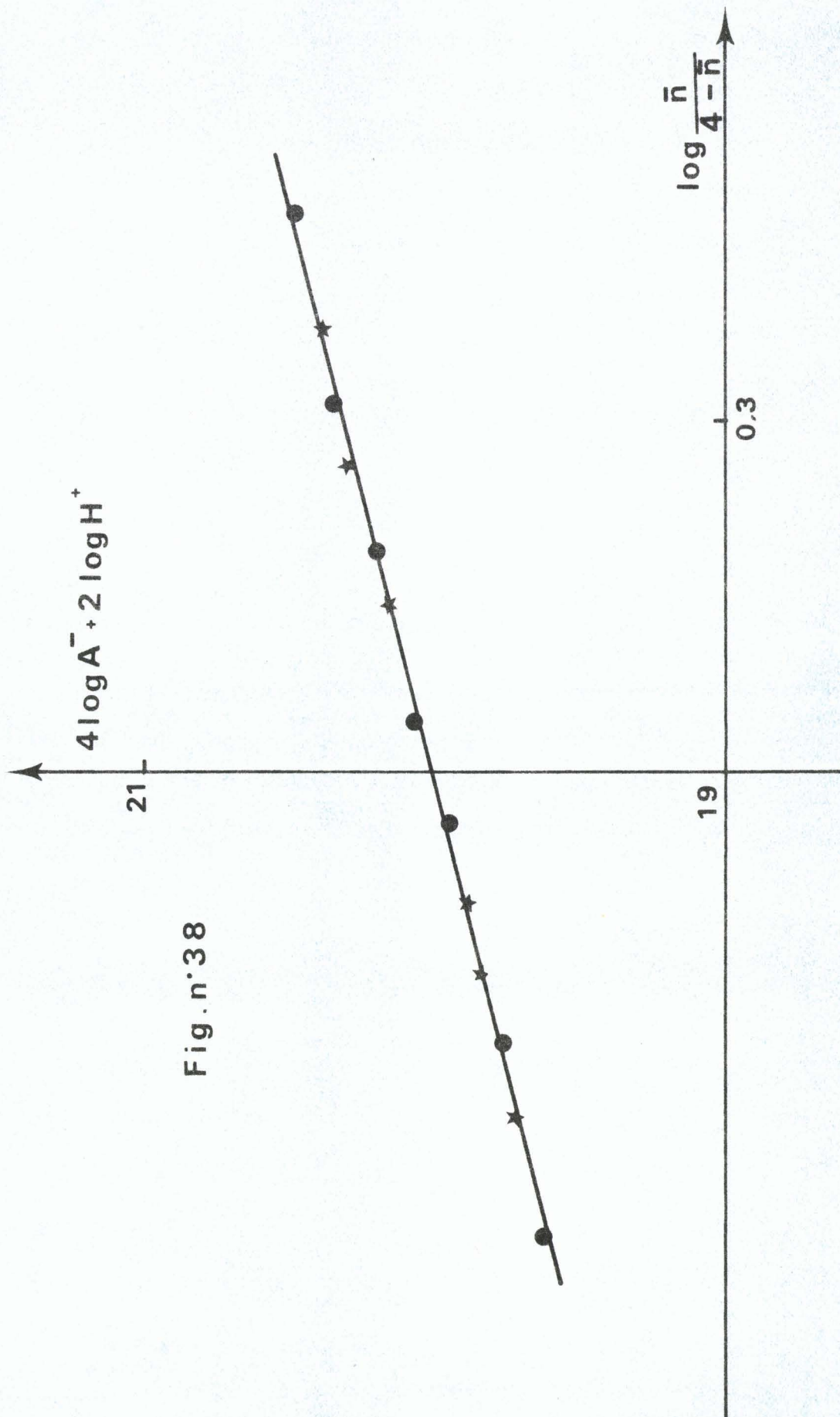


Fig. n°38

RESUME - CONCLUSION

L'étude en solution aqueuse des propriétés acido-basiques de l'acide thio 2 nitroso 5 barbiturique ou acide thioviolurique présente quelques difficultés dues au manque de stabilité des solutions ; ces solutions sont cependant plus stables que celles de l'acide thiobarbiturique utilisé comme produit de départ pour la préparation. Comme l'acide violurique, l'acide thioviolurique est un triacide faible et les résultats des méthodes potentiométriques pour les deux premières acidités permettent d'accorder aux constantes mixtes à force ionique 0,1 M/l (milieu Na NO₃) et à température de 25°C, les valeurs suivantes :

$$pK_1 = 3,95_3 \quad pK_2 = 8,82 \quad K = 1,11 \cdot 10^{-4} \quad K_2 = 1,51 \cdot 10^{-9}$$

et à force ionique 0,5 M/l (milieu NaNO₃)

$$pK_1 = 3,79_2 \quad pK_2 = 8,57 \quad K_1 = 1,61 \cdot 10^{-4} \quad K_2 = 2,69 \cdot 10^{-9}$$

Ces valeurs diffèrent quand elles sont obtenues par des méthodes spectrophotométriques aux mêmes forces ioniques mais imposées par un milieu différent :

- milieu KCl 0,1 M/l

$$pK_1 = 4,00 \quad pK_2 = 8,75$$

mais s'en approchent beaucoup quand le milieu est identique :

- milieu NaNO₃ 0,5 M/l

$$pK_1 = 3,79$$

Par ailleurs, la spectrophotométrie donne pour la troisième acidité :

$$pK_3 = 13,30 \quad K_3 = 5,01 \cdot 10^{-14}$$

L'acide thioviolurique présente un maximum d'absorption à 340 nm et l'ion $C_4H_2O_3 SN_3^-$ à 263 nm. Les ions $C_4HO_3 SN_3^{--}$ et $C_4O_3 SN_3^{---}$ ne présentent pas de spectres caractéristiques. Les sels monoalcalins de l'acide thioviolurique se remarquent par leurs colorations variées ; le tableau 16 montre les analogies entre les sels et regroupe quelques résultats de leur étude.

Tableau 16

| Sels alcalins | Coloration | Température de décomposition | Rayons ioniques |
|---------------|------------|------------------------------|-----------------|
| Lithium | rouge | 210°C | 0,60 Å |
| Sodium | bleu | 218°C | 0,95 |
| Ammonium | violet | 252°C | 1,48 |
| Potassium | vert | 278°C | 1,33 |

L'acide thioviolurique présente des propriétés complexantes nettement marquées. Les réactions avec les ions divalents (Cu^{++} Ni^{++} Co^{++} Fe^{++} et Pb^{++}) se traduisent par un abaissement important du pH de la solution et l'apparition de teintes quelquefois très différentes de celles des réactifs initiaux.

Les ions Cu^{++} Ni^{++} et Co^{++} donnent deux complexes de rapports $\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_3/\text{M}^{++}$ égaux à 1/1 et 2/1.

Dans le cas du cobalt, l'oxydation de Co^{++} en Co^{+++} par l'oxygène de l'air doit être évitée.

Les ions ferreux ne donnent qu'un seul complexe $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_3^-$ assez stable ; par contre, il semble que le complexe du plomb que l'on peut formuler $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_4 \cdot \text{H}_2$ soit très stable.

Le tableau suivant résume les espèces complexes obtenues et les constantes de stabilité correspondantes à force ionique 0,1.

Tableau 17

| Cations | Complexes | K_1 | β_2 | K_2 |
|------------------|--|----------------------|------------------|-------------------|
| Cu^{++} | $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)^+$ $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_2$ | $0,8 \cdot 10^4$ | 10^7 | $1,25 \cdot 10^3$ |
| Ni^{++} | $\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)^+$ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_2$ | $3,2 \cdot 10^3$ | $7,7 \cdot 10^5$ | $2,4 \cdot 10^2$ |
| Co^{++} | $\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)^+$ $\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_2$ | 3 83 | $5,9 \cdot 10^4$ | $1,4 \cdot 10^2$ |
| Fe^{++} | $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_3^-$ | $1,11 \cdot 10^9$ | | |
| Pb^{++} | $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_4 \cdot \text{H}_2$ | $1,05 \cdot 10^{20}$ | | |

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

Seul le composé $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_2$ a pu être isolé sous forme solide et étudié par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle.

Le composé $\text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_3\text{SN}_3\text{H}_2)_2$ a été isolé et analysé.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. BAEYER, Liebigs. Ann. chem., 130, 140 (1864)
- 2 - P. ICHERWOOD, Beilsteins Handbuch d. organchemie, 4 Aufl, 24, 476, (1936)
- 3 - A. HANTZSCH, Ber., 39, 2106, (1906)
- 4 - R. LAL S. DUTT, Proc. Nat. Inst. Sci. India, 3, 377, (1937)
- 5 - DROZDOV, KRYLOV, Khim i Khim Technol., 2, 342, (1958)
- 6 - V.M. IVANOV, BUSEV, ERSHOVA, Zh. Anal. Khim, 28-3, 442, (1973)
- 7 - P. CERNY, Chem. Listy, 51, 735, (1967)
- 8 - P.A. LEERMAKERS, W.A HOFFMAN, J.Am.Chem.Soc. 80, 5663, (1958)
- 9 - R.S CHAWLA, R.P. SINGH, Mikrochim.Acta 332, (1970)
- 10 - TOROPOVA, TIMOFEEVA, EVTEEVA, Zh.Anal.Khim, 26, 1545, (1971)
- 11 - M.E TAYLOR, R.J ROBINSON, Talanta, 8, 518, (1961)
- 12 - R.A MORTON, A.H TIPPING, J.Chem.Soc, 127, 2514, (1925)
- 13 - R.P. SINGH, NR BANERJEE, J.Indian Chem.Soc, 037, 713, (1960)
- 14 - DUTT, Proc.Indian.Acad. Sci, India, 8, 145, 29, (1938)
- 15 - GAMBHIR, SINGH, Pr.Ind.Ac.Sci,India, 23A, 330, (1940)
- 16 - CHAWLA, SINGH, Mikrochim Acta, 4, 496, (1972)
- 17 - CHAWLA, SINGH, PAL, DUTT, Talanta, 16-1, 119, (1969)
- 18 - CHAWLA, SINGH, TRIKA, Talanta, 18, 1245, (1971)
- 19 - SINGH, J. Indian, Chem.Soc, 36, 198, (1959)
- 20 - SINGH, BANERJEE, Proc.Ind. Acad.Sc, 29, 223, (1960)
- 21 - SINGH, J.Ind. Ch. Soc, 36, 57, (1959)
- 22 - MOMOKI, SATO, Anal. Chem, 41, 1286, (1969)
- 23 - BATES, Détermination of pH. Theory and practise J. Willey and Son Inc New York London