

50376
1982
125

No d'ordre : 555

50376
1982
125

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves VANDEWALLE

Ingenieur E. N. S. C. L.

MAITRE-ASSISTANT A L' I. D. N.



ETUDE DES ACIDES NITROSO-BARBITURIQUES
CORRELATION ENTRE ACIDITES ET PROPRIETES COMPLEXANTES

Soutenu le 17 septembre 1982, devant
la commission d'examen

MM. M. MORIAEZ	President
J. C. CHARPENTIER	Rapporteur
J. LHOMME	Rapporteur
J. NICOLE	Rapporteur
	Directeur du travail
R. ROSSET	Rapporteur
J. M. LEROY	Examineur
B. VANDORPE	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACE GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. SOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

à mes parents

à ma femme

à Pierre et Vincent

témoignage d'affection

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur J. NICOLE, qui nous a initié aux techniques modernes de la Chimie Analytique. Qu'il soit tout particulièrement remercié pour la marque de confiance et l'intérêt qu'il nous a portés.

Monsieur le Professeur M. MORIAMEZ, Directeur de l'Institut Industriel du Nord, après nous avoir confié une tâche d'enseignant dans son établissement, nous a fait le très grand honneur de présider le jury. Nous lui présentons nos vifs remerciements et l'assurons de sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur J.C. CHARPENTIER, Directeur de Recherches C.N.R.S. au laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy nous a fait partager sa passion pour le Génie Chimique. Nous sommes très sensible à l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et à l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'en être rapporteur.

Monsieur R. ROSSET, Professeur à l'E.S.P.C.I. de Paris, a bien voulu examiner et effectuer un rapport sur ce travail. Nous lui présentons l'assurance de nos sentiments très respectueux pour l'honneur qu'il nous fait.

Monsieur J. LHOMME, Professeur à l'Université de Lille I, a bien voulu juger ce travail. Qu'il en soit très vivement remercié.

Nos remerciements vont également à Monsieur J.M. LEROY, Professeur à l'E.N.S.C.L., et à Monsieur B. VANDORPE, Professeur à l'Université de Lille I, qui ont accepté de faire partie du jury.

Nous remercions également Monsieur BOULENGUEZ de L.M.C.I.S. pour sa contribution à l'élaboration de notre système de pilotage et de mesures, Monsieur HUYGE-TIPREZ pour sa fidèle collaboration, Monsieur CAMBIEN pour la réalisation des figures et organigrammes. Mesdames COLLESSION, DEMOERSMAN, FERRAR, Monsieur SOYEZ ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence. Qu'ils en soient tout particulièrement remerciés.

Que le personnel enseignant, technique et administratif trouve ici le témoignage du plaisir que nous avons eu à travailler parmi lui.

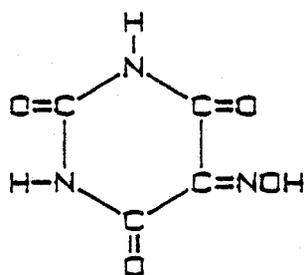
INTRODUCTION

Les composés dérivant de l'acide barbiturique et plus particulièrement les composés nitrosés en position 5 ont fait l'objet de nombreux travaux au début du siècle (préparation et propriétés chimiques) où ils peuvent être le terme ou le point de départ de nombreux composés (fig. 1).

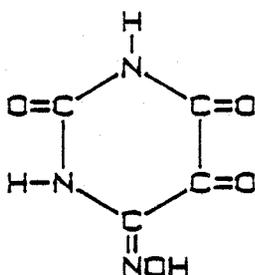
Il paraît étonnant qu'une éclipse passagère, un peu plus de trente ans, soit apparue au sujet de ces dérivés.

Ce n'est qu'en 1957 que diverses études sont réapparues sur les composés "nitroso" substitués ou non et nous assistons actuellement à une inflation de publications dans ce domaine.

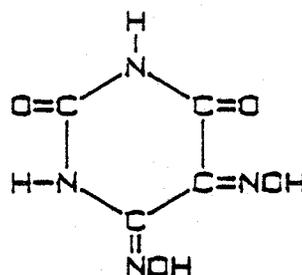
A l'alloxantine, peuvent être rattachés trois oximes : l'acide violurique, terme le plus simple de la série (I), l'acide isoviolurique (II) et la dioxime (III).



(I)

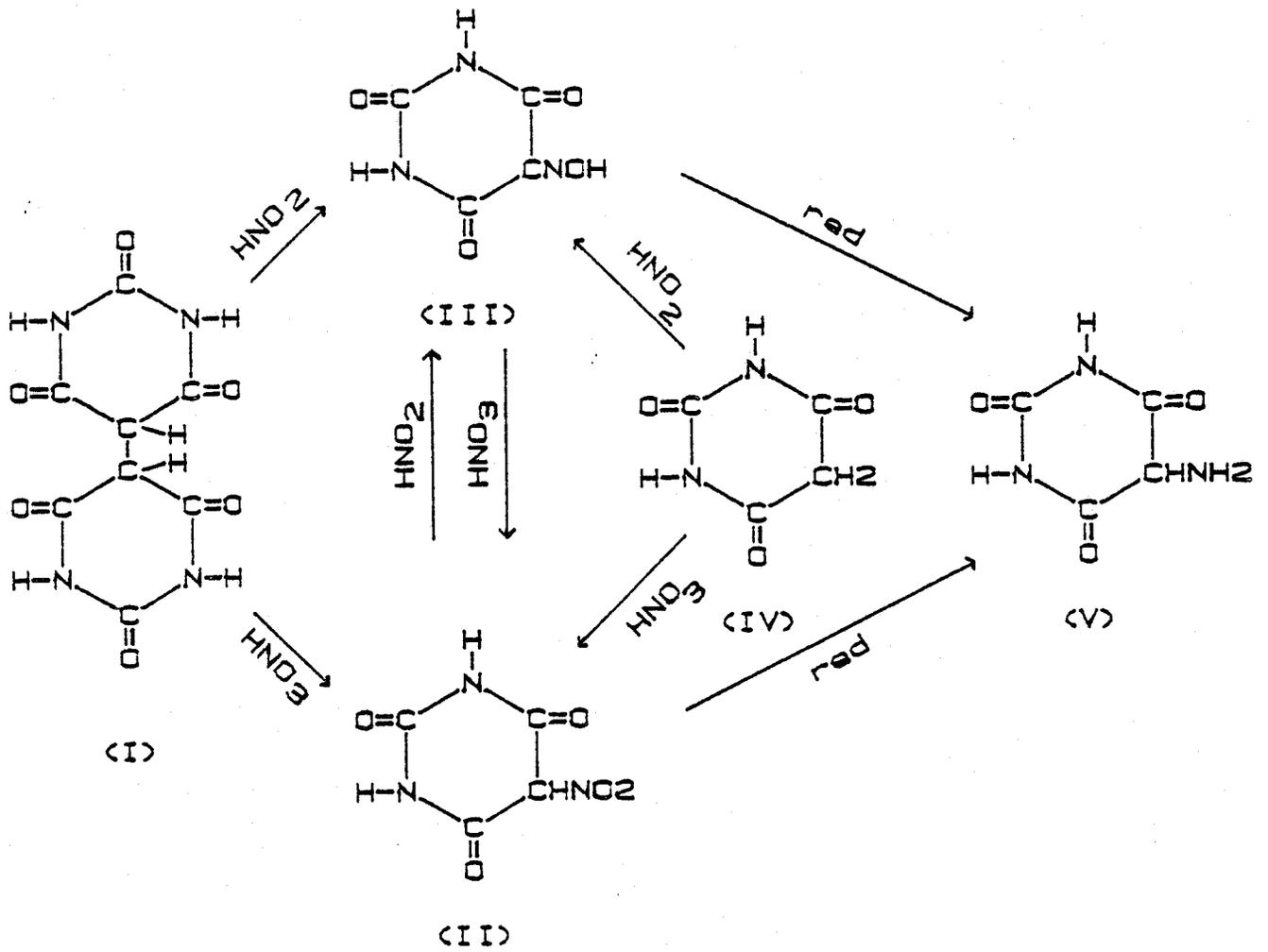


(II)



(III)

Initialement, seul l'acide violurique a fait l'objet de quelques recherches, tant du point de vue acidités que du point de vue propriétés complexantes.



- I : Ac. HYDURILIQUE
- II : Ac. DILITURIQUE
- III: Ac. VIOLURIQUE
- IV : Ac. BARBITURIQUE
- V : URAMILE



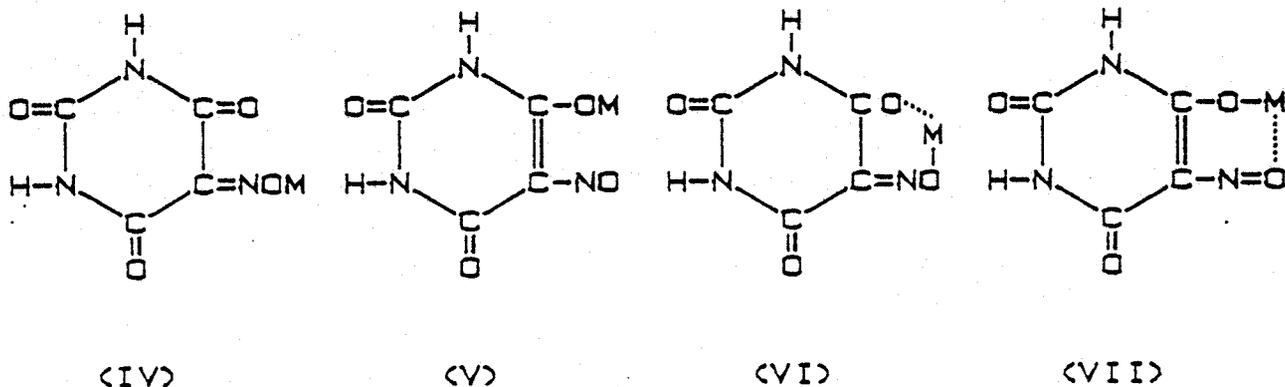
Fig. 1

Pourtant cet acide et ses homologues donnent des sels dotés de couleurs brillantes et variées. L'halochromie des "violurates" constitue l'une des propriétés intéressantes de ces composés.

Cette variochromie a été principalement étudiée par HANTZCH et DUTT (1), (2), mais n'a pas, à ce jour, reçu d'explications satisfaisantes.

Il est admis qu'elle est due particulièrement à l'existence de formes tautomères, partiellement à l'existence de complexes internes.

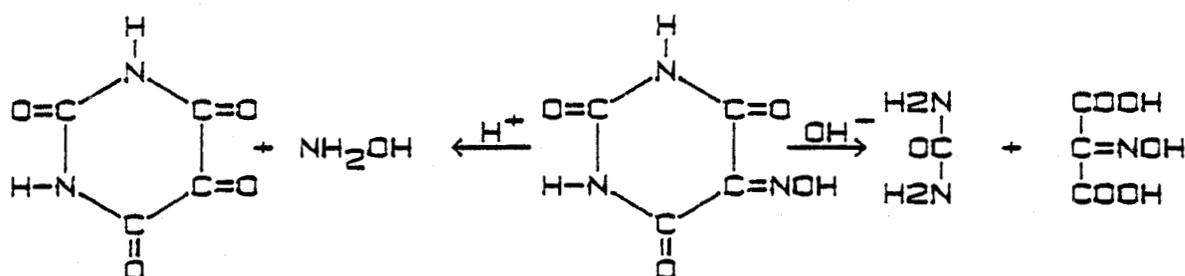
D'après HANTZCH (1), les sels incolores (que nous n'avons jamais observés) et bleus, dérivent d'une forme hydroxyliminée IV et d'une forme nitrosoénolique (V), tandis que les sels jaunes et rouges correspondent aux liaisons métal-oxygène de la fonction oxime (VI) et métal oxygène de la fonction cétonique (VII).



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

D'autres explications ont été récemment avancées (3) admettant, soit l'existence de phénomènes de condensation (dimérisation dans le cas des ions Ag^+ pour les sels de formule globale 1/1) soit l'influence du degré d'hydratation (4).

Tous les composés nitrosés sont peu stables en milieu acide ou en milieu basique.



Toutefois les composés thio-nitrosés se différencient dans ces mêmes milieux vis à vis de leurs homologues oxygénés en position 2.

Un regain d'intérêt s'est manifesté pour cet ensemble de composés à partir de 1957, à la fois dans le domaine de complexation des cations (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Pd^{2+} ... en milieu aqueux (5 - 77) et non aqueux (78 - 82) qu'il s'agit de technique spectrophotométrique pour les dosages (50 - 77) ou de technique gravimétrique.

Nous avons noté l'utilisation de ces mêmes dérivés en tant qu'indicateurs métallochromiques compte tenu que la murexide bien connue des analystes est un dérivé de l'acide barbiturique.

D'autres utilisations, telles la chromatographie sur colonnes pour la séparation d'ions (8, 9, 10) et en phase gaz en tant que phase stationnaire (83) ou le dosage d'alcalins sont étudiées quel que soit le composé nitrosé (substitutions en positions 1 et 3 ou en position 2, 4 et 6).

Des études en milieu non aqueux (éthanol, chloroforme, D.M.S.O.) apparaissent en 1976, particulièrement pour les complexes du cobalt III (78), (80), du nickel (II) (81) et des lanthanides (79). Quelques recherches sur les composés solides (sels alcalins Na, K, NH_4), sels de Cu II et Fe II ont été effectuées (84 - 96).

Ce qui semble, à l'heure actuelle, retenir l'attention des chercheurs, sont les propriétés fongicides (97), algicides (98), anticryptogamiques (99) et surtout anticancéreuses de certains de ces composés (100), (101), (102).

Notre étude se place dans le cadre des relations acidités - propriétés complexantes de ces dérivés nitrosés selon le degré de substitution (positions 1 et 3) et de l'existence de complexes mixtes (2 ou 3 ligandes différents par atome métallique), ligandes qui se différencient uniquement par leur degré de substitution.

Notre travail comporte six parties :

- 1 - Techniques opératoires et méthodes analytiques.
- 2 - Préparation des acides nitroso-barbituriques.
- 3 - Méthode conductimétrique de détermination des constantes d'acidité.
- 4 - Méthode spectrophotométrique de détermination des constantes d'acidité.
- 5 - Méthode potentiométrique de détermination des constantes d'acidité et étude des sels alcalins.
- 6 - Détermination qualitative et quantitative des complexes simples et mixtes.

TECHNIQUES OPERATOIRES

Toutes les réactions en solution aqueuse nécessitent une eau bidistillée, déionisée sur colonnes de résines mixtes (anioniques et cationiques) et bouillie pour éliminer le gaz carbonique puis refroidie sous courant d'azote décarbonaté et sec (et parfois hélium). L'eau ainsi obtenue est conservée à l'abri de CO_2 et possède une conductivité inférieure à $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à un point tel que, pour mesurer la résistance à l'aide de la cellule, il faut placer en parallèle des résistances pures connues pour effectuer la mesure avec le conductimètre de précision W.B.R. utilisé pour les mesures de conductimétrie nécessaires pour l'obtention de la constante d'acidité de l'acide D.M.V.A. préparé.

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

L'amplificateur logarithmique T.A.V. permet l'équilibre du zéro du pont de mesure alternatif. Le domaine de mesure s'étend de 1 à $10^7 \Omega$, avec une précision de 0,2 % pour $R < 10^6 \Omega$.

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

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

Un courant d'hélium saturé d'eau et maintenu à la température de travail est véhiculé constamment dans le vase de titration pour éviter toute carbonatation.

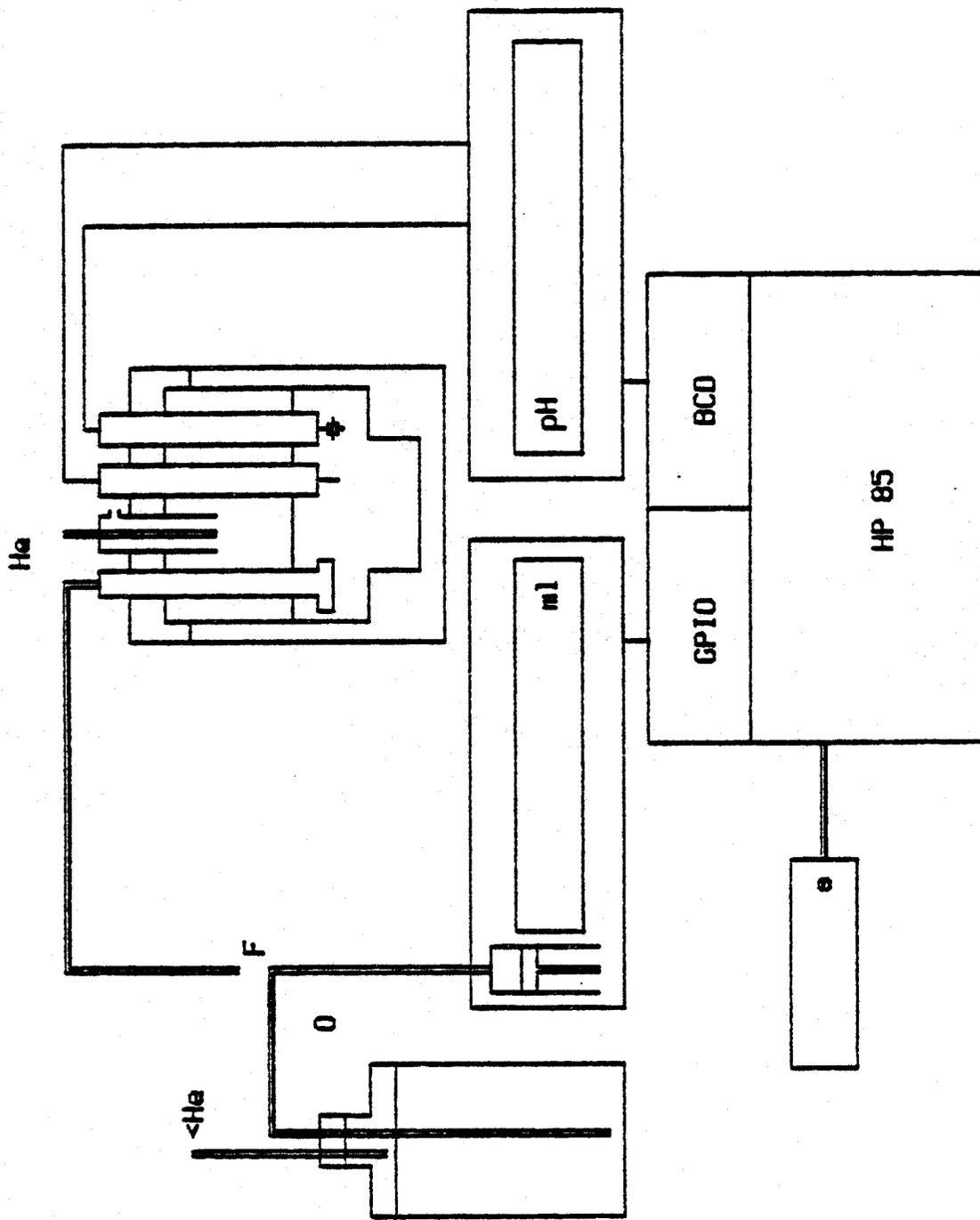
Les mesures de pH s'effectuent à l'aide d'un pHmètre potentiomètre RADIOMETER PHM 52 de précision 0,001 unité de pH. Les tampons phtalate de potassium (pH = 4,008) et borax (pH = 9,181) permettent l'étalonnage des électrodes.

Un système de titrage automatique (fig. 2 et 3) a été conçu et réalisé à partir d'une autoburette ABU 80 "RADIOMETER" équipée d'une pointe antidiffusion "METROHM" et d'un pHmètre au millième pHM 64 équipé d'une sortie BCD (binary coded decimal) et relié à des électrodes de verre et de référence au calomel (INGOLD) pour les mesures du pH. Un microordinateur HEWLETT PACKARD HP 85 pilote l'ABU 80 par impulsions (1 μ l équivaut à 3 impulsions), remplit automatiquement l'autoburette de capacité 2,5 ml par l'intermédiaire d'un interface G.P.I.O. (General Purpose Input and Output) et recueille par l'intermédiaire de l'interface B.C.D. les indications du pHmètre (ou potentiométrie). Ainsi, à tout ajout de réactif fixe ou variable suivant les cas, le volume délivré, le pH ou potentiel et le temps d'équilibre des électrodes sont consignés dans un tableau de valeurs enregistrées sur cassette H.P. par une mise en fichier puis réexploitées à l'aide de programmes mathématiques élaborés pour l'étalonnage des électrodes, la détermination des constantes d'équilibres (acidité - complexation - solubilité ...)

Les deux photographies vous montrent l'ensemble de titrage automatique et l'exploitation de données que nous avons montés pour toutes nos mesures.

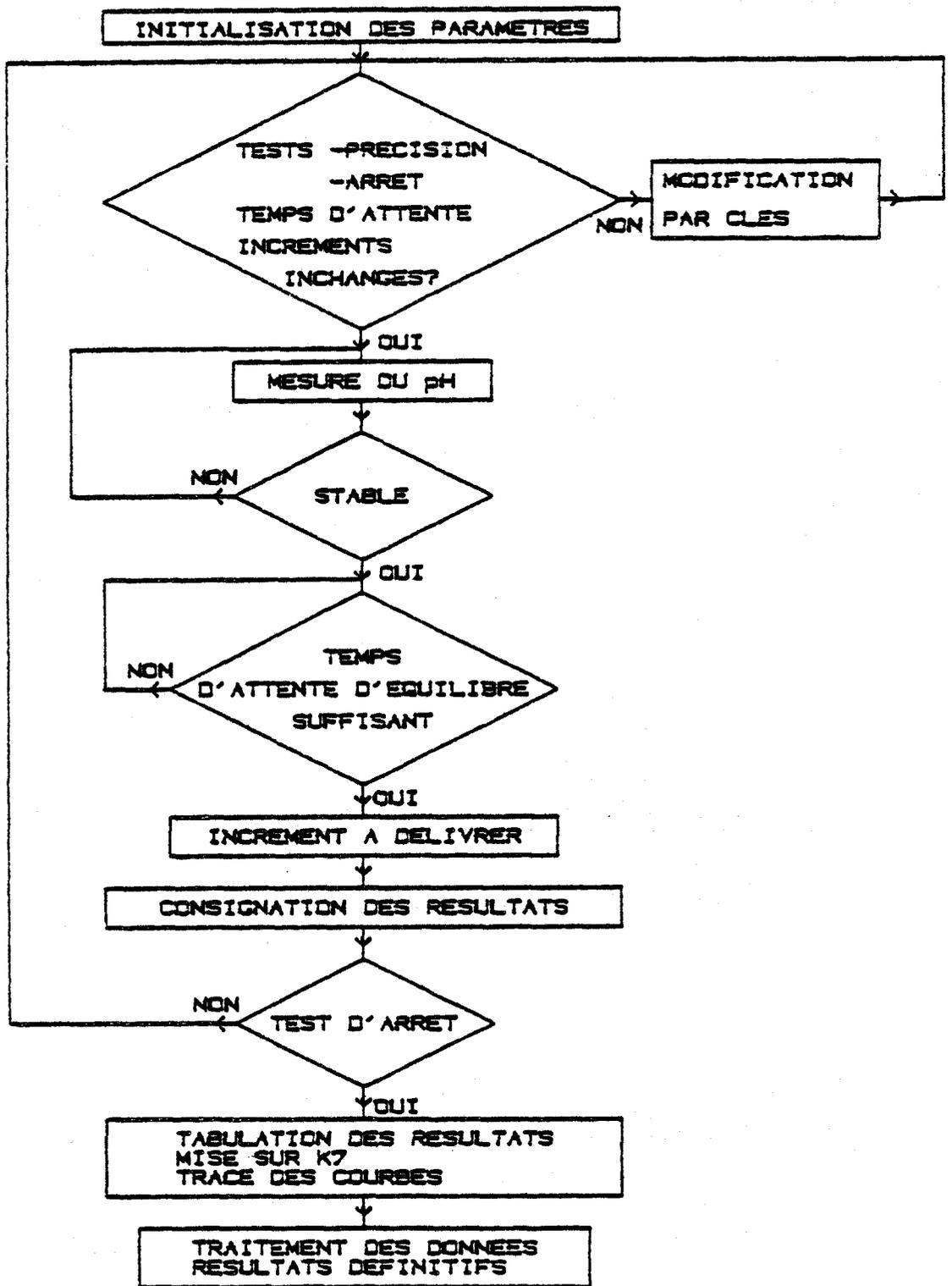
Il apparaît que l'utilisation de l'hélium est préférable à celle de l'azote pour toute mesure de pH, vu le temps de stabilisation des valeurs.

Les calculs ont été effectués sur des microordinateurs HEWLETT PACKARD HP 9825 puis HP 85. Les courbes de répartition d'espèces, de titration et l'écriture des réactions chimiques ont été réalisées sur table traçante HP 7470 A connectée au microordinateur HP 85.



SYSTEME AUTOMATIQUE DE TITRAGE

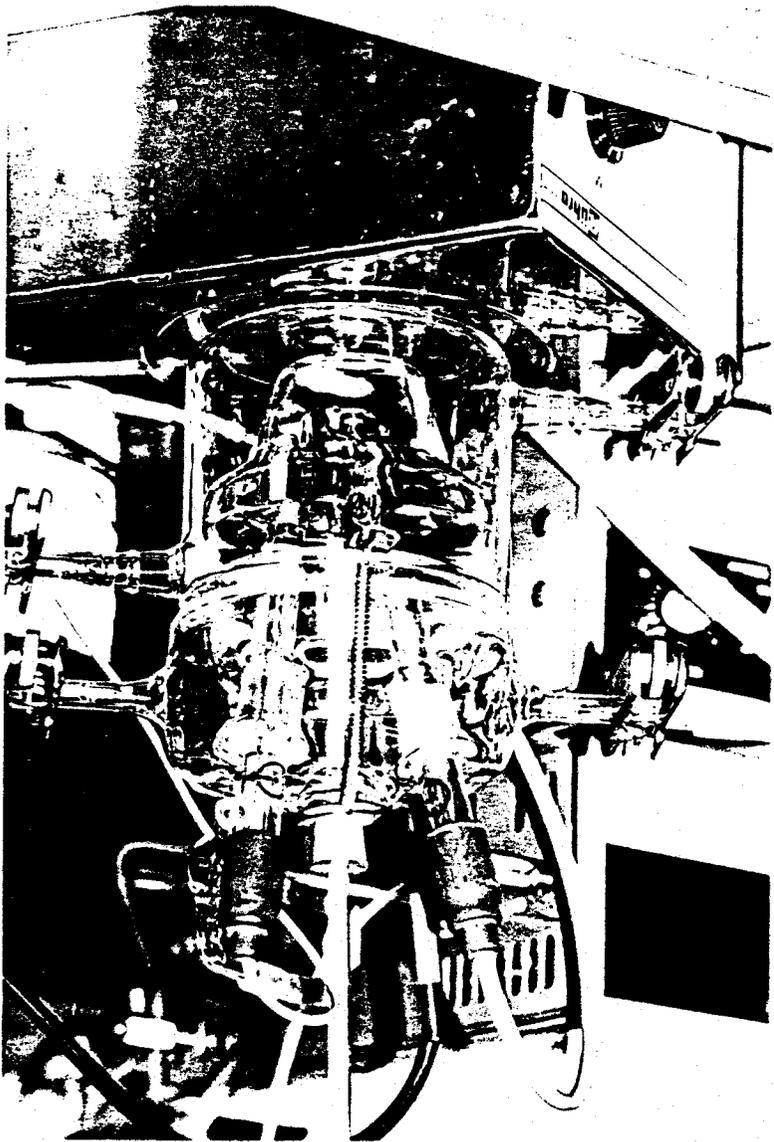
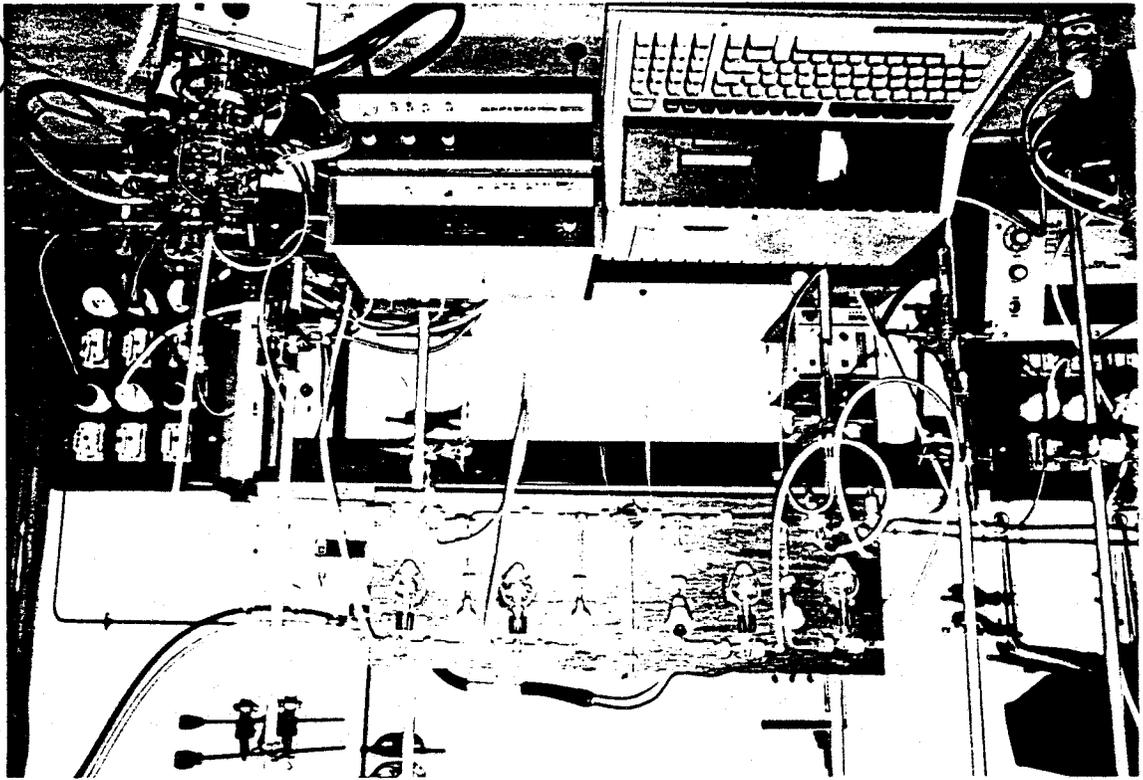
Fig.2



SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME
D'AUTOMATISATION DE L'ABU 80
A L'AIDE DU HP 85

Fig. 3

BUS
FILE



BIBLIOGRAPHIE

- (1) HANTECH, *Berichte*, 1909, 42, 966, 986, 1000
HENTZCH, *Berichte*, 1915, 48, 7
- (2) DUTT, *J. INDIAN Chem. Soc.*, 1928, 5, 665
DUTT, *Bull. Acad. Sci. United Provinces*, 1933, 3, 79
DUTT, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1938, 3, 29, 145
- (3) S. VALLADAS, DUBOIS, J. LEMERLE,
Compt. Rend. Acad. Sci., 1965, 260, 145
Compt. Rend. Acad. Sci., 1965, 261, 972
Compt. Rend. Acad. Sci., 1969, 268, 2137
- (4) DROZDOV, KRYLOV, *Doklady Akad. Nauk.*, 1965, 135, 1135
- (5) L. KUL'BERG, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 1947, 17, 1089
- (6) M. RIDI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1950, 80, 533
- (7) K'VEIWANG, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1950, 17, 164
- (8) H. ERLLENMEYER, *Helvetica Chim. Acta*, 1951, 34, 1419
- (9) A. WEISS, S. FALLAB, *Helvetica Chim. Acta*, 1954, 37, 1253
- (10) H. ERLLENMEYER, H. HAHN, E. SORKIN, *Helvetica Chim. Acta*, 1956, 39, 341
- (11) M. ZIEGLER, O. GLEMSER, *Mikrochim. Acta*, 1956, 1515
- (12) P. CERNY, *Chem. Listy*, 1957, 51, 735
- (13) P.A. LEERMAKERS, W.A. HOFFMAN, *J. of Am. Chem. Soc.*, 1958, 30, 5663
- (14) M. ZIEGLER, *Z. Anal. Chem.*, 1958, 164, 387
- (15) R. NASANEN, T. HEIKKILA, *Suomen Kemistilehti*, 1959, A 32, 163
- (16) M.E. TAYLOR, R.J. ROBINSON, *Talanta*, 1961, 8, 518
- (17) M.E. TAYLOR, R.J. ROBINSON, *Anal. Chem.*, 1962, 34, 533
- (18) A.S. BOGONOSTSEV, *Izv. Kyrshikh. Uchebn. Zavedeni*, 1963, 3, 1046
- (19) WERNER, *Z. Anal. Chem.*, 1963, 198(4), 403
- (20) P.P. SOLODOVNIKOV, *Zh Analit. Khim.*, 1963, 13, 1026
- (21) A.S. BOGONOSTSEV, *Izv. Vychshikh. Uchebn. Zavedenii*, 1964, 7, 15
- (22) J.M.L. VAN LIGHTEN, H. VAN VELTHUYZEN, *Mikrochim. Ichmo anal. Acta*,
1964, 5, 759
- (23) S. VALCADAS DUBOIS, J. LEMERLE, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1965, 260, 145
- (24) E. ANTONESCU, S. PLOSTINARU, *Revue Roumaine de Chimie*, 1966, 11, 947

- (25) F. POPEA, A.C. BANCIU, *Revue Roumaine de Chimie*, 1970, 15, 1319
- (26) S.S. KATIYAR, M. LALITHEMBIKAN, K. LAL, *Indian Journal of Chem.*, 1971, 9, 329
- (27) L.V. ERSHOVA, V.V. NOSKOV, *Th. Anal. Khim.*, 1971, 26, 2406
- (28) MASAOMI TSUCHIYA, HIROOKI SASAKI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1974, 12, 2328
- (29) TSUCHIYA MASAOMI, *Bunseki Kagasu*, 1975, 24, 691
- (30) TSUCHIYA MASAOMI, SASAKI HIROOKI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1975, 6, 996
- (31) A.K. SINGH, M. KATYAL, R.P. SINGH, *Current Science*, 1976, 45, 405
- (32) TSUCHIYA MASAOMI, SASAKI HIROOKI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1976, 7, 1162
- (33) J. MORATAL, J. FAUS, *Inorganica Chimica Acta*, 1977, 25, L 1
- (34) S. KATO, G. DRYHURST, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1977, 80, 181
- (35) J. FAUS, J. MORATAL, J. BELTRAN, *Rev. Acad. Cienc. Exatas*, 1977, 32, 67
- (36) A.S. BOGONOSTSEN, M. DIANOV, N.V. RAIMOVA, *Izv. Uchebn. Zaved.*, 1978, 21, 179
- (37) J. MORATAL, J. FAUS, *Rev. Chim. Miner.*, 1979, 16, 203
- (38) M.A. WHITELEY, *Journal of Chem. Soc.*, 1907, 91, 1330
- (39) S. DUTT, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1938, 81, 145
- (40) R.P. SINGH, *Current Science*, 1955, 24, 208
- (41) BHANGAVA SATYANARAYAN, *J. of Indian Chem. Soc.*, 1957, 34, 889
- (42) R.P. SINGH, *J. Indian Chem. Soc.*, 1960, 37, 442, 569
- (43) R.P. SINGH, R. BANERJEE; *J. Indian Chem. Soc.*, 1960, 37, 713
- (44) K. BURGER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1961, 26, 305
- (45) R. WEIB, *Mikrochim. Acta*, 1961, 11, 11
- (46) K. BURGER, *Talanta*, 1961, 8, 77
- (47) S. PRZESZLAKOWSKI, M. PRZESZLAKOWSKA, *Annales Universitatis Mariae Curie Sklodowska (Lublin)*, 1964, 19, 69
- (48) A. WAKSMUNDZKI, S. PRZESZLAKOWSKI, *Chemia Analityczna*, 1964, 9, 69, 919
- (49) R.S. CHAWLA, Y. DUTT, R.P. SINGH, *Talanta*, 1969, 16, 119
- (50) R.S. CHAWLA, R.P. SINGH, *Mikrochimica Acta*, 1970, 2, 332
- (51) C.W. Mc DONALD, T. RHODES, *Mikrochimica Acta*, 1971, 5, 767

- (52) R.S. CHAWLA, R.P. SINGH, K.C. TRIKHA, *Talanta*, 1971, 18, 1245
- (53) V.F. TOROPOVA, O.Yu. TIMOFEEVA, Z.P. EVTEEVA, *Zh. Anal. Khim.*, 1971, 26, 1545
- (54) R.S. CHAWLA, R.P. SINGH, *Microchemical Journal*, 1973, 18, 646
- (55) V.M. IVANOV, L.V. ERSHOVA, *Zh. Anal. Khim.*, 1973, 28, 442
- (56) V.M. IVANOV, A.I. BUSEV, L.V. ERSHOVA, *Zh. Anal. Khim.* 1974, 29, 1367
- (57) M. KATYAL, S.K. KUNDRA, R.P. SINGH, *Mikrochimica Acta*, 1974, 6, 973
- (58) A.K. SINGH, M. KATYAL, R.P. SINGH, *Annali Chim.*, 1975, 65, 109
- (59) W.F. SMYTH, T. JENKINS, J. SICHIERA, A. BAYDAR, *Analytica Chimica Acta*, 1975, 80, 233
- (60) TSUCHIYA MASAOMI, SASAKI HIROOKI, *Japan Kokai* 75 110 691, 30 Aug. 1975, *Appl.* 74 16 073 08, Feb. 1974
- (61) S.K. KUNDRA, M. KATYAL, R.P. SINGH, *Current Science*, 1975, 44, 81
- (62) R.S. CHAWLA, R.P. SINGH, *Journal of Indian Chem. Soc.*, 1975, 52, 169
- (63) P. JAIN, V. KUSHWAHA, M. KATYAL, R.P. SINGH, *Current Science*, 1976, 45, 178
- (64) A.K. SINGH, M. KATYAL, R.P. SINGH, *Current Science*, 1976, 45, 405
- (65) P. MATHUR, M. MATYAL, D.P. GOEL, R.P. SINGH, *Current Science*, 1976, 45, 515
- (66) A.K. SINGH, M. KATYAL, R.P. SINGH, *Journal of Indian Chem. Soc.*, 1976, 53, 691
- (67) P. MATHUR, D.P. GOEL, R.P. SINGH, *Zeitschrift für Naturforschung*, 1976, 31 B, 1096
- (68) U. MIKSTASIS, N.T. SMOLOVA, A. VEVERIS, *Journal of Analytical Chem. of U.S.S.R.*, 1977, 32, 362
- (69) TSUCHIYA MASAOMI, SASAKI HIROOKI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1977, 4, 504
- (70) TSUCHIYA MASAOMI, SASAKI HIROOKI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1977, 10, 1474
- (71) TSUCHIYA MASAOMI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1977, 12, 1844
- (72) TSUCHIYA MASAOMI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1978, 6, 827
- (73) TSUCHIYA MASAOMI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1978, 12, 1641
- (74) TSUCHIYA MASAOMI, *Japan Kokai* 79, 145, 189, 13 nov. 1979, *Appl.* 78/53 090/02 May 1978
- (75) A.K. SINGH, R.P. SINGH, *J. of Indian Chem. Soc.*, 1979, 56(3), 241

- (76) TSUCHIYA MASAOMI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1979, 5, 597
- (77) TSUCHIYA MASAOMI, Y. IWANAMI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1980, 8, 1256
- (78) J. MORATAL, J. FAUS, M. BELTRAN, *Rev. Acad. Cienc. Exactas*, 1976, 31, 235
- (79) J.C. PRADO, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 1978, 50(3), 325
- (80) MATSUSAKI KOJI, *Yamaguchi Daigaku Kogakubu Keukyn Hokubu*, 1978, 28(2), 249
- (81) J. FAUS, J. MORATAL, M. JULVE, *Journal of Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, 42(12), 1786
- (82) P. MATHUR, D.P. GOEL, R.P. SINGH, *Monatsh. Chem.*, 1978, 109(4), 839
- (83) A. ONO, Y. MASUDA, *Anal. LettL*, 1980, 13, 1269
- (84) V. COLLET, *Bull. Soc. Fr. Miner.*, 1954, 77, 822
- (85) H. GILLIER, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1957, 244, 2812
- (86) H. GILLIER, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1960, 251, 237
- (87) M.E. TAYLOR, A. BELIN, R.J. ROBINSON, *Analytica Chimica Acta*, 1965, 33, 102
- (88) H. GILLIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, 8, 2373
- (89) M. HAMELIN, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1967, 264, 2036
- (90) M. HAMELIN, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1968, 266, 19
- (91) A.S. BOGONOSTSEV, L.M. GROMAKOVA, A.G. SALIMOV, *Izv.*
- (92) M. HAMELIN, *Acta Crystallog.*, 1972, 28 B, 228
- (93) L. COLIN RASTON, H. ALLAN WHITE, *Journal of Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, 19, 1915
- (94) A.S. BOGONOSTSEV, L.M. GROMAKOVA, V.A. BOICHUK, M.P. DIANOV, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved*, 1977, 20, 1580
- (95) V. RAMSHESH, K. RAVICHANDRAN, *Journal of India Chem. Soc.*, 1977, 54, 422
- (96) J.C. PRADO, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 1980, 52, 279
- (97) J.D. DOUROS, F. AL KERST, *Brevet, U.S. 3728 461*, 17 Apr. 1973, *Appl. 78 322*, 31 Aug. 1970
- (98) J.D. DOUROS, F. AL KERST, *Brevet, U.S. 3928 017*, 23 déc. 1975, *Appl. 78 322*, 31 Aug. 1970
- (99) H.R. RAUEN, R. NONHOFF, *AzneiMittel Forsch*, 1963, 13(7), 558
- (100) SCOTT, *Cancer Research, Chemiotherapy Screening Data*, 1963, 23(7), 1235
- (101) SUGIURA, P.C. MERKER, *Cancer Research*, 1963, 23(8), 1475
- (102) A. BLOCH, *New Leads Canar Ther*, 1981, 65

SYNTHESE DES COMPOSES NITROSES
DES BARBITURIQUES DISUBSTITUES EN 1 ET 3

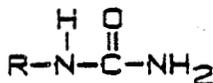
Deux possibilités sont à retenir, l'une assez rapide à partir de l'urée disubstituée en 1,3 par synthèse malonique, l'autre par dégradation des xanthines, plus longue avec élimination des produits secondaires.

I.- SYNTHÈSE MALONIQUE

La première étape consiste à synthétiser l'urée mono ou disubstituée de façon à obtenir le composé nitrosé substitué correspondant.

I.1.- Synthèse des urées mono et disubstituées

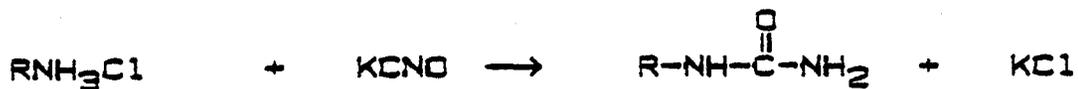
I.1.1. Urée monosubstituée



Trois voies ont été suivies. La plus ancienne des méthodes consiste en l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate d'amine.

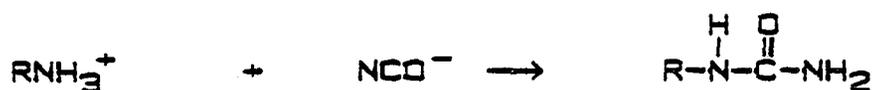
I.1.1.1. méthode au cyanate

Elle a été réalisée initialement en milieu fondu (160-170°C) par DIXON (1) en 1895 selon la réaction :



et suivie par IVANOV, N.A. (2)

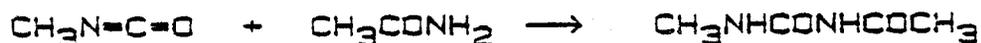
J. COOK (3) la considère comme la réaction ionique :

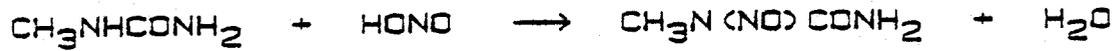


I.1.1.2. par l'intermédiaire de la méthylnitroso-urée

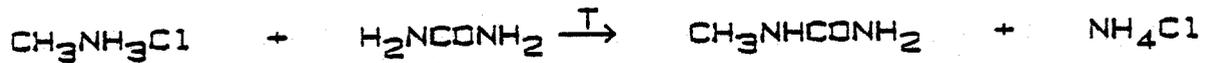
Cette méthode qui procure un rendement supérieur à 90 % est préconisée par BOIVIN et Coll. (4).

Cette méthylnitroso-urée est elle même préparée selon VOGEL (5) soit à partir de l'acétamide par l'intermédiaire de l'isocyanate de méthyle, de l'acétylurée et de la méthylurée sur laquelle peut réagir HNO_2 :

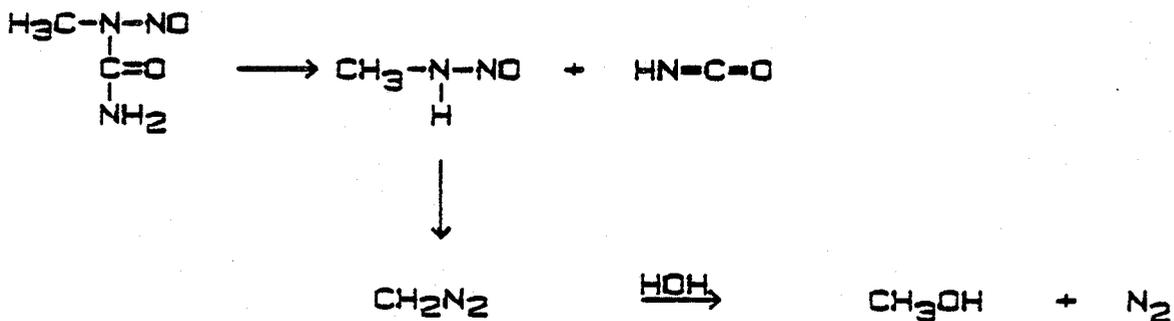




. soit à partir du chlorhydrate de méthylamine par l'intermédiaire de la méthylurée :



Cette méthylnitroso-urée réagit sur l'amine correspondant à la substitution de l'urée désirée

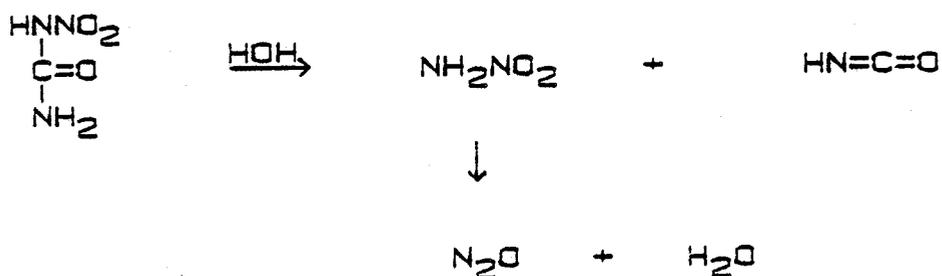


I.1.1.3. par l'intermédiaire de la nitro-urée

Cette réaction a un très bon rendement supérieur à 90 % en milieu alcoolique.

Cette nitro-urée est elle même préparée à partir du nitrate d'urée selon DAVIS et BLANCHARD (6) par modification de la méthode de THIELE et LACHMAN (7), (8).

Cette nitro-urée réagit sur l'amine selon BUCK (9), (10), par passage par la nitramide instable selon la réaction :

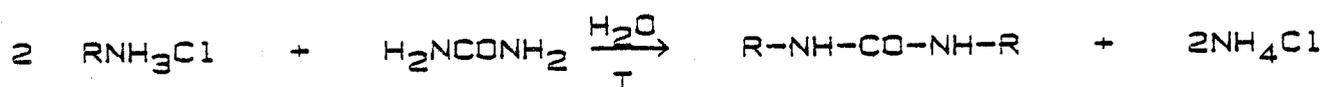


I.1.2. Urée disubstituée symétrique

Elle peut se préparer en milieu aqueux, mixte ou non aqueux.

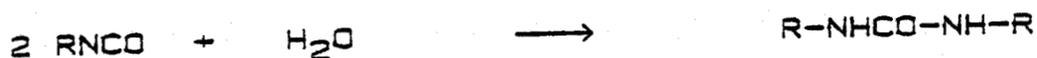
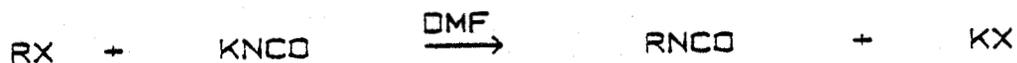
I.1.2.1. En milieu aqueux

Selon la réaction de DAVIS à partir de l'urée et du chlorhydrate de l'amine (11) :



I.1.2.2. En milieu H₂O - D.M.F.

Selon WURTZ (12) et SIEFKEN (13) par action de l'halogénure sur le cyanate de potassium :



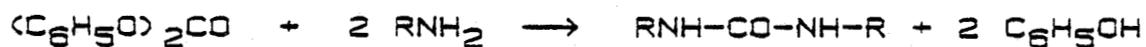
GERHARDT (14) pratique de même sur le bromure de potassium :



I.1.2.3. En milieu non aqueux

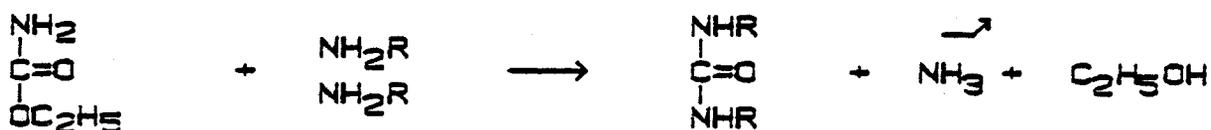
I.1.2.3.1. à partir du carbonate de phényle

Avec un rendement de 71 à 85 %, WAWZONEK (15) utilise l'amine correspondant aux radicaux méthyl, éthyl et butyl.



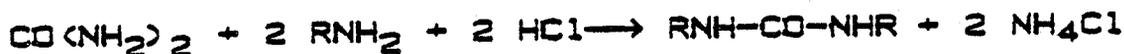
I.1.2.3.2. à partir de l'uréthane

L'ester éthylique de l'acide carbamique réagit sur l'amine à radical plus long hexyl, heptyl selon MANNELLI (16) :



I.1.2.4. Sans solvant

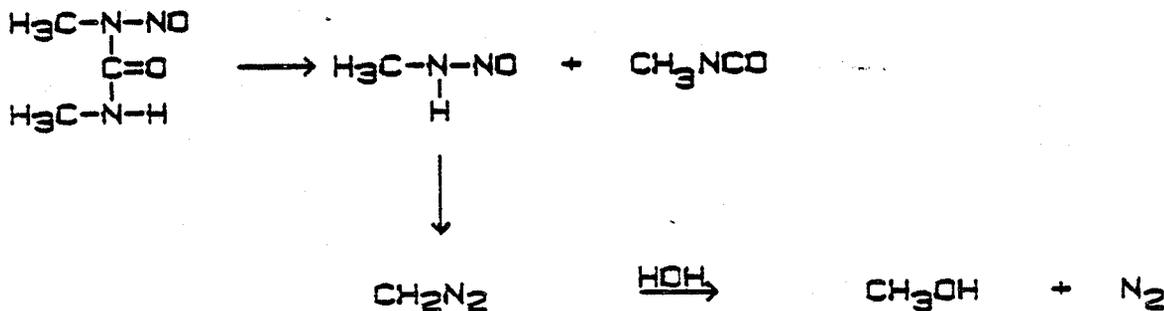
Par chauffage de l'urée avec l'amine correspondante vers 135-145°C selon un brevet allemand (17) avec un rendement supérieur à 80 % et GLEBOVA (18).



I.1.3. Urée disubstituée asymétrique

I.1.3.1. En milieu aqueux

A partir de la nitrosodiméthylurée selon BOIVIN (4) :



I.1.3.2. En milieu non aqueux

A partir de l'amine et de l'isocyanate d'alkyle selon la réaction classique (19), (20), (21) :



Cette réaction peut s'effectuer dans le dioxanne selon la méthode de SIGGIA et HAMA.

Ces différentes urées synthétisées ont été suivies par spectrophotométrie I.R. et R.M.N. Ces spectres sont fournis dans les tables publiées par YOSHIYUKI MIDO (22) et BOIVIN (23).

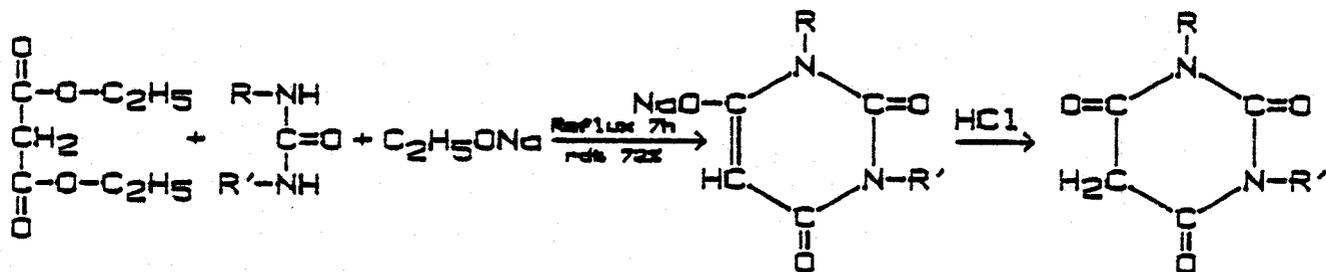
I.2. Synthèse de l'acide barbiturique

I.2.1. En milieu alcoolique

Le solvant peut être le méthanol, l'éthanol ou le butanol.

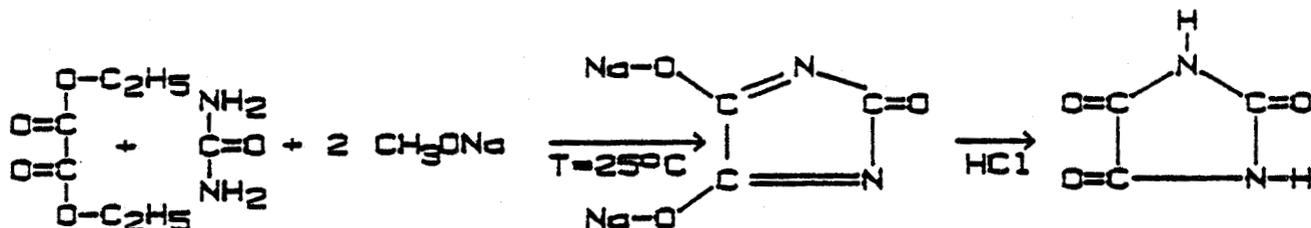
I.2.1.1. L'éthanol comme solvant

La réaction classique de la synthèse malonique s'est toujours effectuée dans l'éthanol absolu comme solvant et date de 1887 selon A. MICHAEL (24), (25). Elle a été reprise depuis dans "Organic Synthesis" (26), pour le rapport molaire 1/1/1.



I.2.1.2. Le méthanol comme solvant

Elle constitue la méthode d'ASPELUND et LINDH décrite par J. MURRAY (27) dans les "Organic Synthesis" avec l'oxalate d'éthyle pour le rapport molaire 1/1/2.



I.2.1.3. Le butanol comme solvant

En utilisant comme ester le dibutylmalonate à reflux pendant deux heures le rendement est du même ordre de grandeur : 72 %

Elle a été préconisée par J. DICK et C. DRUGARIN (28).

I.2.2. En milieu étheré

I.2.2.1. Synthèse de Grimaux (29)

C'est la première effectuée en 1879 à l'aide de l'oxychlorure de phosphore mais son rendement était faible 15 %.

I.2.2.2. Synthèse de SEMBRITZKY (30)

Cette méthode améliore considérablement le rendement (70 %) en utilisant directement le chlorure d'acide.

Le chlorure de malonyle a été utilisé également par H. BILTZ (ainsi que par STAUDINGER (32)).

I.2.3. En milieu chloroforme

Ce solvant est conseillé pour la préparation des phénylbarbituriques.

I.2.3.1. A partir d'acide malonique

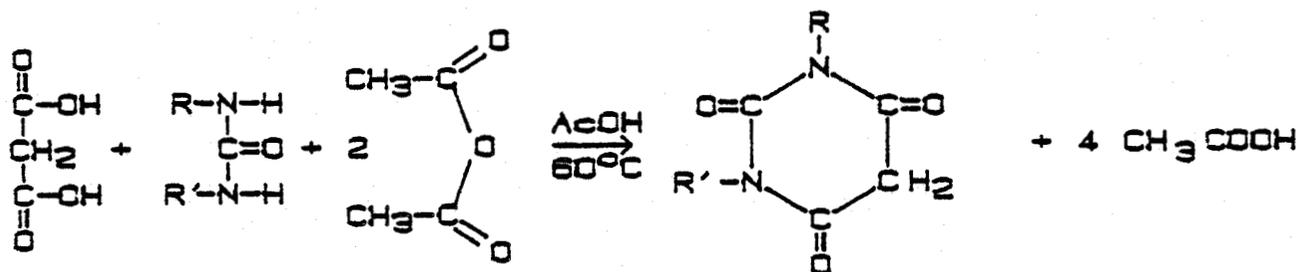
Elle constitue la méthode de Mc BETH (33) avec l'addition d'oxychlorure de phosphore et celle de DAVIS et BLANCHARD (34) avec l'addition d'anhydride acétique.

I.2.3.2. A partir de chlorure de malonyle

C'est la méthode de WHITELEY (35) analogue à celle de SEMBRITZKY (30) mais s'opérant en milieu chloroforme.

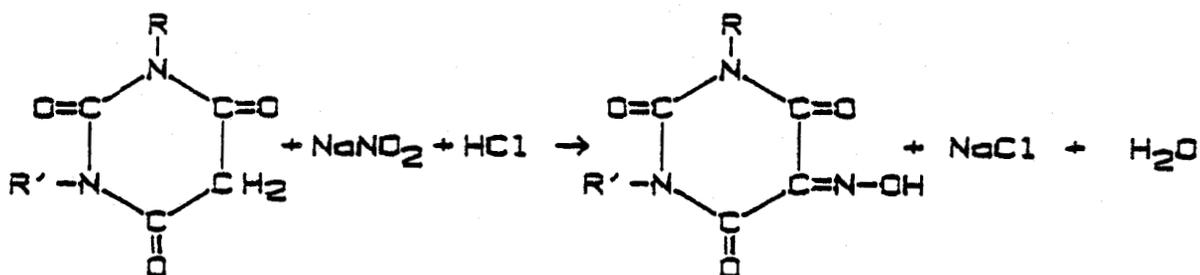
I.2.4. En milieu acide acétique

En présence d'anhydride acétique qui déplace l'équilibre, de nombreux auteurs BRUCKMANN (36), PFLEIDERER (37) et BILTZ (39) se sont penchés sur cette synthèse presque devenue aussi classique que la synthèse malonique dans l'éthanol absolu.



I.3. NITROSATION DES ACIDES BARBITURIQUES

Les acides barbituriques synthétisés étant solubles en milieu aqueux, la nitrosation s'effectue de façon quantitative à l'aide du nitrite de sodium selon F FISCHER (40). Le sel obtenu est acidifié par HCl pour obtenir l'acide violurique correspondant qui est recristallisé ensuite dans l'éthanol après l'être dans l'eau.



Ces synthèses ont été effectuées successivement pour les acides mono et diméthyl 1,3 , éthyl, propyl et butylvioluriques. Certains font partie d'un ensemble de publications sur ce sujet (41), (42).

II.- DEGRADATION DES XANTHINES

Cette seconde méthode s'inspire des travaux de TAYLOR (43), qui a lui même utilisé la méthode de BILTZ (44), (45).

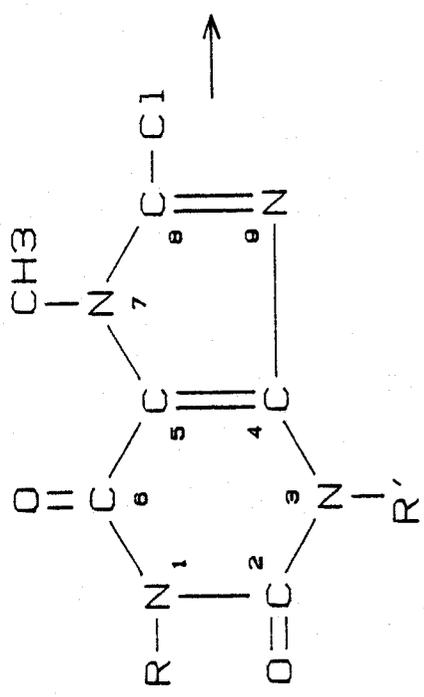
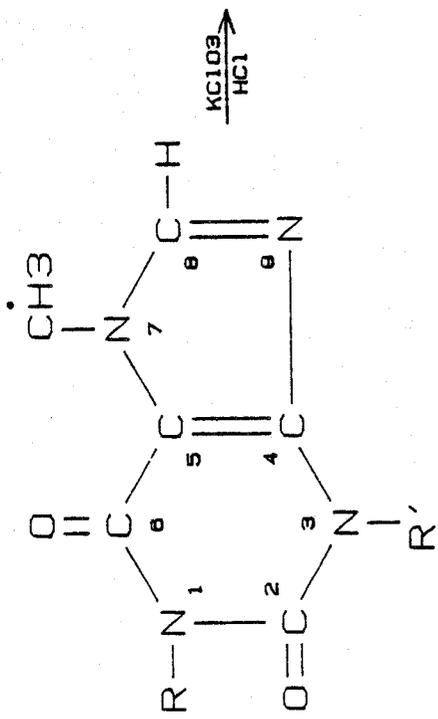
Elle se révèle plus longue que la précédente et nécessite des conditions opératoires rigoureuses pour les concentrations et températures afin d'éviter trop de dérivés secondaires.

Elle fournit cependant un produit très pur où les dérivés barbituriques ne coexistent pas.

Elle a servi à préparer les composés acides monométhyl, diméthyl-1,3, éthyl-1 méthyl-3 violuriques.

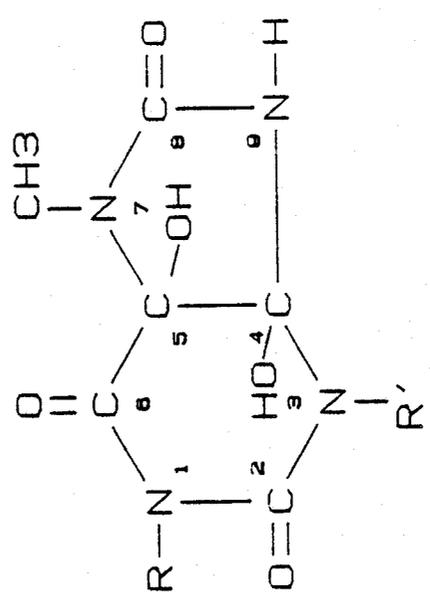
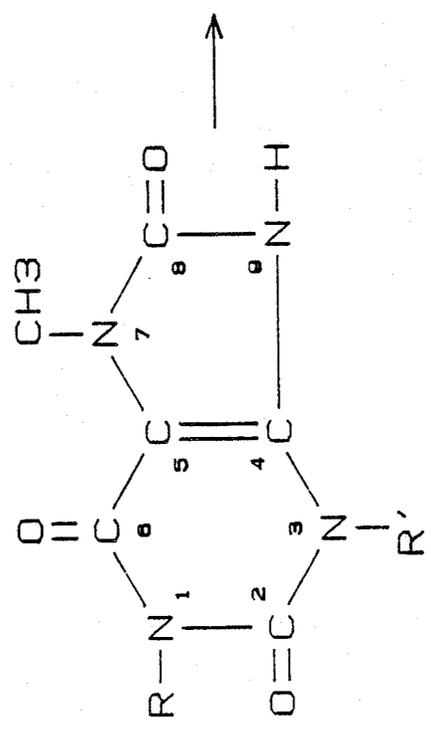
Cette préparation se fait en trois étapes successives :

- 1) Oxydation de la méthyl-7 xanthine (disubstituée en 1,3) en chloro-8 xanthine trisubstituée puis réduction en alloxantine (tétrasubstituée en 1, 1', 3, 3').



METHYL-7, R-1, R'-3 XANTHINE

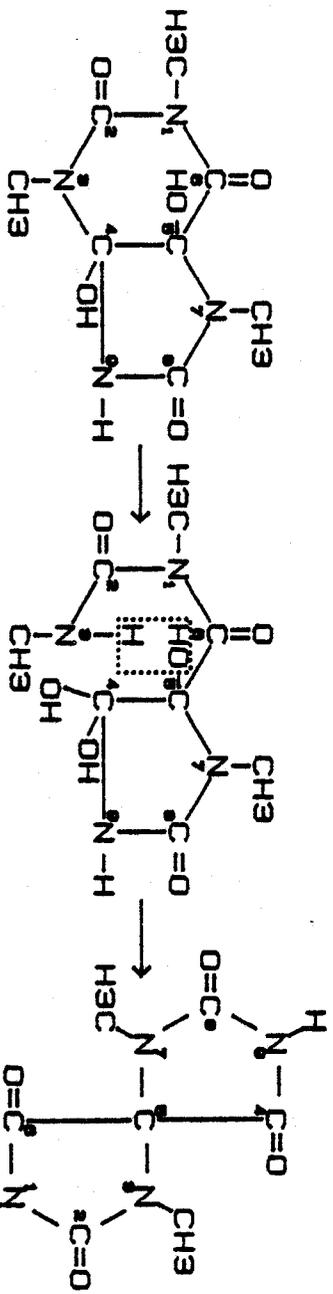
CHLORO-8, METHYL-7, R-1, R'-3 XANTHINE



ACIDE METHYL-7, R-1, R'-3 URIQUE

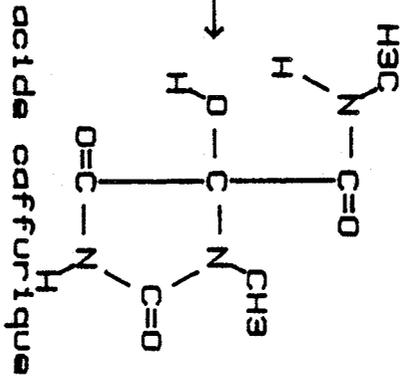
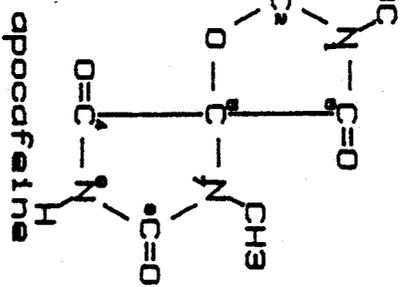
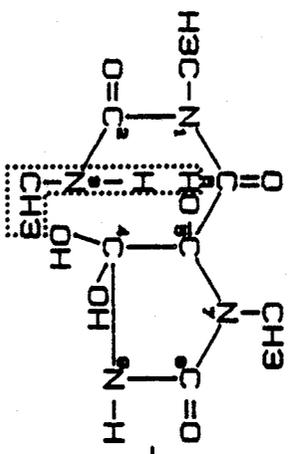
ACIDE GLYCOL METHYL-7, R-1, R'-3 URIQUE

PASSAGE A L'ACIDE GLYCOL URIQUE



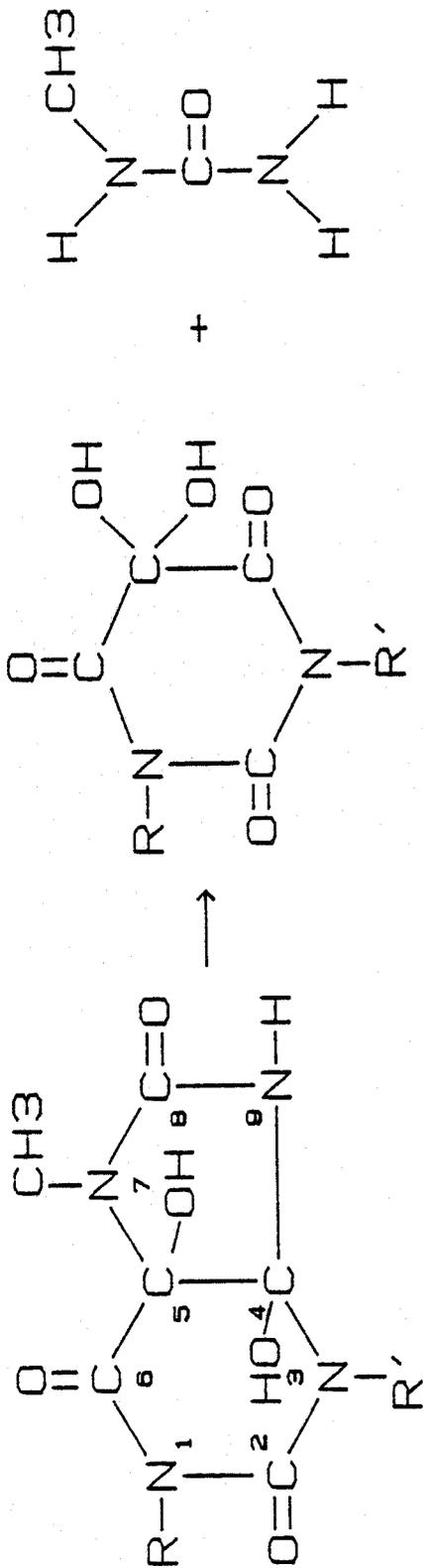
acide glycol trimethyl

-1.3.7 urique



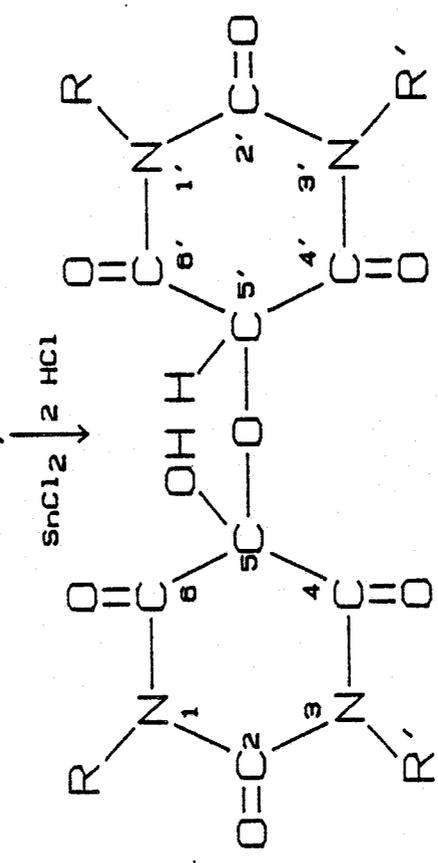
+ CO₂

PRODUITS DERIVES DE LA DEGRADATION
 DE LA CAFFEINE PAR OXYDATION



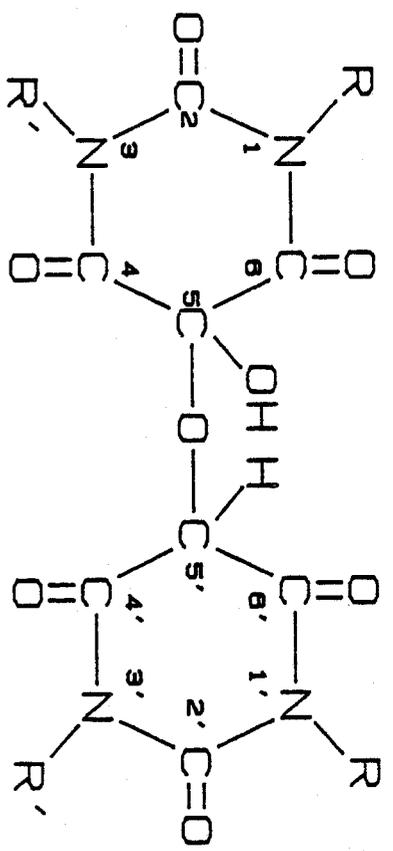
acide glycol methyl-7
(R)-1, (R')-3 urique

(R)-1, (R')-3 alloxanne
monohydrate

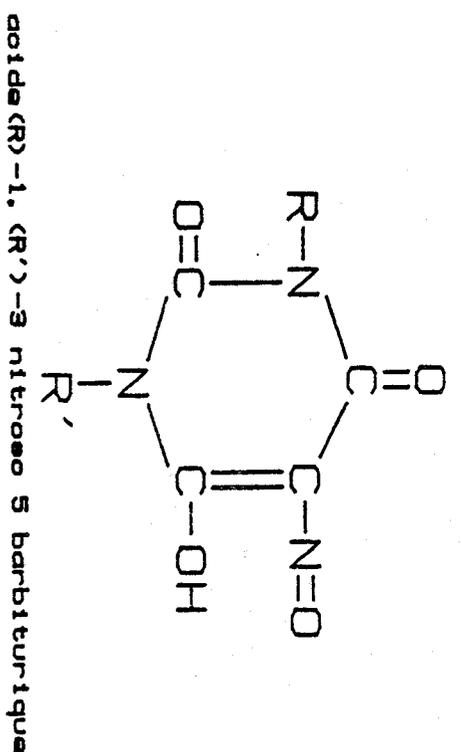


(R)-1, (R')-3, (R)-1', (R')-3' alloxantine

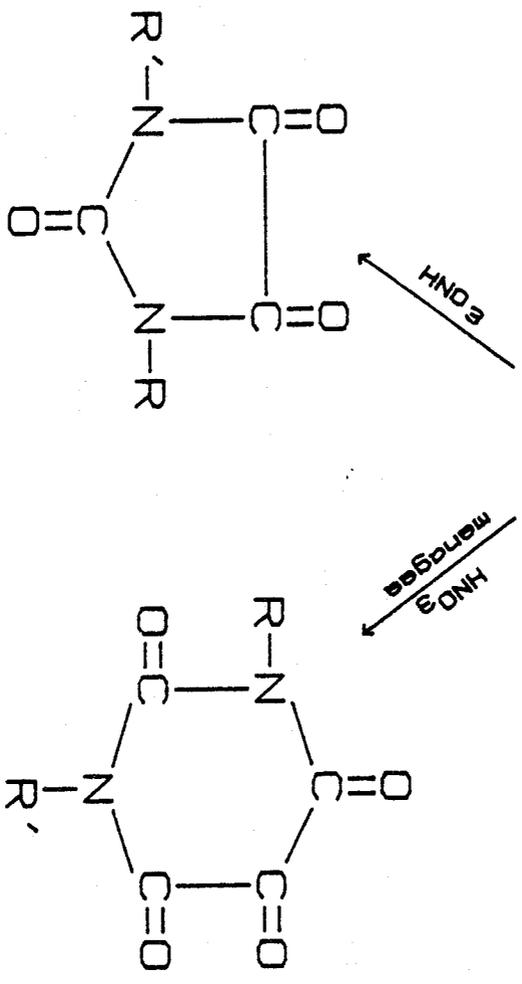
RECUPERATION LORS DE LA PREMIERE
ETAPE APRES REDUCTION SOUS FORME
D'ALLOXANTINE TETRASUBSTITUEE



alloxantina tetracarboxylate

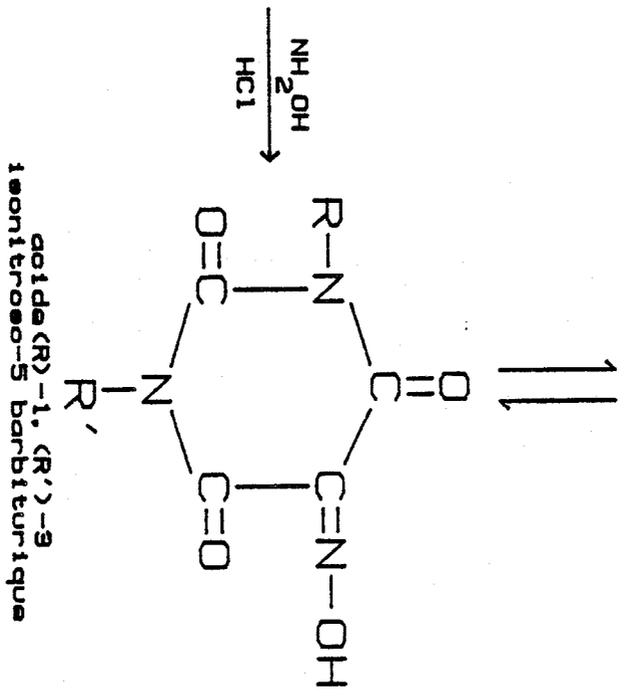


acide (R)-1, (R')-3 nitroso 5 barbiturique



acide (R)-1, (R')-3 parabanicque

(R)-1, (R')-3 alloxanne



acide (R)-1, (R')-3
nitroso-5 barbiturique

OXYDATION DE L'ALLOXANTINE TETRASUBSTITUEE
ET OXIMATION DE L'ALLOXANNE DISUBSTITUE

Cette opération a été effectuée pour la synthèse des acides monométhylviolurique (46) par dégradation de la théobromine, diméthyl-1,3 violurique (41) par dégradation de la caféine et monoéthylviolurique (47) par dégradation de la diéthyl-3,7 xanthine.

L'oxydation s'effectue par addition de petites quantités, pendant 3 heures, d'un oxydant finement pulvérisé, le chlorate de potassium, à une solution aqueuse de xanthine trisubstituée, acidifiée par HCl, à température maintenue constante 51°C.

Après refroidissement de la solution dans la glace et filtration, après avoir éliminé le chlore libre restant dissous dans la solution, la solution est réduite par un mélange de chlorure stanneux, acide chlorhydrique. L'alloxantine tétra-substituée-1, 1', 3, 3', précipite par barbotage d'air pendant quatre heures.

L'oxydation de la xanthine trisubstituée doit être ménagée afin d'éviter de nombreux dérivés secondaires tels la caffolide disubstituée en 1,7, l'acide caffurique, l'hypoxanthine substituée ...

Le schéma est indiqué ci-après pour les produits annexes relatifs à la caféine (figure 2).

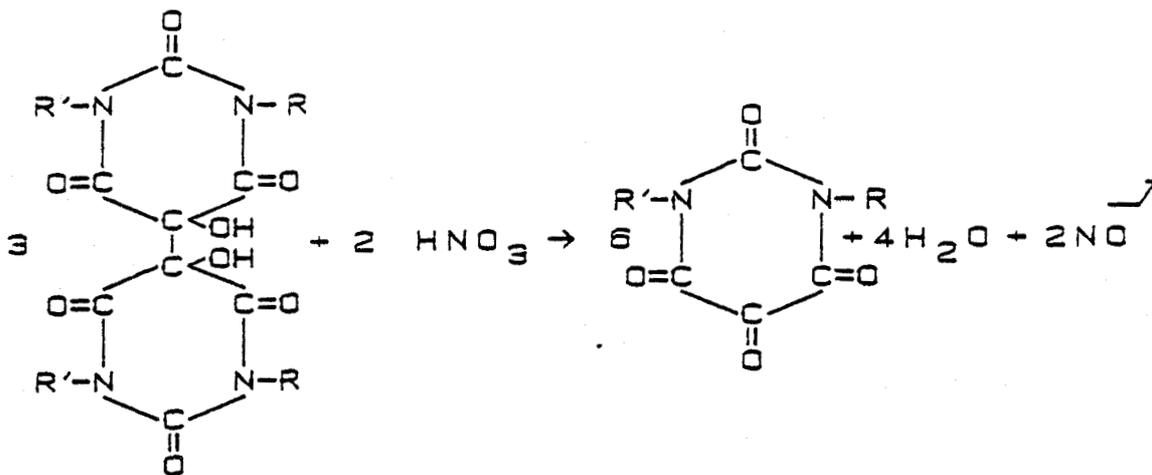
L'ensemble ayant été ramené sous forme d'alloxantine tetrasubstituée, il faut procéder alors à l'oxydation en alloxanne disubstituée en 1,3.

2) Oxydation de l'alloxantine tétrasubstituée en alloxanne disubstitué.

L'opération est menée dans un cristalliseur à l'aide d'acide nitrique fumant ajouté lentement pendant quatre heures sur une alloxantine légèrement humectée.

Elle s'effectue suivant la réaction :





La réaction terminée, une huile sirupeuse est obtenue avec un rendement de l'ordre de 75 % après cristallisation.

Ce produit est hydraté et peut-être obtenu anhydre sous un vide inférieur à 20 mm.

L'oxydation ne doit pas être trop poussée sous peine de conduire à l'acide parabanique disubstitué.

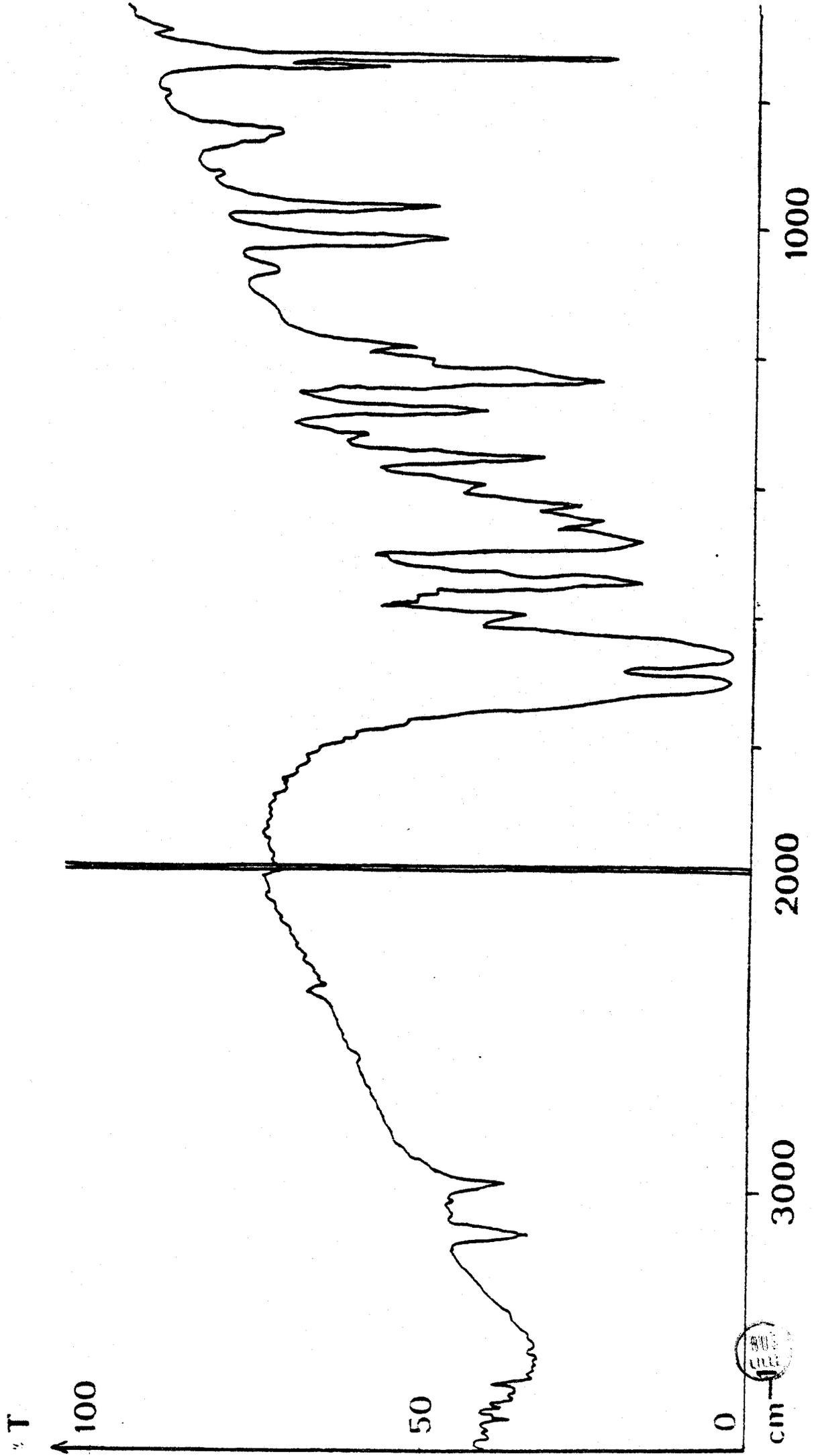
3) Oximation de l'alloxanne mono ou disubstitué.

L'alloxanne monohydraté, mono ou disubstitué est traité dans un minimum d'eau au bain-marie avec le réactif caractéristique des cétones, le chlorhydrate d'hydroxylamine, avec agitation constante.

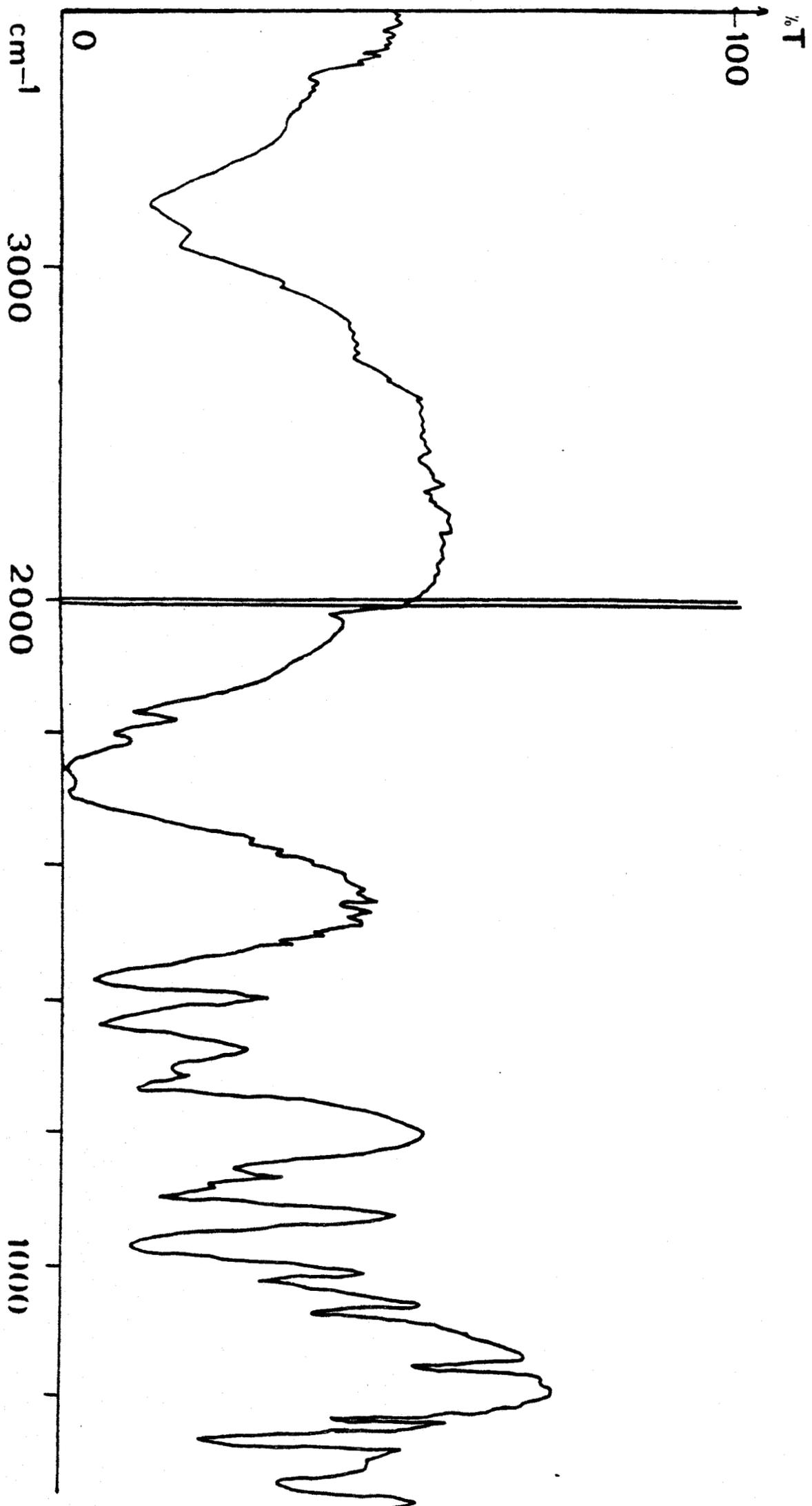
L'acidité libre est neutralisée par l'hydrogencarbonate de sodium et l'acide violurique mono ou disubstitué précipite quantitativement.

Deux cristallisations, l'une dans l'eau, l'autre dans l'éthanol absolu permettent d'atteindre un produit pur à 99,9 % dosé par acidimétrie et par le service de microanalyse du C.N.R.S.

CAFEINE

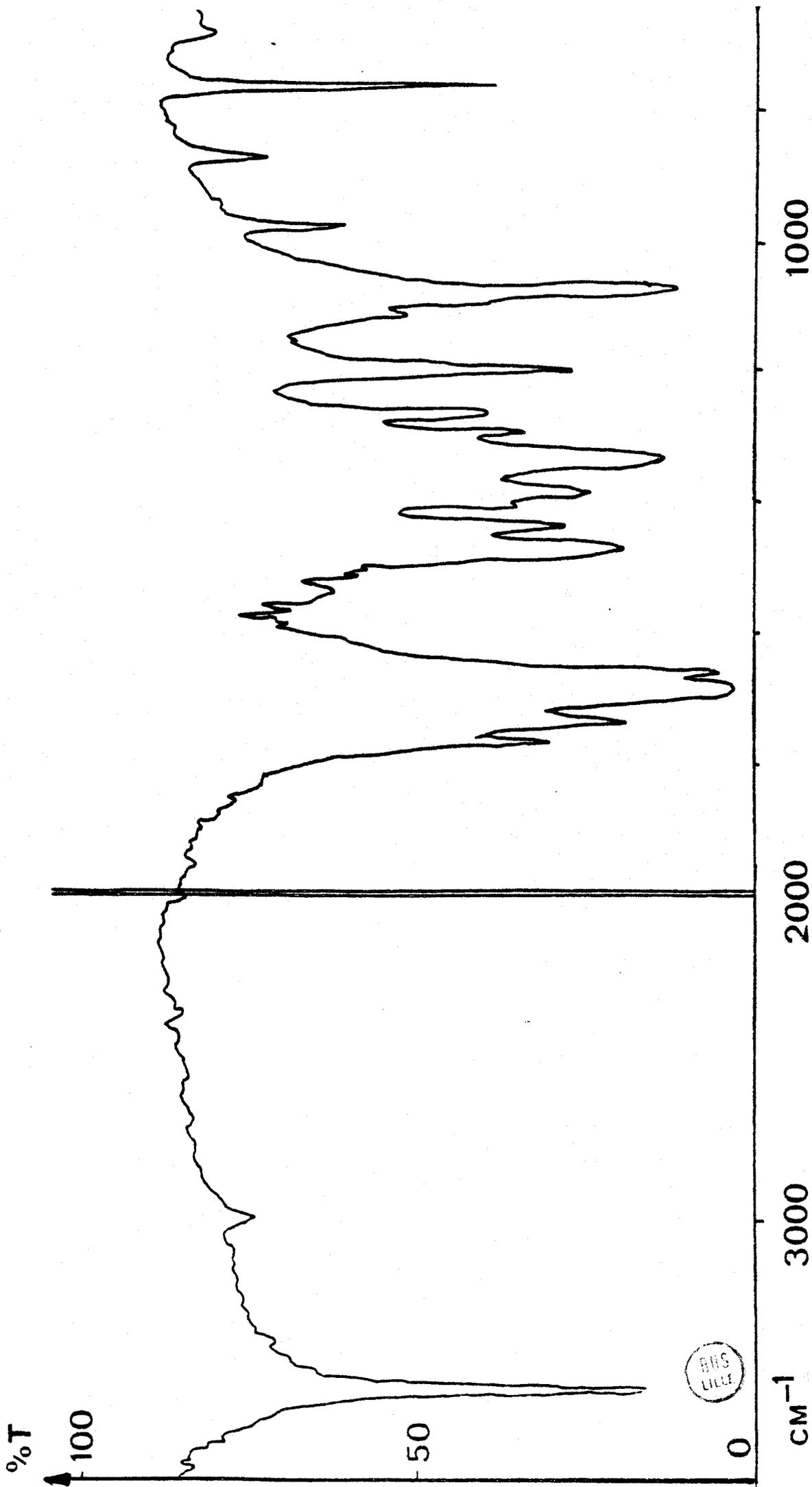


APOCAFFEINE & ISOAPOCAFFEINE

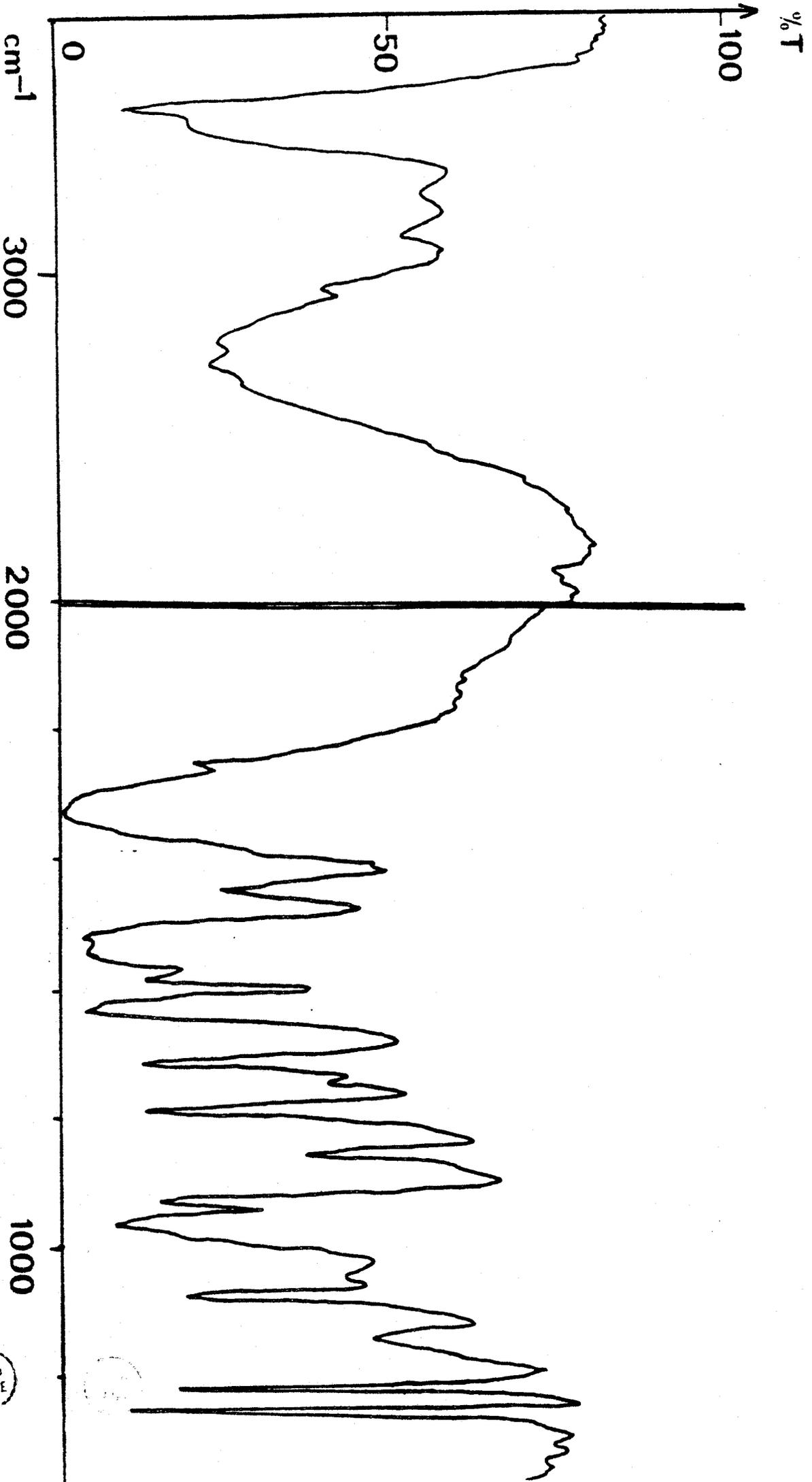


BUS
LILLE

ACIDE AMALIQUE (TETRAMETHYLLALLOXANTINNE)

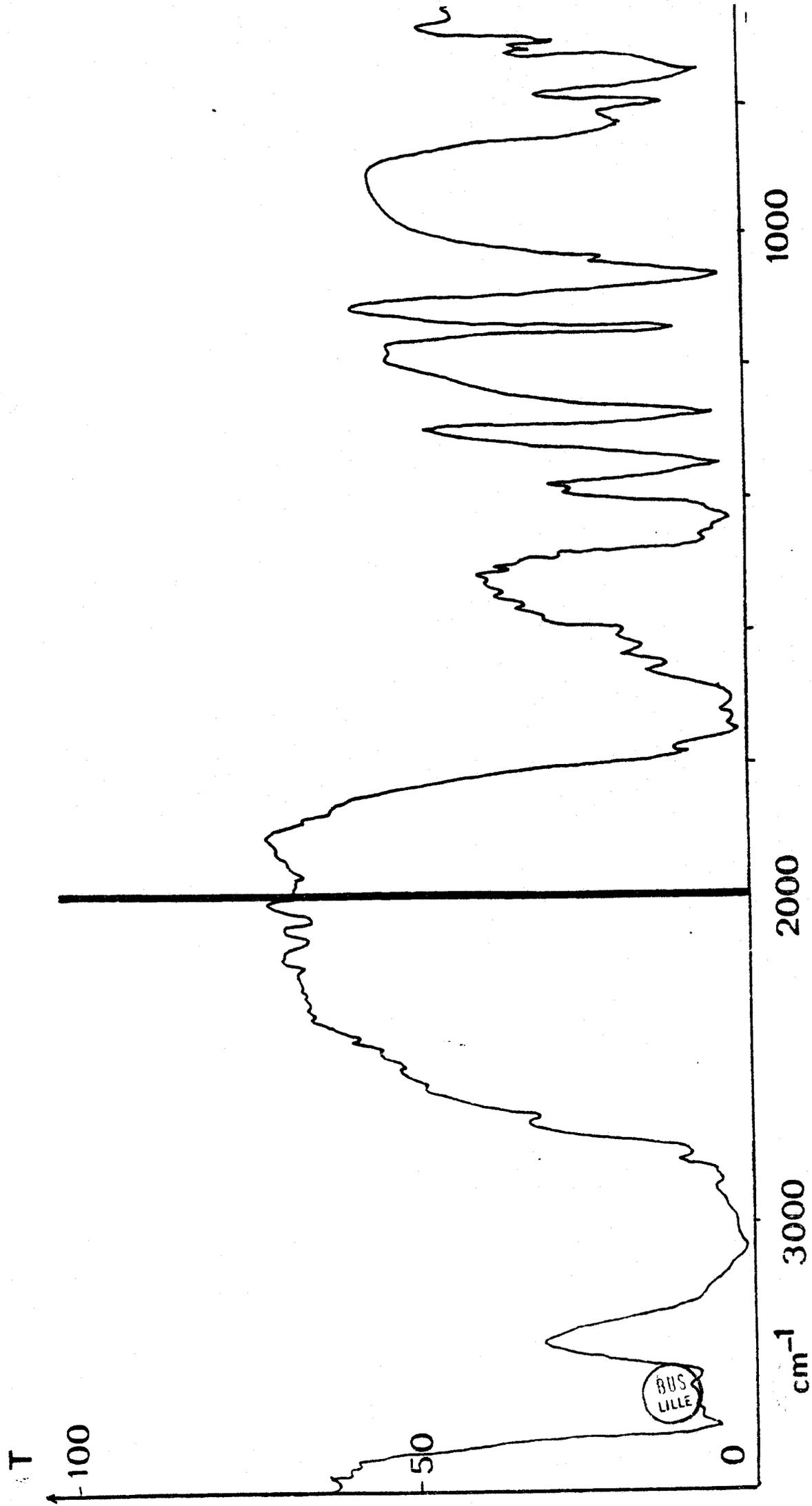


DMVA



BUS LILLE

ACIDE VIOLURIQUE



BIBLIOGRAPHIE

- (1) DIXON, *J. Chem. Soc.*, 1895, 560
- (2) IVANOV, N.A., VLASOVA, R.V., GONCHAROVA, V.A., SMVINOV, L.N., *Izv. Vyssh. Vchebn. Zaved.*, 1976, 19 (7), 1010, 1014
- (3) J. COOK, R., KOHNSTAM, G., SPEIGHT, D., *J. Chem. Soc.*, 1958, 2544
- (4) BOIVIN, J.L., BOIVIN, P.A., *Can. J. Chem.*, 1951, 29, 478
- (5) VOGEL, *Textbook of practical organic chemistry*, Longmans, 3e ed., 969
- (6) DAVIS, T.L., BLANCHARD, K.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1794
- (7) THIELE, LACHMANN, *Ann.* 1895, 288, 291
- (8) THIELE, LACHMANN, *Organic Syntheses*, J. Wiley & Sons, 1925, Vol. V, 85
- (9) BUCK, J.S., FERRY, C.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 854
- (10) BUCK, J.S., HJORT, A.M., WALTER.S.IDE, ERDWIN J. DE BEER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 461
- (11) DAVIS, T.L., BLANCHARD, K.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 1819
- (12) WURTZ, A., *Annales de Chim. et Phys.*, 1854, (3), 42, 43
- (13) SIEFKEN, W., *Liebig's Annalen*, 1949, 562, 75
- (14) GERHARDT, W., *J. für prakt. Chem.*, 1968, 38, 77-87
- (15) WAWZONEK, S., *Org. Prep. Proced. Int.*, 8 (4), 197-199
- (16) MANNELLI, G., RICCA, ROSSELLINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 29(II), 135
- (17) *Brevet, Ger. Offen 2 411 009* (11 sept. 1975), *Appl. P. 2 411 009*, 6-42, 07 Mars 1974
- (18) GLEBOVA, E.V., VISHNYAKOVA, T.P., *Neftekhimiya*, 1976, 16(4), 614
- (19) WURTZ, A., *C.R.* 32, 417
- (20) PETERSEN, S., PIEPENBRINK, H.F., *Methoden der organischen chemie*, (1952), 4e ed., 8, 149, HOUTTEN-WEYL-MULLER
- (21) FOERST, W., *Enzyklopädie der technischen chemie*, 1957, 3e ed., 8, 390, ULLMANN'S

- (22) YOSHIYUKI MIDO, *Spectrochimica Acta*,
1972, 28 A, 1503-1518
1973, 29 A, 1-6
1973, 29 A, 431-438
- (23) BOIVIN, J.L., BOIVIN, P.A., *Can J. Chem*, 1954, 32, 561
- (24) MICHAEL, A., *J. für prakt. chem.*, 1887, 2(35), 456
- (25) MICHAEL, A., TAFEL, J., *Berichte*, 1889, 37, 3658
- (26) DICKEY, J.B., GRAY, A.R., *Organic Synthesis*, 1943, 2, 60
- (27) MURRAY, J., *Organic Synthesis*, 1963, 4, 744
- (28) DICK, J., DRUGARIN, C., *Acad. Rep. popolare Romine*, 1961, 8, 225
- (29) GRIMAUX, C.R.A.S., 1879, 88, 85
- (30) SEMBRITZKY, K. *Berichte*, 1897, 30, 1814
- (31) BITZ, H., HAMBURGER, T. *Berichte*, 1916, 49, 652
- (32) STAUDINGER, BEREZZA, *Berichte*, 1908, 41, 4463
- (33) Mc BETH, NUNAN, TRAILL, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1252
- (34) DAVIS, BLANCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1791
- (35) WHITELEY, *J. Chem. Soc.*, 1907, 1338
- (36) BRUCKMANN, G., ISAACS, S.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 390
- (37) PFLEIDERER W., *Berichte*, 1957, 90, 2272
- (38) PFLEIDERER W., SCHUNDEHUTTE, K.H., *Annalen der chemie*, 1958, 612, 160
- (39) BILTZ, H. WITTEK, H., *Berichte*, 1921, 54, 1035
- (40) FISCHER, E., *Berichte*, 1882, 215, 258
- (41) VANDEWALLE, Y., NICOLE, J., *B.S.C.F.*, 1977, 7-8, 593
- (42) VANDEWALLE, Y., NICOLE, J., *B.S.C.F.*, 1978, 9-10, 363
- (43) TAYLOR, M.E., *Univ. Microfilms L.C. Card.*, n° MIC 60, 4302
- (44) BILTZ, H., *Berichte*, 1912, 45, 3647
- (45) BILTZ, *Barichte*, 1916, 49, 649
- (46) VANDEWALLE, Y., NICOLE, J., *B.S.C.F.*, 1978, 363
- (47) VANDEWALLE, Y., NICOLE, J., *C.R.A.S.*, 1979, 289, 215

METHODE CONDUCTIMETRIQUE

DE DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE

L'étude par conductimétrie de la dissociation des acides et par là-même, la constante d'acidité remonte au début du XXe siècle dans un domaine très réduit de concentrations très faibles ($< 10^{-3}$ M/l) pour conserver l'idéalité des solutions.

A ce jour, il est possible de déterminer des constantes d'acidité allant de 10^{-3} à 10^{-5} dans des domaines de concentrations plus élevées (10^{-1} M/l) suite aux travaux de FUOSS (1), SHEDLOVSKY (2) et WIRTH (3).

En effet, Mac INNES et SHEDLOVSKY (4) ont généralisé la loi d'ONSAGER relative à la mobilité de l'ion en ajoutant un terme correctif ; FUOSS (1) a corrigé la loi de dilution d'OSTWALD utilisée par KRAUS et BRAY (5) en introduisant les termes relatifs aux forces interioniques.

La méthode conductimétrique a été utilisée pour déterminer la constante d'acidité de l'acide diméthyl-1,3 violurique dans un domaine de concentration s'étendant de 5.10^{-5} M/l à 10^{-2} M/l, malgré certains désavantages (perte de temps par rapport à des méthodes pHmétriques, influence de CO_2 , appareillage spécial à l'abri de l'air ...), mais les résultats obtenus sont au moins aussi précis que ceux obtenus en pHmétrie, en tout état de cause, elle nous fournit la constante thermodynamique.

DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITE

I) PRINCIPE

Les mesures de conductimétrie sont effectuées dans une enceinte thermostatée dont la constante de cellule est déterminée à partir de solutions de chlorure de potassium (6) et d'acide chlorhydrique. Pour la détermination de la résistance des solutions d'acide, nous utilisons une solution mère la plus concentrée possible et réalisons différentes dilutions avec de l'eau préparée à l'avance ($\chi < 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dans un erlenmeyer situé près de la cellule de mesure et un peu au-dessus pour permettre l'écoulement du liquide, le tout sous atmosphère d'azote très pur. Les concentrations d'acide varient de 1 à $8 \cdot 10^{-3}$ M/l. La cellule utilisée a une constante égale à $(98,00 \pm 0,06) \text{ m}^{-1}$.

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

SIGNIFICATION DES SYMBOLES UTILISES

- χ : conductance spécifique de la solution $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Ω : conductance équivalente $\text{cm}^{+2} \Omega^{-1} \text{ mole}^{-1}$
- $\Omega = 1000 \frac{\chi}{C}$
- C : concentration en mole/l
- C_i : concentration de l'espèce ionique
- C_u : concentration de la molécule non dissociée
- Ω_0 : conductance équivalente limite (même unité que Ω)
- k_c : constante de cellule (cm^{-1})
- $k_c = R\chi$
- K : constante d'acidité
- α : degré d'ionisation
- γ_{\pm} : coefficient moyen d'activité
- D : constante diélectrique
- T : température absolue
- N : nombre d'AVOGADRO
- e : charge électronique
- a : rayon ionique
- k : constante de BOLTZMANN
- η : viscosité du solvant
- A, δ : coefficients de la loi de DEBYE
- K_w : produit ionique de l'eau

II - ASPECT THEORIQUE DES METHODES UTILISEES

1) Méthode approchée

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

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

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

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

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

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

ARRHENIUS a proposé pour α la définition :

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

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

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

avec Y_{\pm} relié à C par la relation : $-\log Y_{\pm} = \frac{A \sqrt{C}}{1 + a \cdot \delta \cdot \sqrt{C}}$

Ceci s'écrit alors sous une autre forme :

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

2) Méthodes corrigées

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

a) méthode de FUOSS et KRAUS (7)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où b est la valeur calculée par ONSAGER (7)

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

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

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

$$\alpha = \frac{\Omega}{\Omega_0} \left(1 - (b \Omega_0^{-1}) \left(C \times \frac{\frac{\Omega}{\Omega_0}}{1 - b \cdot \Omega_0^{-1} \left(C \times \dots \right)^{1/2}} \right)^{1/2} \right)^{-1}$$

Ω_0 étant fixé , nous pouvons déterminer :

$$\alpha_0 = \frac{\Omega}{\Omega_0} ; \quad \alpha_1 = \frac{\frac{\Omega}{\Omega_0}}{1 - b \cdot \Omega_0^{-1} \frac{3/2}{\sqrt{C \cdot \Omega}}} ; \quad \alpha_2 = \dots$$

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

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

Ayant déterminé α , \sqrt{x} est calculé :

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

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

b) méthode d'IVES (8), (9)

$$K = C_i^2 \cdot Y_{\pm}^2 / C_u$$

Y_{\pm} est pris égal à 1 pour la molécule non dissociée aux concentrations utilisées, c'est-à-dire pour une concentration inférieure à 10^{-2} M/l.

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

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

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

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

En portant $Y_I = \Omega + b(C_i)^{1/2}$ en fonction de X_I où X_I a pour valeur :

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

d'ordonnée à l'origine Ω_0 .

c) méthode de FUOSS (1), (2)

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

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

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

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

Pour les électrolytes 1-1 dans l'eau à 25°C, les valeurs de θ et σ sont respectivement :

$$\theta = 0,2299 \text{ (l.mole}^{-1})^{1/2} \quad \text{et } \sigma = 60,64 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1}$$

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

Les valeurs de la fonction $F(Z)$ sont données dans le "JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY" (2) de $Z = 0$ à $Z = 0,209$.

En substituant α dans la loi d'action de masses

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

nous obtenons :

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

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

Ω_0 et K sont solutions de l'équation :

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

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

d) méthode de SHEDLOVSKY (2), (10), (11)

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

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

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

soit
$$\delta(Z) = \sum_{n=0}^{n=3} \left(\frac{Z}{2}\right)^n$$
 pour les 4 premiers termes du développement

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

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

e) méthode de WIRTH (3)

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

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

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

ainsi :

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

f) détermination de la conductance du solvant

Méthode de SHEDLOVSKY-KAY modifiée (12)

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

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

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

χ_0 , la conductance spécifique du solvant (inconnue)

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

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

$$\text{ou } \Omega^{\pm} = \frac{1000 \chi_{\delta}}{C}$$

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

nous obtenons χ_0 l'ordonnée à l'origine.

g) détermination de la conductance limite Ω_0 (11), (12), (13)

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

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

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

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

III. RESULTATS

1) Constante de cellule

La constante de cellule est déterminée en mesurant la résistance de la cellule remplie d'une solution de conductivité spécifique connue en l'occurrence, des solutions de chlorure de potassium de concentrations qui constituent des solutions standards, car leurs conductivités ont été déterminées avec précision dans des cellules dont la géométrie des électrodes était connue. Les conductivités spécifiques de ces solutions de chlorure de potassium sont indiquées dans ROBINSON et STOKES (6) et tirées des travaux de G. JONES et B. BRADSHAW (14).

Les solutions de chlorure de potassium ont été utilisées dans une gamme s'étendant de 5.10^{-3} M/l à 2.10^{-2} M/l.

Les mesures effectuées fournissent une valeur de la constante de cellule $k_c = 98 \text{ m}^{-1}$ avec une précision de 6 %.

2) Détermination du χ_{eau}

La méthode de SHEDLOVSKY et KAY à partir de couples de mesures Ω , C nous fournit une conductance spécifique de l'eau égale à $4,7.10^{-7}$ dans un domaine de concentration de 1 à 8.10^{-3} M/l.

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

3) Détermination du Ω_o du sel Na DMV

La loi d'additivité de KOHLRAUSCH donne :

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

A 25°C, les conductances de HCl et NaCl sont indiquées par D.A. Mc INNES et T. SHEDLOVSKY (4) en fonction de la concentration :

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

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

La loi d'ONSAGER est assez bien vérifiée :

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

$$\alpha = 0,2274 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{litre}^{1/2}$$

$$\beta = 1890,72 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{1/2} \text{ mole}^{-1/2}$$

Nous obtenons :

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

$$\Omega_o \text{ DMVA} = (382,4 \pm 0,8) \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

En posant $Y = \chi \delta$ et $X = (1 - \delta(Z) \frac{\Omega^*}{\Omega_o})^{1/2} \frac{\sqrt{C}}{Y \pm S(Z)}$

L'équation de la droite de SHEDLOVSKY et KAY peut s'écrire :

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

4) Vérification des différentes lois

Les méthodes de SHEDLOVSKY, WIRTH et FUOSS ne s'écartent pas tant que les concentrations sont inférieures à 10^{-2} M/l, ce que nous vérifions dans les résultats :

$\times 10^{-6}$ Y

100

50

Fig. 1

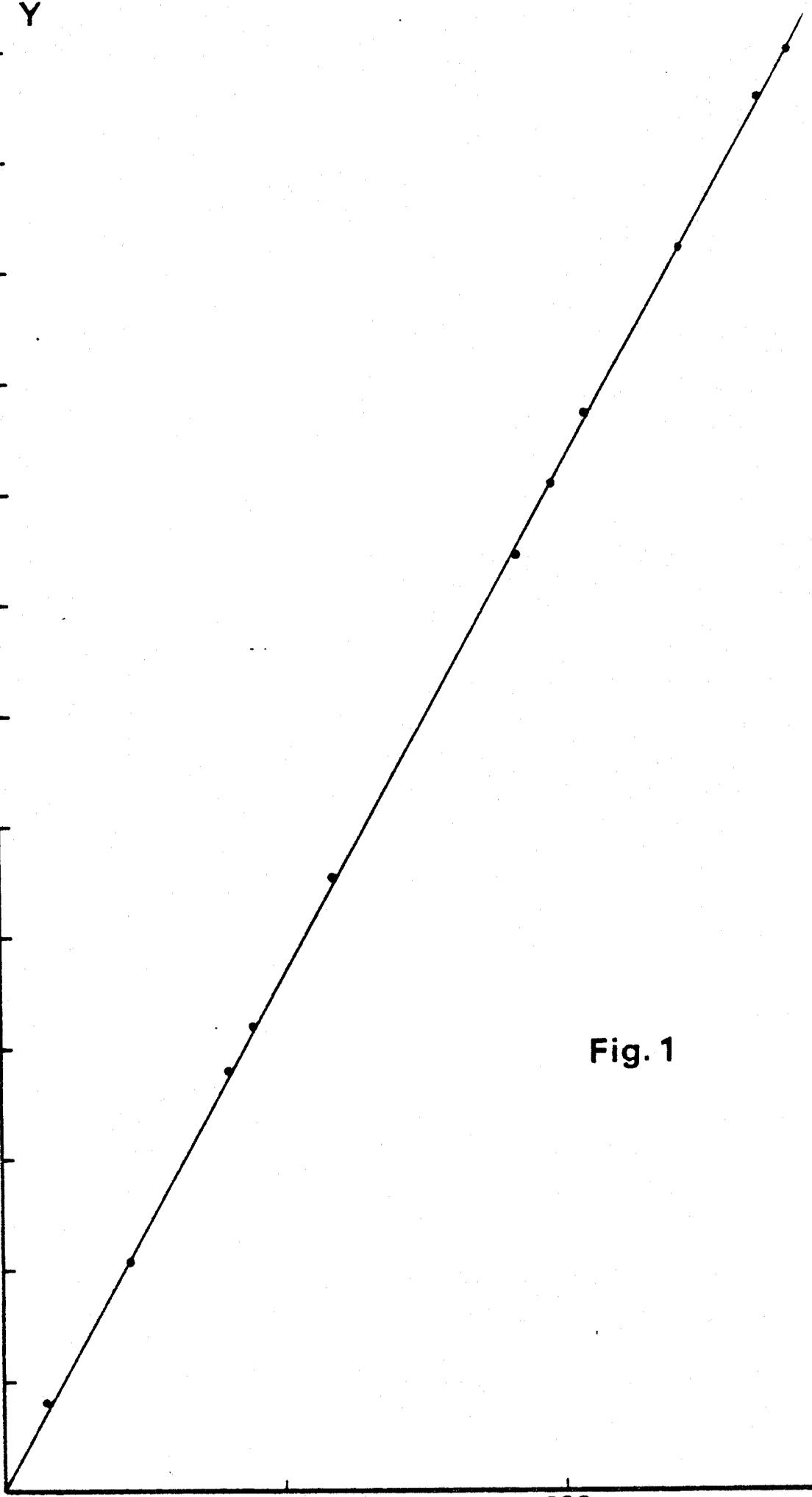


100

200

300

X
 $\times 10^{-5}$



a) méthode de SHEDLOVSKY, WIRTH, FUOSS (fig. 2)

$$\Omega_0 = 375,5$$

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

$$Y_{S,W,F} = 0,266 \cdot 10^{-2} + 0,471 X_{S,W,F}$$

permet d'en tirer $\Omega_0 = 375,6$

$$K_{S,W,F} = 1,50_5 \cdot 10^{-4}$$

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

b) méthode de FUOSS et KRAUS (fig. 3)

$$\Omega_0 = 375,5$$

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

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

c) méthode d'IVES (fig. 4)

La méthode est moins précise que les méthodes précédentes vu la moins bonne répartition des points représentatifs pour l'obtention de l'ordonnée à l'origine :

$$pK_I = 4,82$$

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

Nous avons été limités par le nombre de points et n'avons pu atteindre des concentrations plus élevées en D.M.V.A. pour pouvoir juger de la divergence des méthodes les plus perfectionnées (SHEDLOVSKY - FUOSS - WIRTH) car nous avons dû tenir compte de la

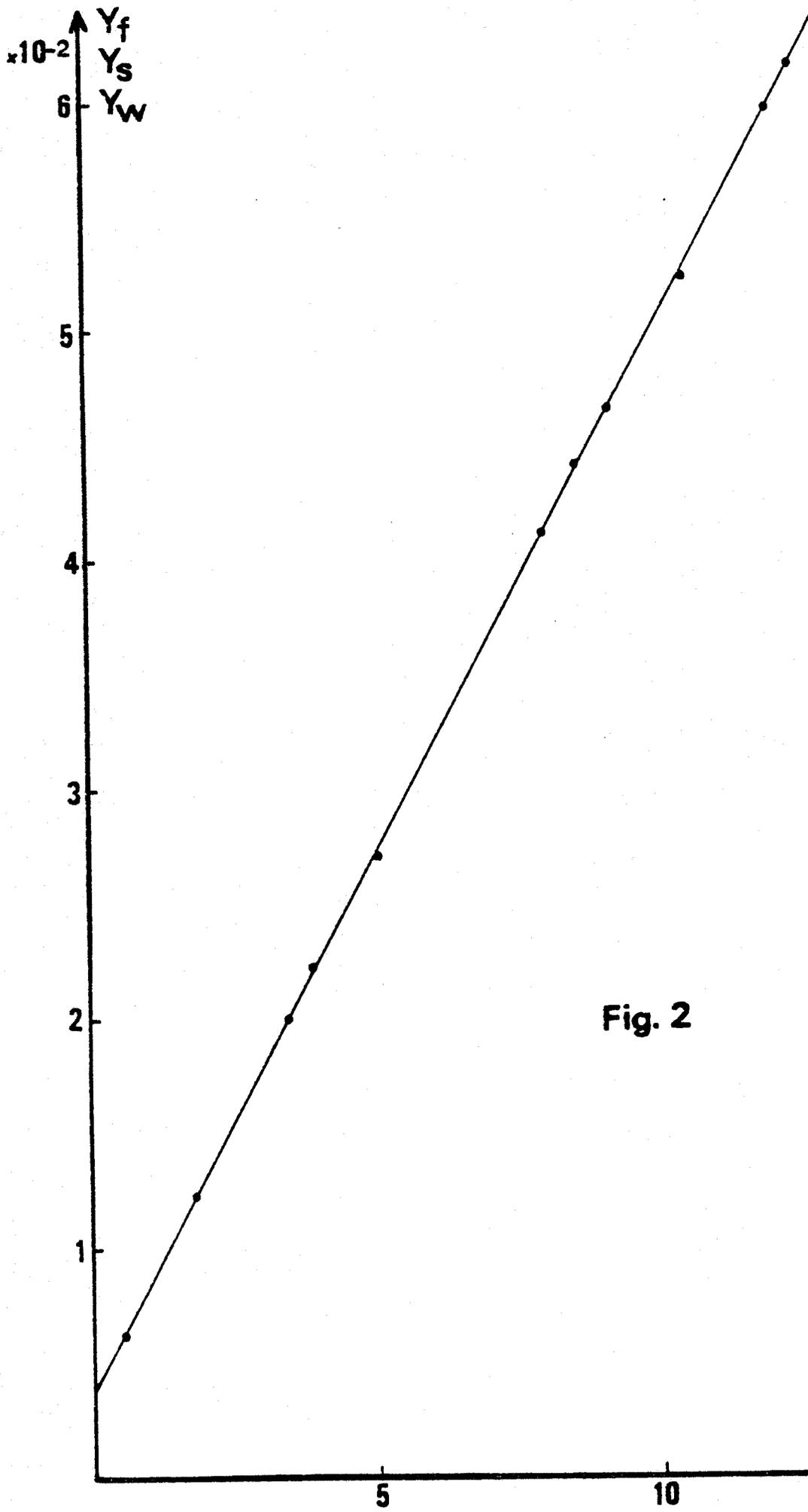


Fig. 2



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

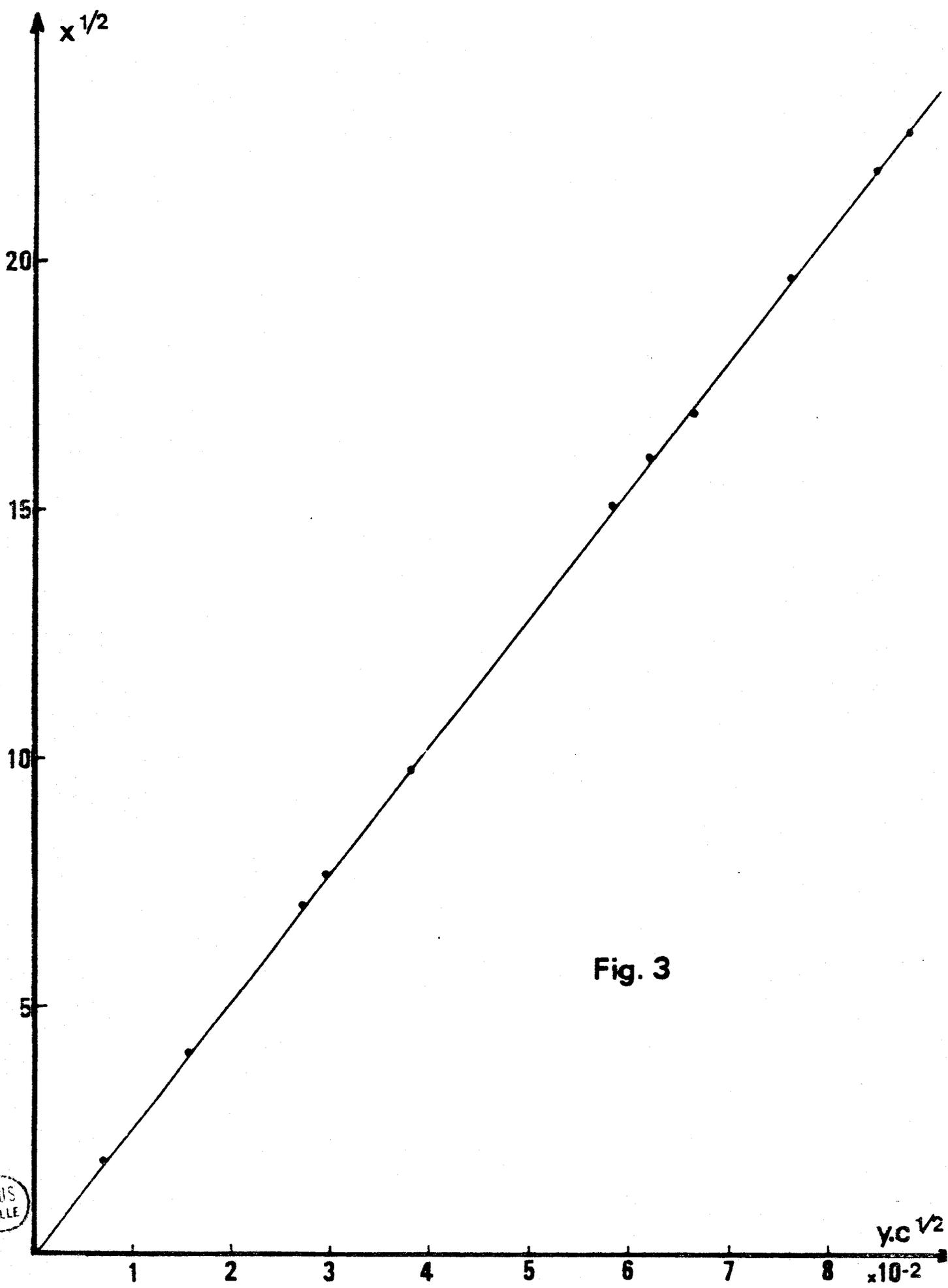


Fig. 3

BUS LILLE

$y.c^{1/2} \times 10^{-2}$

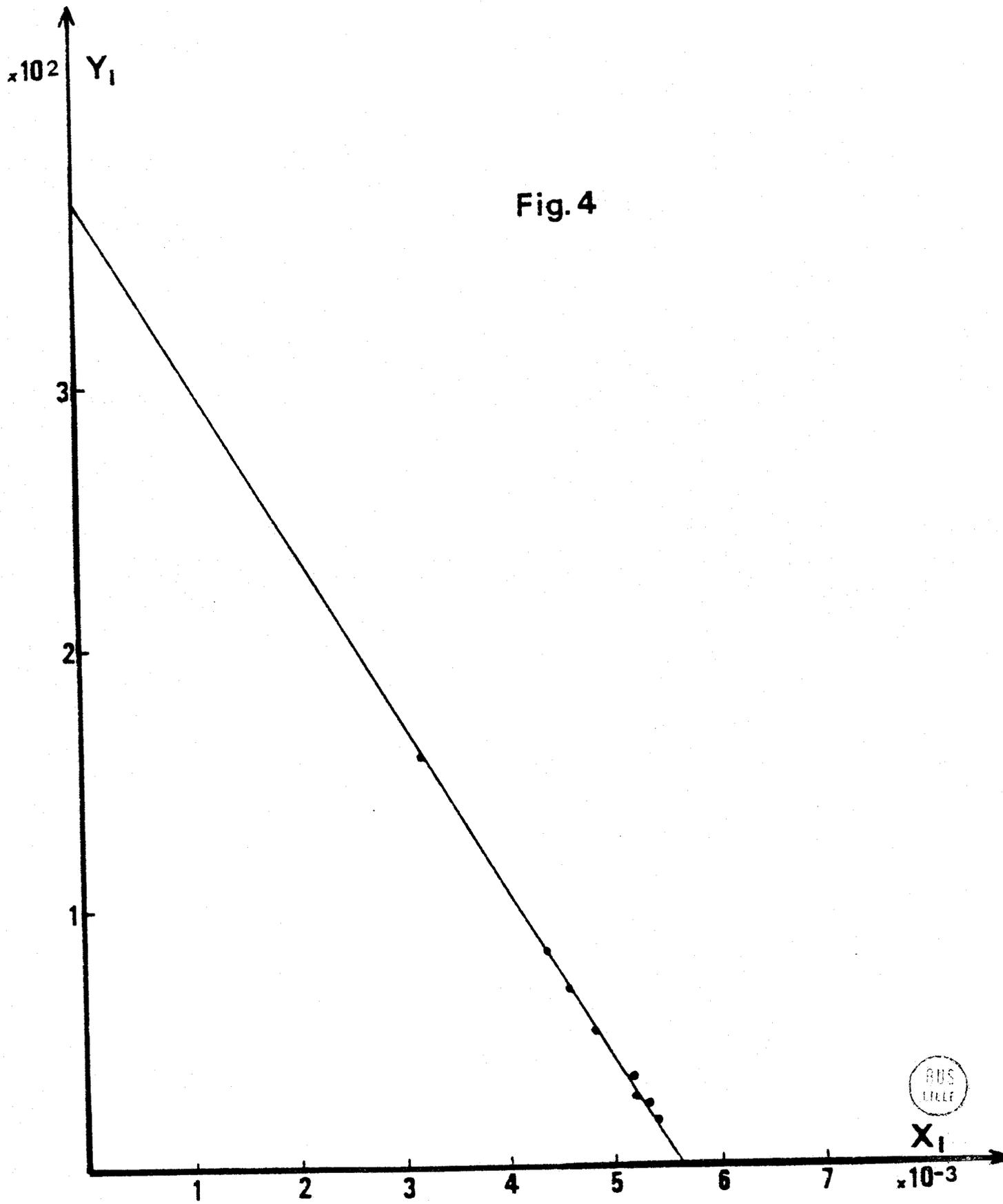


Fig. 4

RUS
LILLE

faible solubilité de l'acide diméthyl-1,3 violurique en solution aqueuse et aussi travailler avec le même solvant pour les différentes mesures, toute variation du χ_o du solvant se traduit au cours des différentes expériences par un ensemble de points sur des droites parallèles et non plus sur la même droite de "SHEDLOVSKY et KAY".

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

si χ_{eau} augmente pK et Ω_o diminuent

si χ_{eau} diminue pK et Ω_o augmentent

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

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

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.M. FUOSS, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57(1), 488
- (2) R.M. FUOSS, T. SHEDLOVSKY, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71(1), 1476
- (3) H.E. WIRTH, *J. of Physical Chem.*, 1961, 65(2), 1441
- (4) D. Mc INNES, T. SHEDLOVSKY, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 1429
- (5) KRAUS, BRAY, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1913, 35, 1315
- (6) R.A. ROBINSON, R.H. STOKES, *Electrolyte solutions*, 2nd Edition, 1968, Butterworths, p. 462
- (7) R.M. FUOSS, Ch. A. KRAUS, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55(1), 476
- (8) D.J.G. IVES, *J. of Chem. Soc.*, 1933, 731
- (9) D.J.G. IVES, *J. of Chem. Soc.*, 1943, 511
- (10) HARRY, M. DAGGETT, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73(4), 4977
- (11) T. SHEDLOVSKY, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 1405
- (12) T. SHEDLOVSKY, KAY, *J. of Physical Chem.*, 1956, 60, 151
- (13) D. BELCHER, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 274
- (14) G. JONES, B. BRADSHAW, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1780

METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

LISTE DES SYMBOLES UTILISES

α	:	fraction molaire
ϵ	:	coefficient molaire d'extinction
γ_{\pm}	:	coefficient d'activité moyen
$C_{(HA)}$, $C_{(A)}$:	concentration des espèces HA, A ⁻ (M/l)
D	:	densité optique
$f_{(HA)}$, $f_{(A^{-})}$:	coefficient d'activité relatif aux espèces HA, A ⁻
H_0	:	fonction d'HAMMETT ($h_0 = 10^{-H_0}$)
I	:	force ionique de la solution
K'_a	:	constante thermodynamique d'acidité
l	:	longueur du trajet optique dans la cellule spectrophotométrique

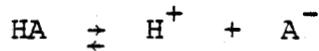
DETERMINATION DE LA CONSTANTE
D'ACIDITE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

1) DOMAINE ULTRA-VIOLET

a) théorie

La méthode de détermination de la constante d'acidité n'utilise que la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ_{HA} de l'espèce acide et non celle de l'espèce basique conjuguée ϵ_{A^-} calculée à partir de la fonction d'HAMMETT (1), (2), (3), (4).

L'équilibre acide base :



est caractérisé par la constante thermodynamique :

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

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

$$H_o = pK'_a - \log \frac{C(HA)}{C(A^-)}$$

$$pK'_a - \log \frac{C(HA)}{C(A^-)} = pH + \log \frac{f(HA)}{f(A^-)} \approx pH - \log f(A^-)$$

f_{HA} étant pris égal à 1 pour les concentrations utilisées

$$pK'_a - \log \frac{C(HA)}{C(A^-)} \approx pH - \log \gamma_{\pm}$$

La formule de DAVIES et ROBINSON (5) (6) fournit le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} à 25°C :

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

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

$$D = \ell \sum_i C_i \varepsilon_i$$

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

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

α représentant la fraction molaire de A^-

$$D_{(A^-)} = \ell \cdot C \cdot \varepsilon_{(A^-)}$$

$$D_{(HA)} = \ell \cdot C \cdot \varepsilon_{(HA)}$$

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

$$\frac{C_{(HA)}}{C_{(A^-)}} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{(A^-)}}{\varepsilon_{(HA)} - \varepsilon}$$

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

$$K'_a = 10^{-pK'_a} = 10^{-H_o} \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_{(HA)}}{\varepsilon_{(A^-)} - \varepsilon} \right| = h_o \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_{(HA)}}{\varepsilon_{(A^-)} - \varepsilon} \right|$$

Sous la forme :

$$\frac{1}{K'_a} = \frac{\epsilon_{A^-}}{h_0 (\epsilon - \epsilon_{(HA)})} - \frac{\epsilon}{h_0 (\epsilon - \epsilon_{(HA)})}$$

en posant :

$$\frac{-1}{h_0 (\epsilon - \epsilon_{(HA)})} = x \quad \text{et} \quad x \cdot \epsilon = y$$

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

b) partie expérimentale

L'emploi de solutions tampons, de force ionique connue permet de suivre l'évolution des spectres d'absorption du D.M.V.A. en fonction du pH. (fig. 1).

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

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

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

Les spectres obtenus montrent les absorptions relatives à l'espèce acide (253 nm) et à l'espèce basique (314 et 222 nm) ainsi que la présence de points isobestiques à 283 et 233 nm. (fig. 2)

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



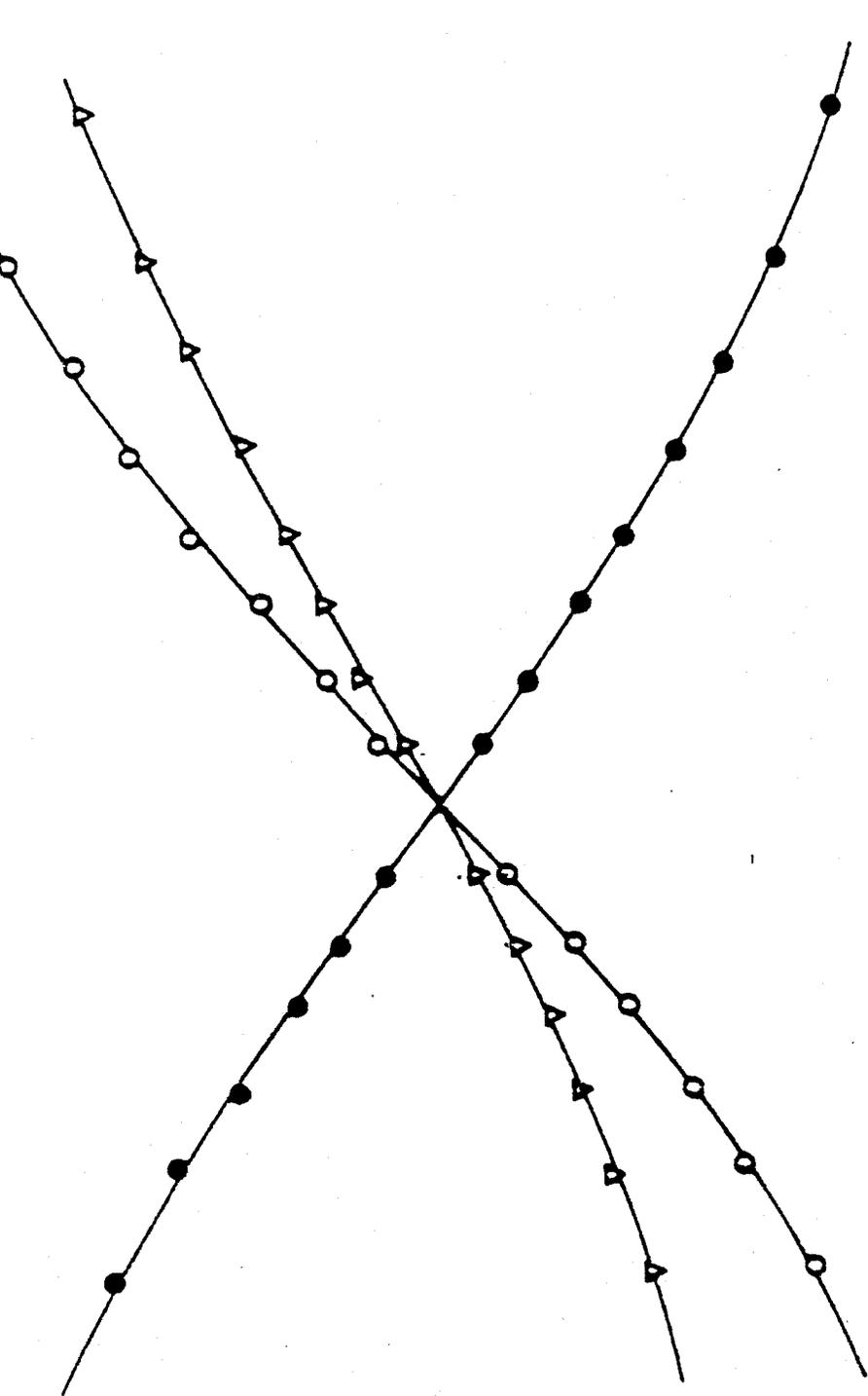
↑ D.O.

314 nm

222 nm

253 nm

Fig. 1



pH

7.5

6.5

4.5

0.75

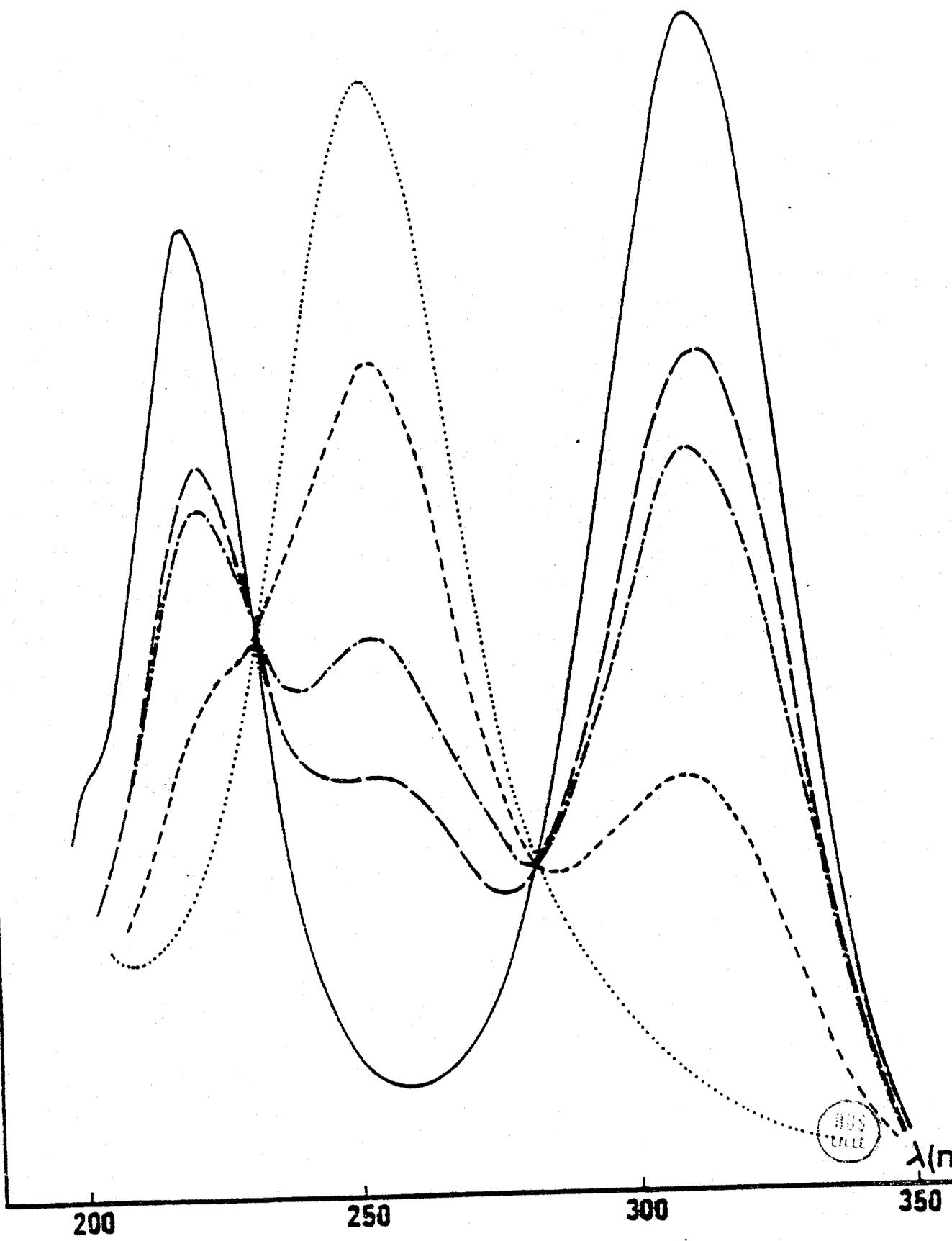
0.50

0.25

D.O.

Fig. 2

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





$\times 10^5$

7

6

5

4

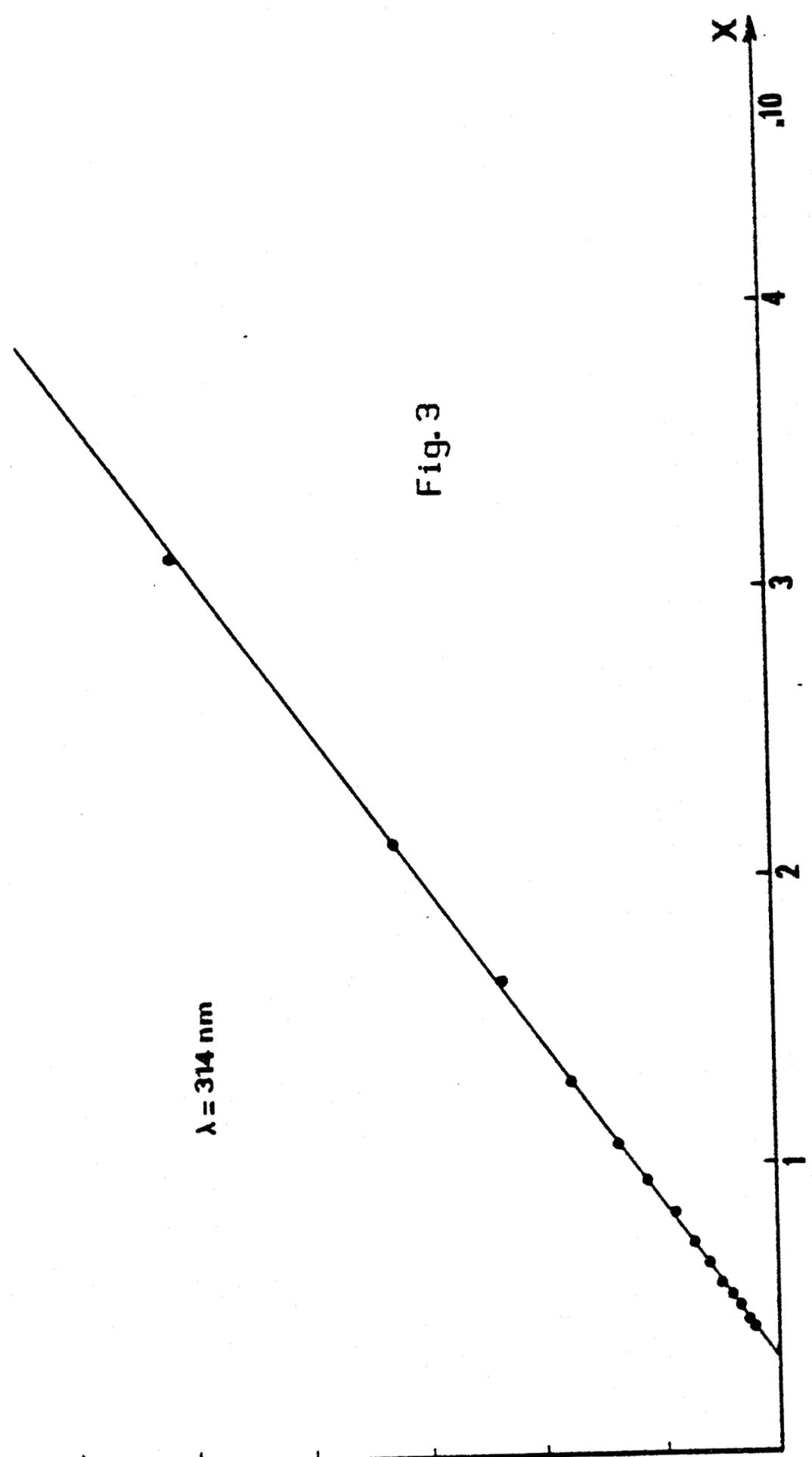
3

2

1

$\lambda = 314 \text{ nm}$

Fig. 3



c) calculs et résultats

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

$$\frac{1}{K} + \frac{\epsilon_{A^-}}{h_0 (\epsilon_{HA} - \epsilon)} - \frac{\epsilon}{h_0 (\epsilon_{HA} - \epsilon)} = 0$$

α) $\lambda = 253 \text{ nm}$

La méthode des moindres carrés appliquée aux solutions non tamponnées qui fournit l'équation linéaire : $Y = 57897 + 2347 X$ permet d'en tirer : $K_a = 1,73 \cdot 10^{-5}$ soit $pK_a = 4,763$.

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

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

β) $\lambda = 314 \text{ nm}$

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

La droite des moindres carrés d'équation :

$$Y = 57737 + 17786 X \text{ permet de tirer (fig. 3)}$$

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

$$\epsilon_{A^-} = 17786$$

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

2) DOMAINE VISIBLE

a) partie expérimentale et rappel théorique

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

Nous avons tracé la densité optique en fonction du pH pour une série de solutions d'acide D.M.V.A. à concentration constante $5 \cdot 10^{-3}$ M mais à pH différents dans des cuves de 4 cm d'épaisseur. (fig. 4)

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

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

$$\text{La densité optique a pour valeur : } D_I = \frac{D_{HA} + D_{A^-}}{2}$$

$$\text{et le pK : } pK_a = pH - \log \gamma_{\pm}$$

La densité optique est mesurée à $\lambda = 540$ nm, valeur du maximum d'absorption. (fig. 5)

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

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

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

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

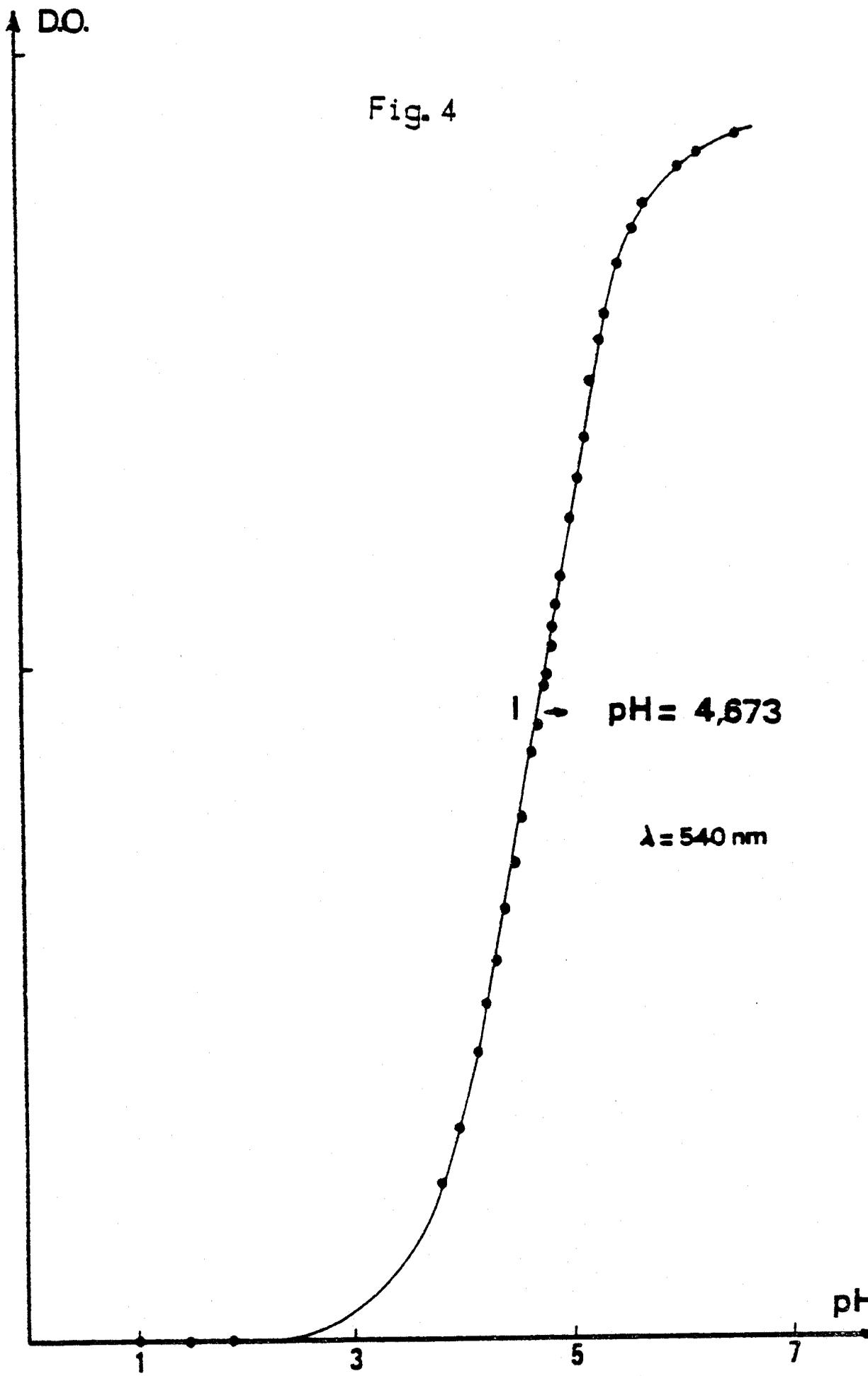
$$\frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = \frac{\epsilon - \epsilon_{A^-}}{\epsilon_{HA} - \epsilon}$$

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

b) résultats

L'équation de la droite des moindres carrés (fig. 6)
 $Y = 59257 + 57,43 X$ fournit $K_a = 1,63 \cdot 10^{-5}$ soit $pK_a = 4,773$.

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



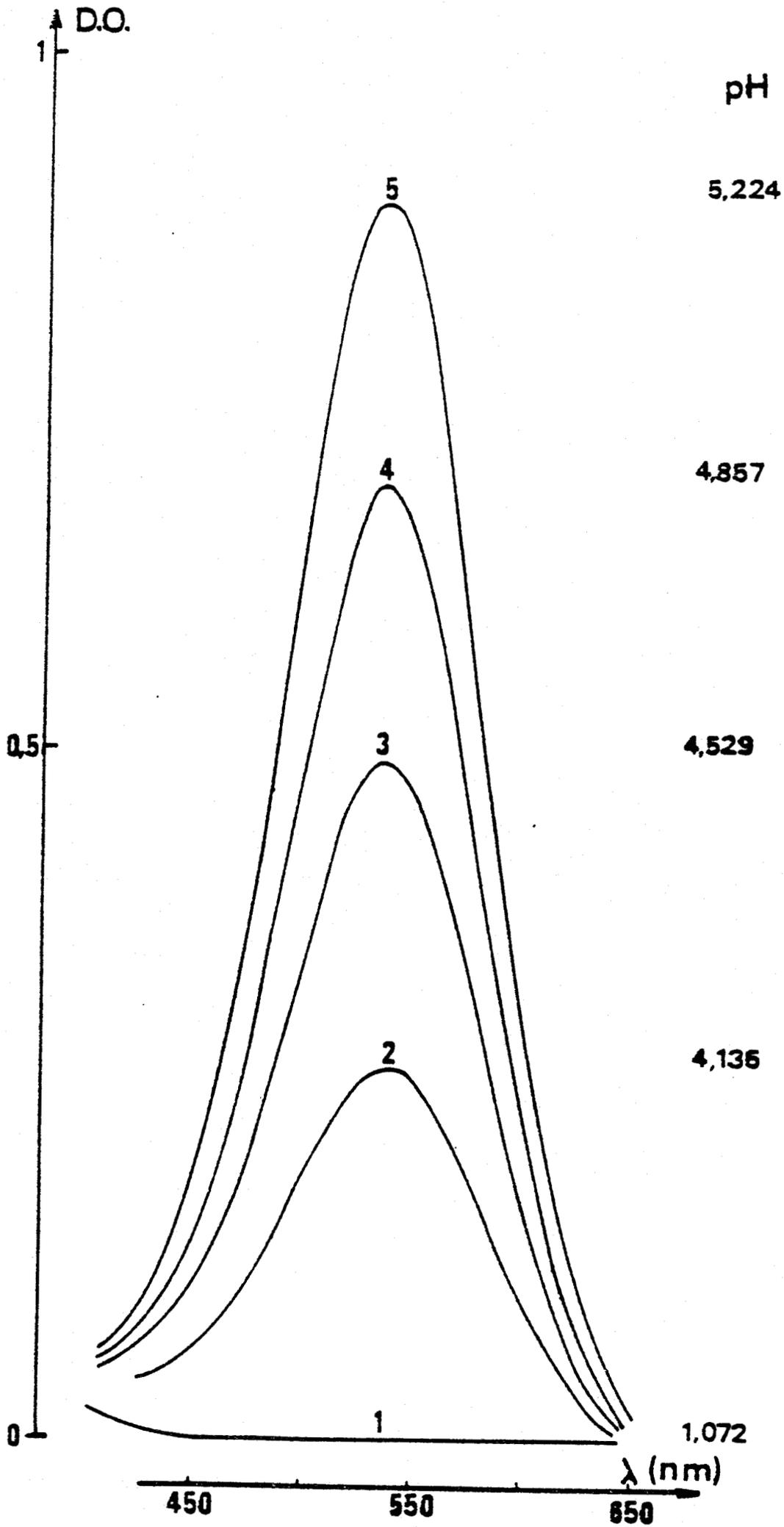


Fig. 5

$\times 10^4$ Y

Fig. 6

12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

$\lambda = 540$

1

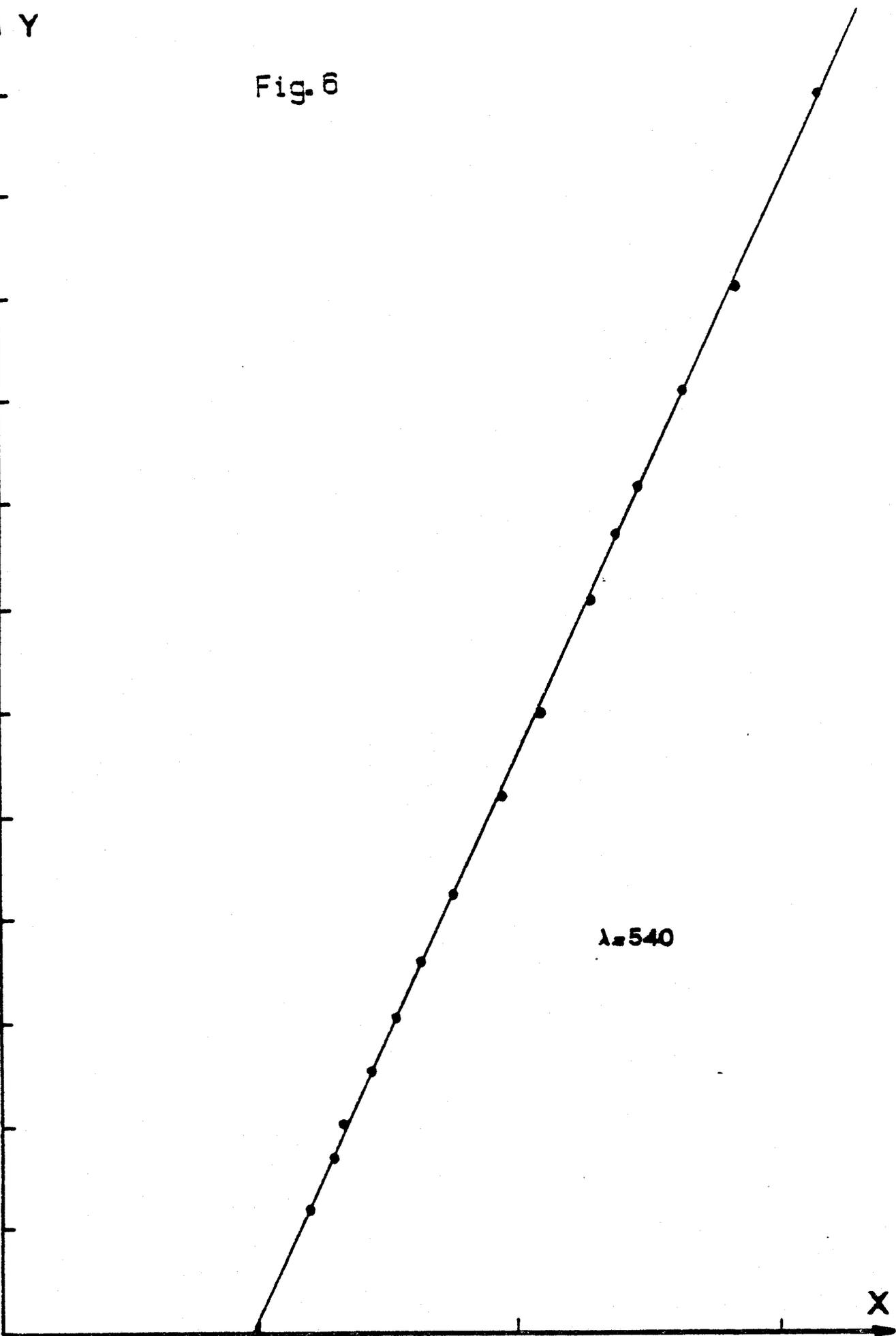
2

3

$\times 10^3$

X

BUS
LILLE



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

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

la moyenne de 15 mesures fournit $pK_a = 4,77_3$.

Le point d'inflexion de la courbe de la densité optique en fonction du pH fournit : $pK_a = pH - \log \gamma_{\pm}$ (fig. 4)

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

TAYLOR (7) trouve la valeur 4,70 à $t = 23^\circ\text{C}$ mais ne précise pas la force ionique utilisée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HAMMETT, DEGRUP, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2721
- (2) HAMMETT, PAUL, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 827
- (3) HAMMETT, *Chem. Rev.*, 1935, 16, 67
- (4) FLEXSER, HAMMETT, DINGWALL, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2103
- (5) DAVIES C.W., *J. of Chem. Soc.*, 1938, 2093
- (6) DAVIES C.W., *Ion Association*, Butterworths, London (1962), p. 41
- (7) TAYLOR, M., ROBINSON, R., *Talanta* (1961), 8, 518

METHODE PROTOMETRIQUE

SIGNIFICATION DES SYMBOLES UTILISES

C	:	concentration molaire
{HA}	:	concentration de l'espèce HA
{HA} [*]	:	activité de l'espèce HA
I	:	force ionique
K _C , K _T	:	constante d'acidité exprimée respectivement en concentration et activité
K _M	:	constante d'acidité mixte
\bar{n}	:	fonction de formation de Bjerrum
v	:	volume de l'ajout (ml)
v ₀	:	volume initial de la solution (ml)
Y _±	:	coefficient d'activité moyen

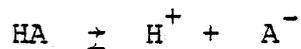
DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITE

PAR PHMETRIE

1) THEORIE

Elle sera appliquée à un monoacide faible tel l'acide diméthylviolurique et est transposable facilement à un diacide (l'acide monométhylviolurique) à un triacide (l'acide violurique) dont les acidités sont bien séparées.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les coefficients d'activité moyen sont indiqués dans l'ouvrage de M. T. BECK (1).

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

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

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

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

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

Ceci peut se traduire autrement en utilisant la fonction de formation de BJERRUM décrite par J.C. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI (2) donnant le nombre moyen de ligand A^- complexé sous forme HA :

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

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

d'où la relation :

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

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

Dans ce cas, nous imposons une force ionique I à la solution envisagée par l'adjonction d'un sel de fond (nitrate) et nous constatons qu'il existe une relation reproductible entre $-\log (\{H^+\} - \{OH^-\})$ et le pH.

Pour ce faire, après l'étalonnage du pHmètre à 25°C à l'aide des deux tampons borax à 3,80 g/l (pH = 9,181) et phtalate

de potassium à 10,124 g/l (pH = 4,008), la solution de nitrate de sodium de force ionique I est acidifiée par de l'acide nitrique de même force ionique I ajustée par du nitrate et la relation de neutralité électrique permet de relier $\{H^+\} - \{OH^-\}$ à la concentration en HNO_3 versé à tout instant.

Ainsi peut-on établir la correspondance entre $-\log (\{H^+\} - \{OH^-\})$ et le pH.

Avec l'ère des microordinateurs facilitant le titrage en l'automatisant, la méthode d'IVASKA (3), (4) constitue une méthode de choix pour la détermination rapide de la constante d'acidité et du volume équivalent lors de la neutralisation par la soude des composés acides faibles nitrosopyrimidiniques.

La neutralisation d'un volume V_o de monoacide HA de concentration C_o par un volume V de soude de concentration C impose un point équivalent V_{eq} tel que : $V_{eq} C = C_o V_o$.

A tout instant, la concentration en HA total est avec le facteur de dilution :

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

$$V_{eq} = \frac{C_o V_o}{C} = \frac{(V_o + V)}{C} (\{HA\} + \{A^-\})$$

La définition de la constante mixte d'acidité K_M :

$$\{HA\} = \{H^+\}^* \{A^-\} (K_M)^{-1}$$

entraîne : $V_{eq} = \left(\frac{V_o + V}{C} \right) \{A^-\} + \left(\frac{V_o + V}{C} \right) \{H^+\}^* \{A^-\} (K_M)^{-1}$

Ainsi, en posant :

$$Y = \left(\frac{V_o + V}{C} \right) \{A^-\} \quad \text{et} \quad X = Y \{H^+\}^*$$

Nous obtenons l'équation d'une droite :

$$y = -(K_M)^{-1} X + V_{eq}$$

Une régression linéaire permet ainsi d'obtenir à partir de la pente de cette droite K_M , ainsi que V_{eq} comme ordonnée à l'origine.

2) RESULTATS

a) utilisation de la formule de ROBINSON

Pour une concentration en D.M.V.A. égale à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M à des températures et des forces ioniques variables imposées par l'addition de sels neutres différents, nous obtenons (fig. 1) :

Force ionique $\underbrace{\quad I \quad}_{\text{KNO}_3 \quad \text{KCl}}$		Température T	Nombre de Mesures	Valeur du pK		
				pK _T	pK _M	pK _C
-	0,1	25	40	4,804	4,702	4,599
0,1	-	25	32	4,806	4,703	4,601
-	0,05	25	31	4,814		
-	0,1	20	34	4,831		
-	0,1	21	21	4,814		
-	0,1	22	22	4,798		

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

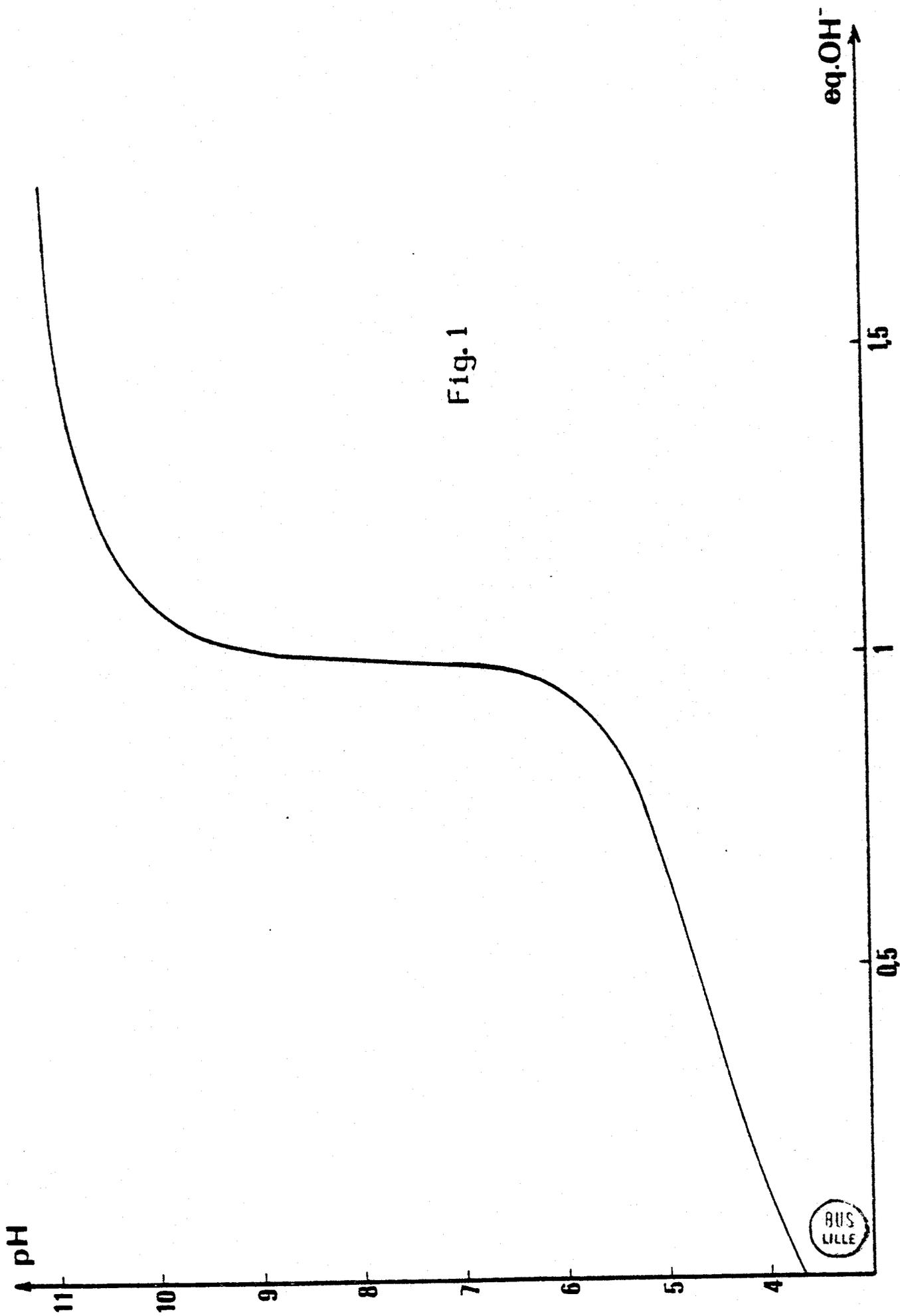


Fig. 1

b) étalonnage des électrodes

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

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

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

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

Nous avons vérifié cette loi empirique pour plusieurs ensembles de valeurs et parvenons à une erreur absolue inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ unités de pH.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

- I = 0,1 milieu NaNO₃ - HNO₃

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



- I = 0,5 milieu NaNO₃ - HNO₃

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



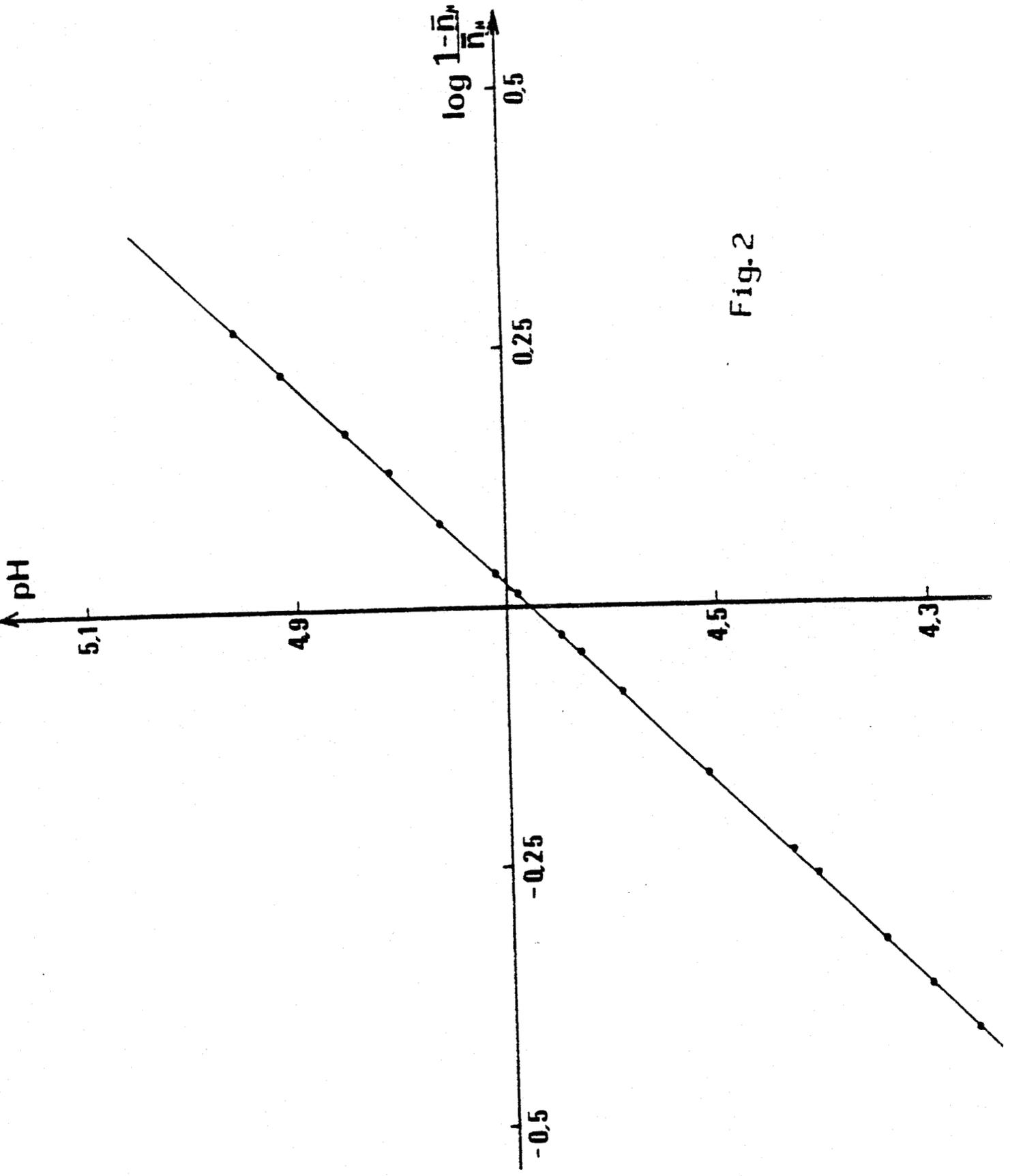


Fig. 2



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

A force ionique $I = 10^{-1}$ (NaNO_3) pour différentes concentrations de D.M.V.A., nous avons tracé pH en fonction de $\log \frac{1 - \bar{n}_H}{\bar{n}_H}$ et obtenu $pK_M = 4,680$ (fig. 2)

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

c) méthode d'Ivaska

Cette méthode a été appliquée à plusieurs nitrosopyrimidines en particulier à l'acide monoéthylviolurique pour ses deux constantes d'acidité.

En pratique, 10 courbes de neutralisation différentes ont été réalisées : des volumes variant de 10 à 50 ml d'acide monoéthylviolurique $4 \cdot 10^{-3}$ M/l ajustés à 100 ml ont été neutralisés par la soude 0,103 N, les solutions étant ajustées à une force ionique 0,5 (NaNO_3).

La méthode d'IVASKA fournit une série de droites toutes parallèles dont la pente est liée à la constante d'acidité trouvée dans ce cas $K_M = 3,5 \cdot 10^{-5}$ avec un écart type $\sigma = 2 \cdot 10^{-7}$.

Les différents résultats, en ce qui concerne la constante d'acidité mixte pour les 4 premiers termes de la série nitrosopyrimidinique substituée en 1,3 à une force ionique constante 0,5 (NaNO_3) à 25°C ont été consignés dans le tableau ci-dessous.

Acidités

	pK_1	pK_2	pK_3
V.A.	4,23 ₄	9,6 ₂	13,1 I = 1 M spectro
M.M.V.A.	4,38 ₄	10,0 ₁	-
M.E.V.A.	4,45 ₆	10,0 ₀	-
D.M.V.A.	4,57 ₂	-	-
Thio V.A.	3,79 ₂	8,7 ₅	13,3 I = 1 M Spectro

Entre les différents acides violuriques, nous constatons :

- la substitution d'un hydrogène par un groupement méthyl entraîne une variation Δp_k de l'ordre de 0,15, les acides devenant plus faibles
- la substitution de - CH₃ en position par un groupe donne un écart p_k de 0,07
- par contre, la substitution de l'oxygène en position 2 par du soufre apporte une augmentation relativement importante de l'acidité par rapport à l'acide violurique ($\Delta p_k = 0,5$).

Par ailleurs, la stabilité de ces acides est fonction de la substitution.

Ainsi, l'acide diméthyl-1,3 violurique est moins stable que l'acide monométhyl en méthyl violurique, eux mêmes moins stables que l'acide violurique ou thioviolurique dès en fonction au pH.

Il apparaît que plus l'acide a de H⁺ libérables plus il est stable. En tout état de cause, vers 7 à 10, nous constatons une évolution du pH due à la dégradation du cycle pyrimidine. L'ordre de stabilité peut s'écrire :

T.V.A. \approx V.A. > M.M.V.A. - M.E.V.A. > D.M.V.A.

PREPARATION ET ETUDE DES SELS ALCALINS
DE L'ACIDE DIMETHYL-1,3 VIOLURIQUE

I) PREPARATION

1) Sels de sodium

a) dans l'eau

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

b) dans l'éthanol absolu

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

2) Sel de potassium

- dans l'éthanol absolu

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

3) Sel d'ammonium

- dans l'éthanol absolu

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

II) ETUDE SUCCINCTE DE SELS

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

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

Les sels préparés dans l'éthanol présentent un décalage des maximums vis à vis de ceux obtenus en solutions aqueuses. (fig.1à5)

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

Les clichés R.X. sont réalisés sur un appareil SIEMENS Kristalloflex IV avec une chambre NONIUS, équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation $\text{K}\alpha_1$ du cuivre 1,5405 Å.

1) Sels de sodium

a) sel préparé dans l'eau

Un cliché de DEBYE SCHERRER est effectué.

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

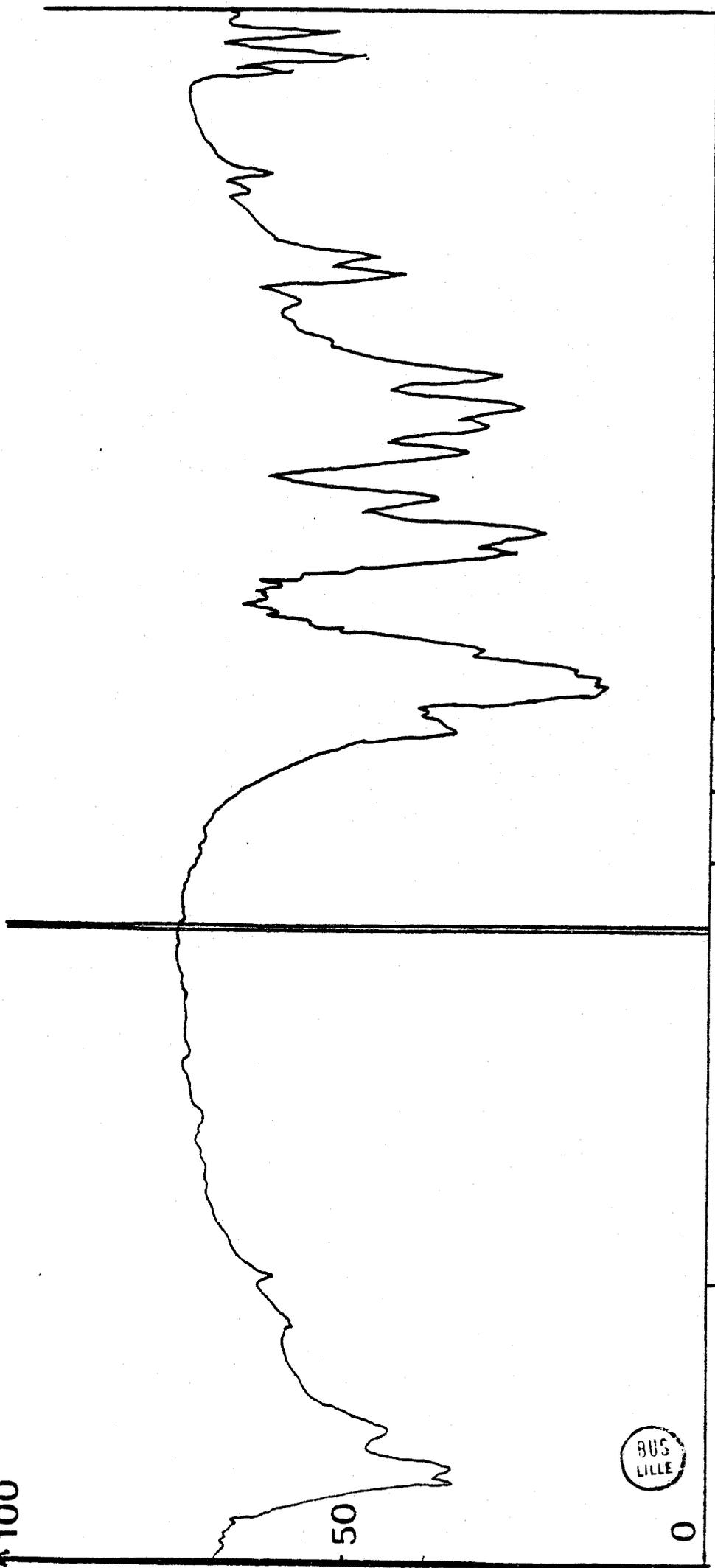
$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

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

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

Na DMV 1H₂O

% T
↑ 100



cm⁻¹ 3000 2000 1000

Fig. 1

%T NaDMV 3H₂O

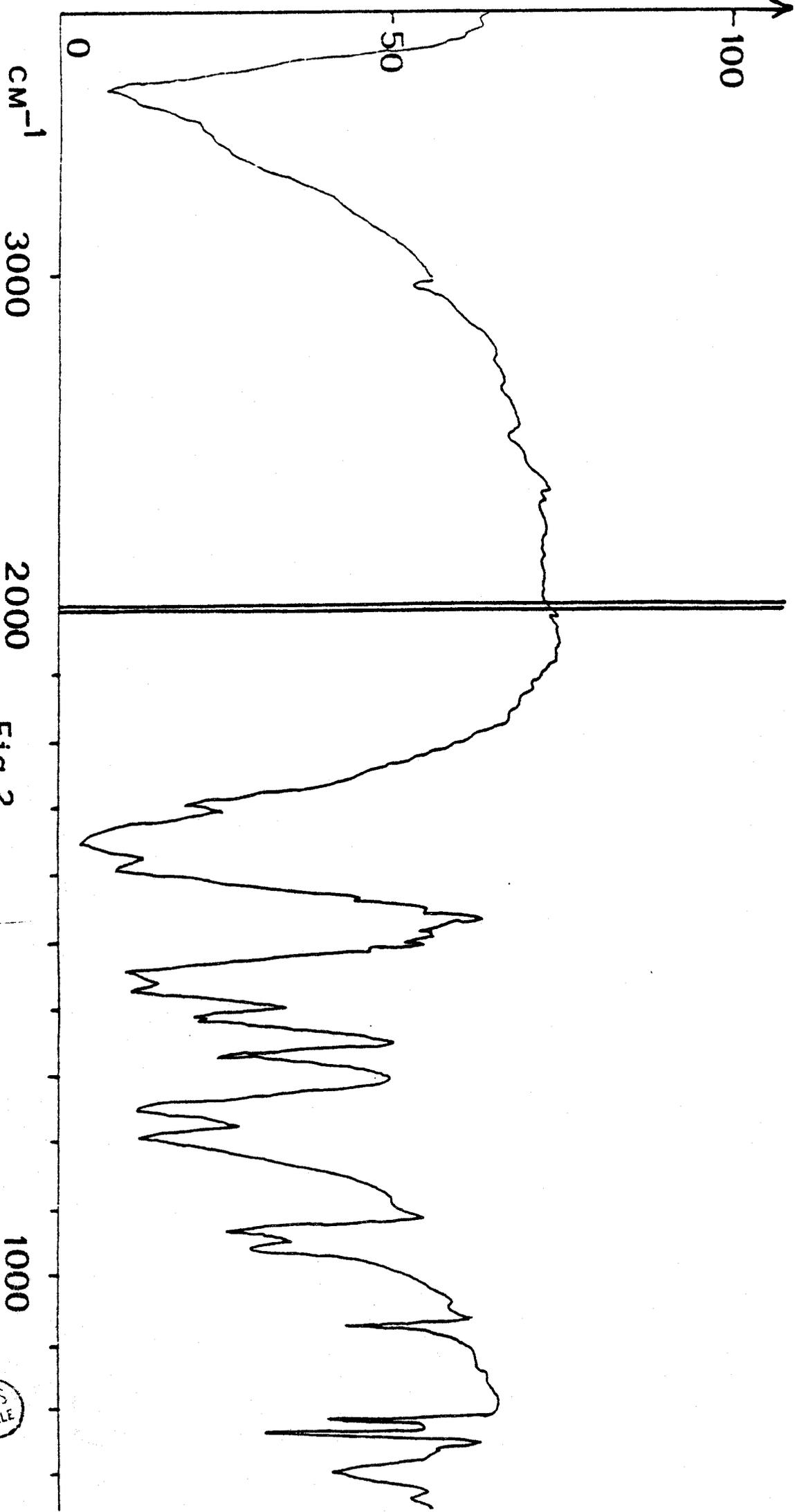


Fig. 2



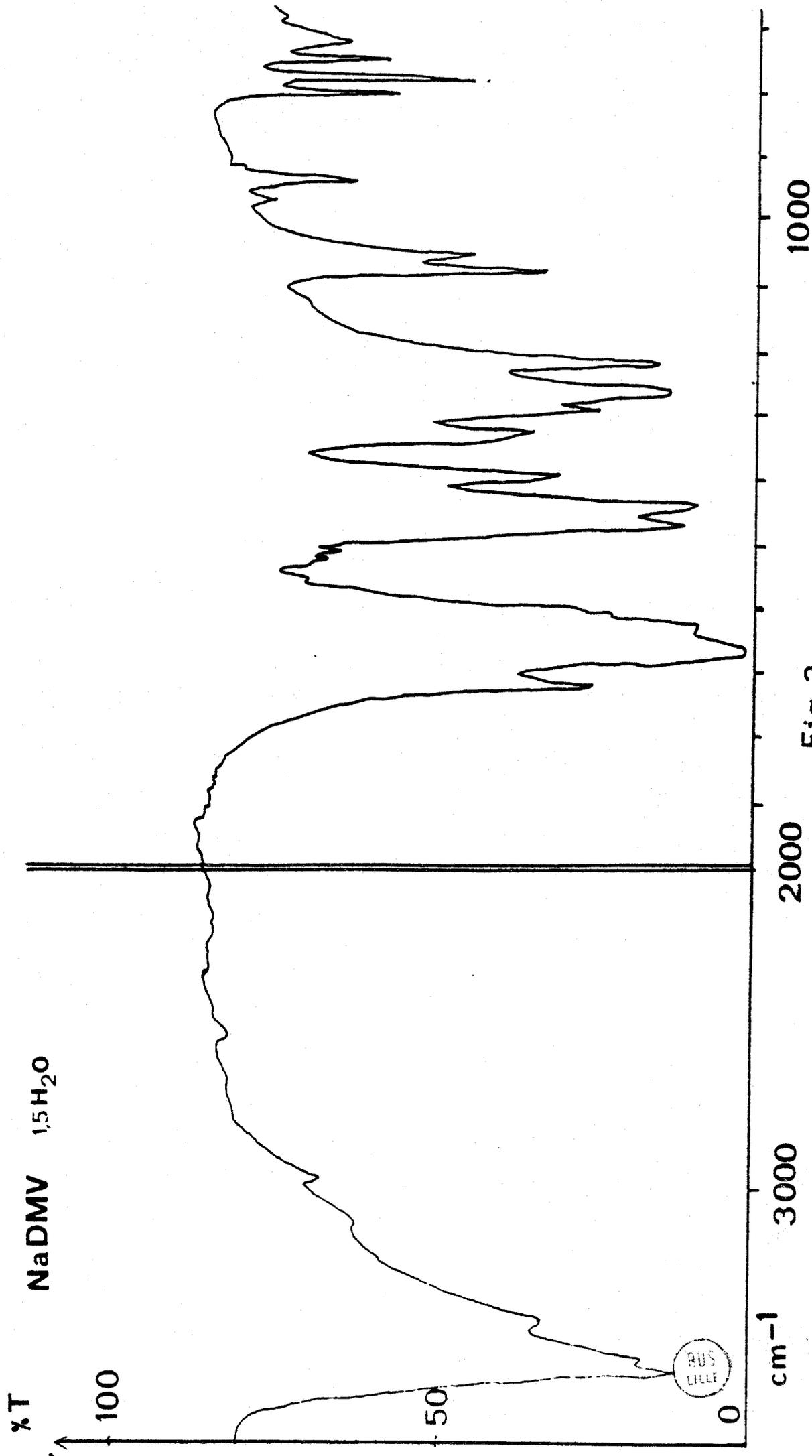


Fig. 3

KDMV 1.5H₂O

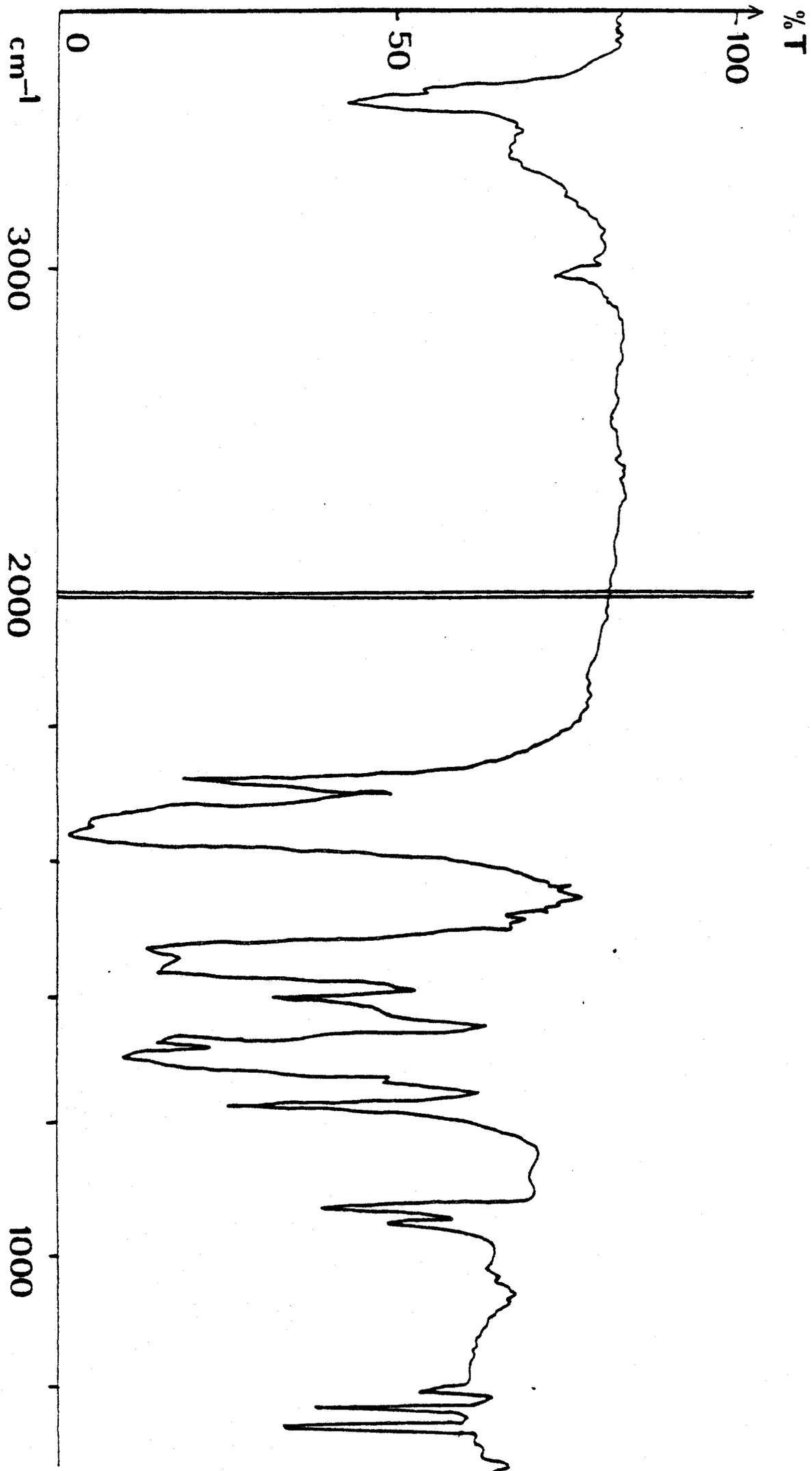
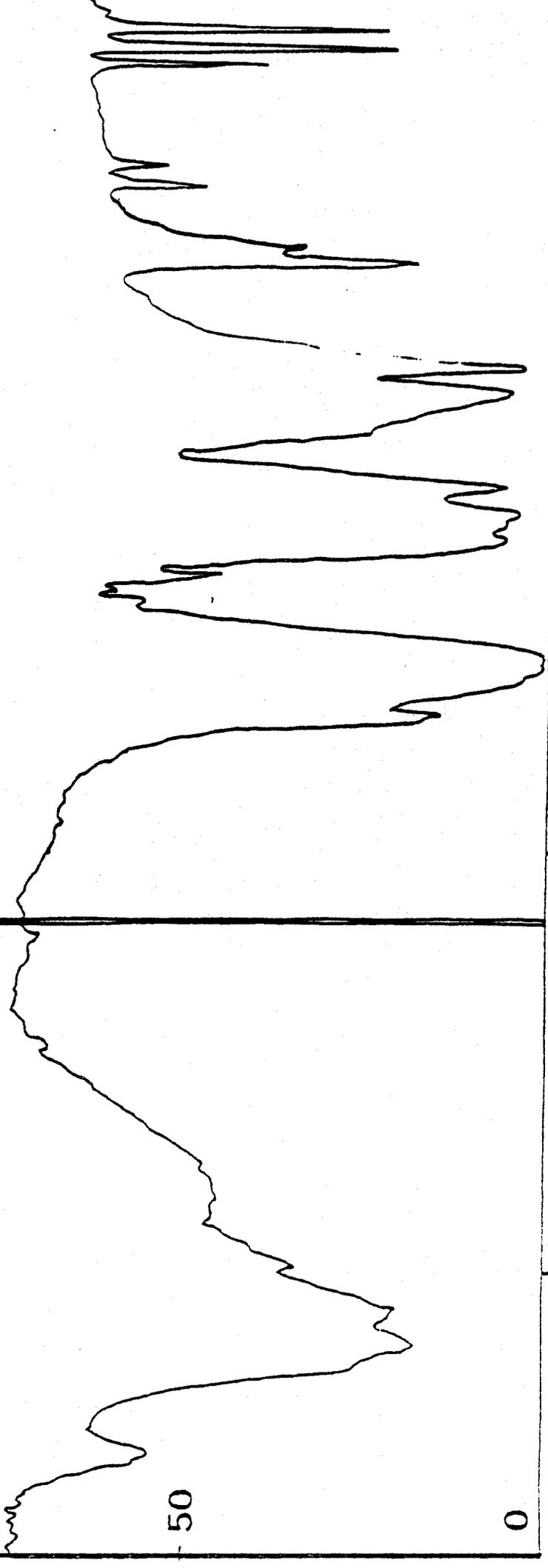


Fig. 4

BUS
LILLE

NH₄DMV 1H₂O

%T
↑ 100



cm⁻¹

1000

2000

3000

Fig. 5



Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Na D.M.V.A., 1 H₂O

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

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

D. M. V. A.

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

L'analyse thermogravimétrique du sel Na D.M.V.A., 3 H₂O préparé dans l'eau présente deux pertes de poids :

- la première qui débute vers 70°C pour finir à 115°C correspond au départ de deux molécules d'eau.
- la seconde se situe entre 125 et 290°C et correspond globalement à une molécule d'eau

Cette deuxième étape peut se scinder en deux :

- . de 125 à 155°C, perte d'1/2 molécule d'eau
- . de 250 à 290°C, perte de l'autre 1/2 molécule d'eau restante suivie d'une brusque perte de poids vers 295-300°C qui devient plus régulière à partir de 305°C. Vers 1000°C, nous aboutissons au composé Na₂O (fig. 6).

b) sel préparé dans l'alcool absolu

L'analyse thermogravimétrique du sel Na D.M.V.A., 1,5 H₂O montre une première perte de poids de 80 à 100°C correspondante à 1/2 molécule d'eau, puis de 115 à 150°C, une seconde perte de poids et de 220 à 250°C, une troisième. Vers 250°C, nous parvenons au composé anhydre. Ce composé se réhydrate à l'air ambiant en prenant une molécule d'eau. Nous constatons ensuite une brusque perte de poids pour parvenir vers 1000°C au composé Na₂O (fig. 7).

2) Sel de potassium

Pour celui-ci, nous relevons deux pertes de poids assez nettes, la première de 130 à 155°C, la seconde de 185 à 240°C correspondant au départ respectif de 0,5 et 1 molécule d'eau. Le sel anhydre est stable jusque 270°C et après une lente et régulière perte de poids, nous parvenons à partir de 920°C au composé K₂O (fig. 8).

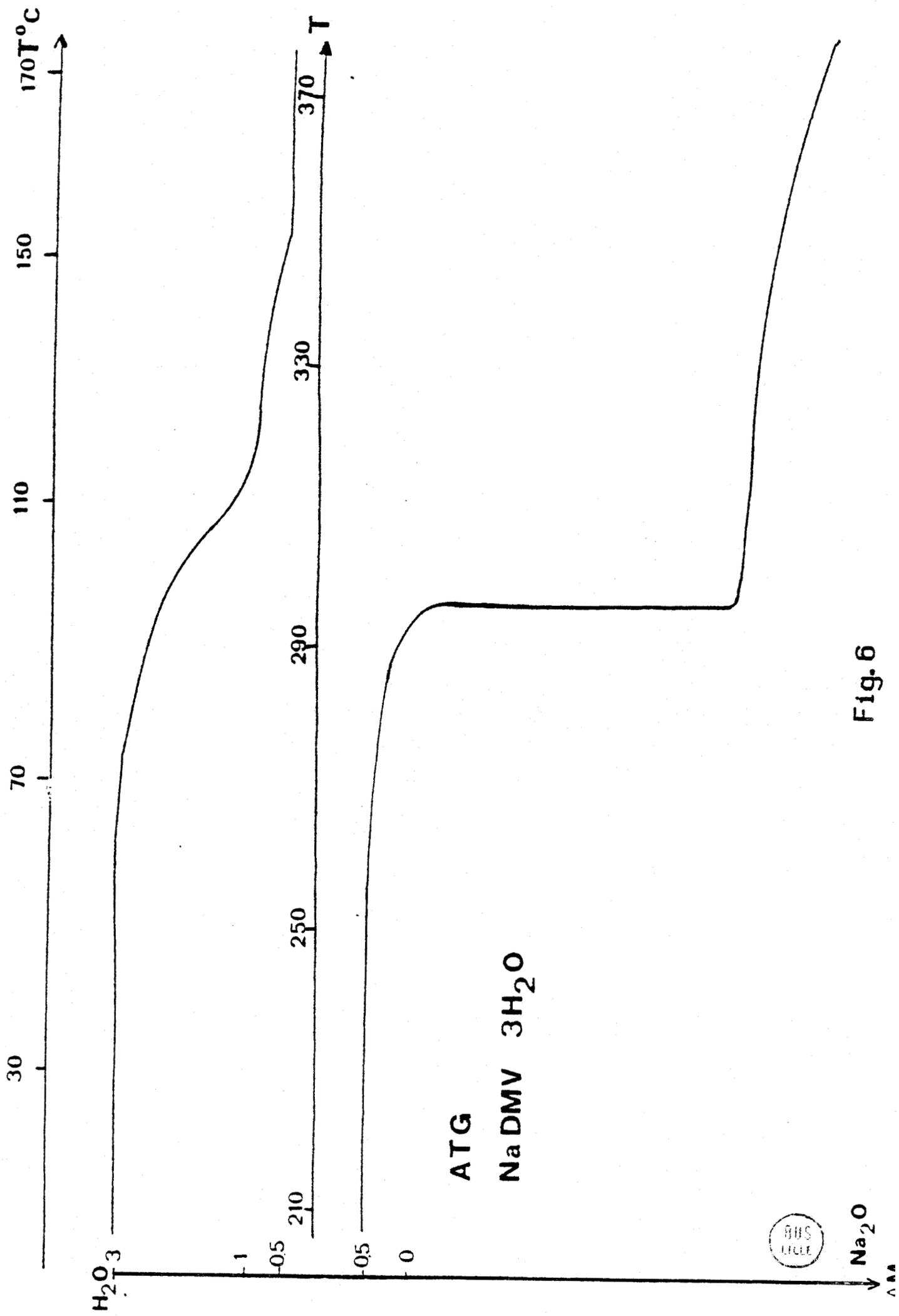


Fig. 6

ATG
Na DMV 1,5 H₂O

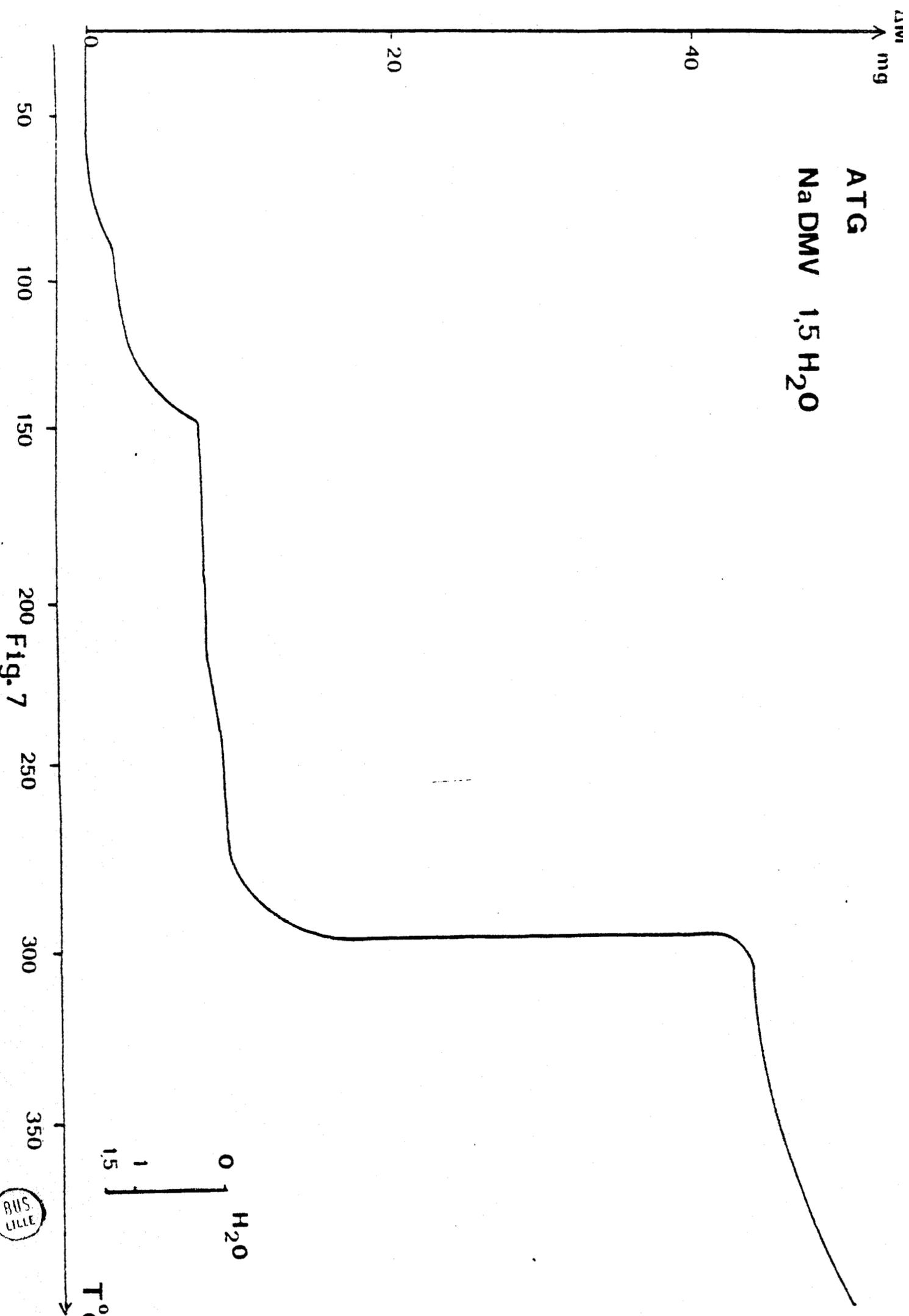


Fig. 7



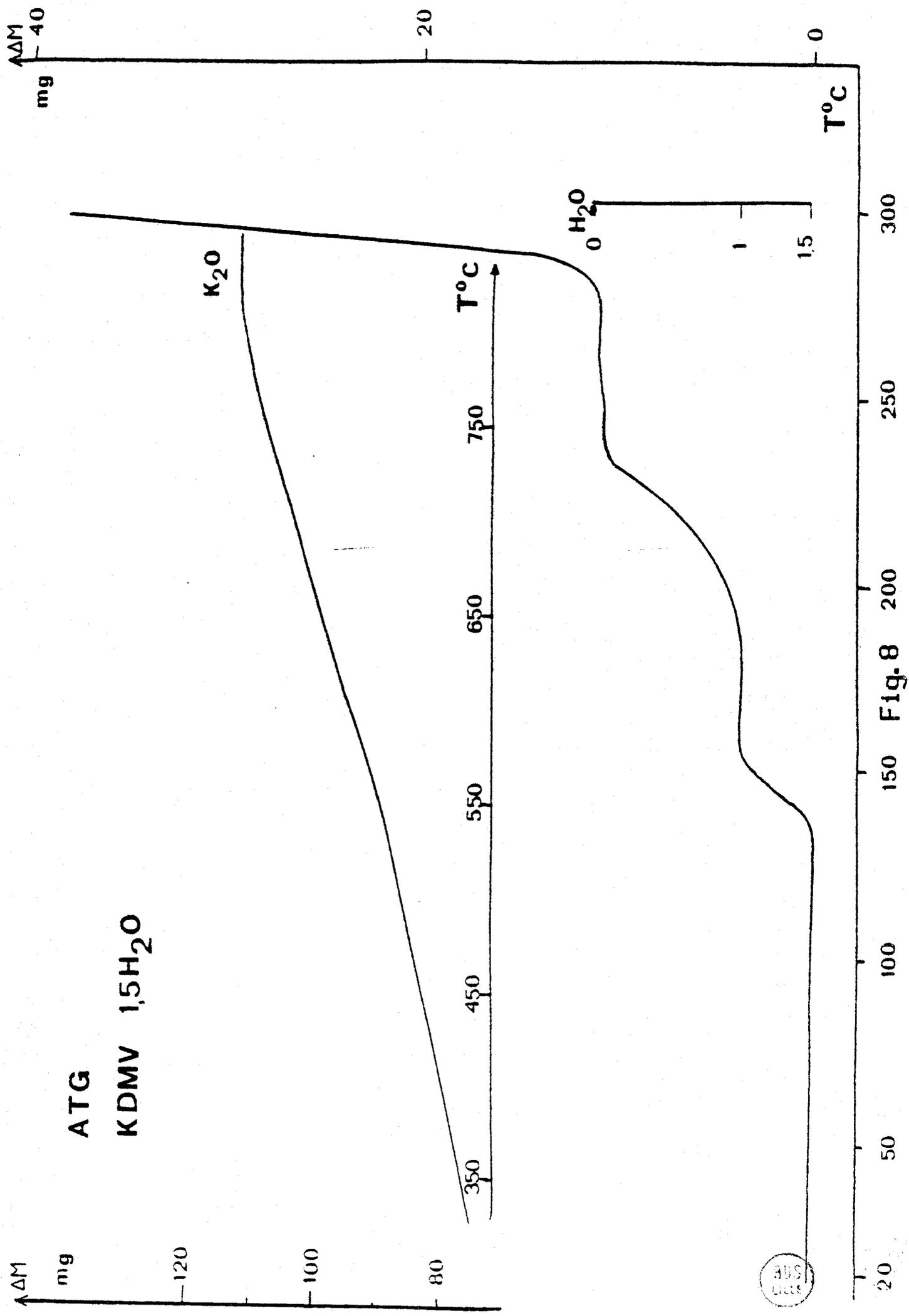


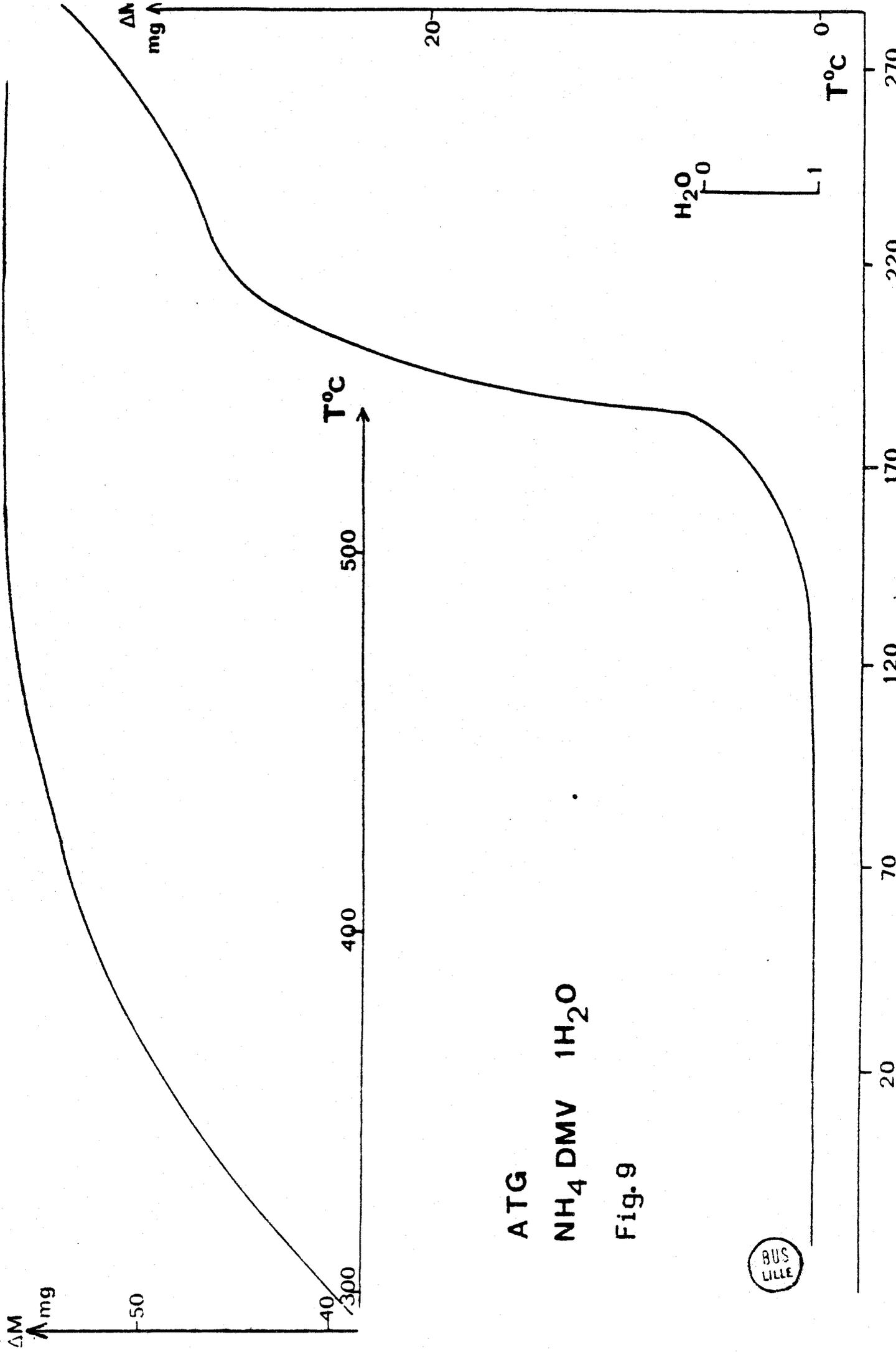
Fig. 8



3) Sel d'ammonium

L'analyse thermogravimétrique de NH_4 D.M.V.A., $1 \text{ H}_2\text{O}$ indique une perte de poids correspondant au départ d'une mole d'eau à partir de 120°C et est directement suivie par la décomposition du produit vers 190°C . A partir de 520°C avec le programme de chauffe $120^\circ\text{C}/\text{heure}$, il ne reste plus rien dans le creuset.

Les différents sels examinés ont été passés sur résine AMBERLITE IR 120 (H) et l'acide correspondant dosé avec la soude pour déterminer leurs masses molaires qui correspondent aux résultats de l'analyse thermogravimétrique (fig. 9).



BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.T. BECK, *chemistry of complex equilibria*, Van Nostrand, 1970, p. 28
- (2) F.J.C. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI, *the determination of stability constants*, 1961, Mc Graw Hill.
- (3) A. IVASKA, *Anal. Letters*, 1973, 6, 961
- (4) A. IVASKA, *Talanta*, 1974, 21, 377

COMPLEXES MONONUCLEAIRES SIMPLES

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

Signification des symboles utilisés :

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

$$\beta_j^H = \frac{[H_j A]}{[H^+]^j [A^-]^j}$$

a : concentration du ligand libre $[A^-]$

h : activité de l'ion H^+ ; $h = [H^+]$

A : concentration totale en ligand sous toutes ses formes.

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

Z_I : valence de l'espèce I

I : caractérise la concentration de toute espèce qui ne contient ni A, ni M
soit H, OH, Na, NO₃,....

β_n : constante globale de stabilité des complexes

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

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

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

Aussi, nous nous efforçons d'étudier théoriquement le problème de complexation d'un cation M^{2+} avec un polyacide, où A est considéré comme l'ion "carboxylate" et espèce complexante pour former les complexes MA , MA_2 , ... MA_n , de constantes respectives β_1 , β_2 , ... β_n .

La conservation de masse

en métal :
$$M = \sum_0^N \{MA_n\}$$

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

et la neutralité électrique de la solution :

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

permettent de déterminer les constantes de stabilité :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

pour les 2 complexes envisagés MA, MA_2 , ce qui peut se mettre sous une autre forme directement applicable pour l'obtention de β_1 et β_2 :

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

Cette méthode sera appliquée à la complexation des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} avec les acides violuriques substitués ou non sous conditions de donner des complexes MA et MA_2 .

Pour l'ion ferreux Fe^{2+} , la méthode est identique dans la mesure où la seule formation de MA_3 est prouvée.

Nous avons exposé particulièrement le cas de l'acide diméthyl-1,3 violurique, compte tenu de sa monoacidité, mais les autres acides se comportent de la même manière. Nous avons surtout tenu compte de la stabilité de ces acides.

I - COMPLEXES DE L'ION CUIVRIQUE

ET DE L'ACIDE DIMETHYL-1,3 VIOLURIQUE

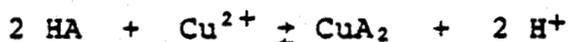
Les constantes de complexation du cuivre avec le D.M.V.A. n'ont jamais été déterminées. Aussi avons-nous cherché à mettre en évidence le plus simplement possible par conductimétrie et par pHmétrie les complexes formés.

1) Mise en évidence par pHmétrie

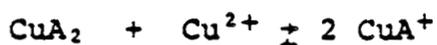
Addition d'une solution cuivrique à une solution de D.M.V.A.

Nous avons ajouté à une solution de D.M.V.A. $9 \cdot 10^{-4}$ M, une solution de nitrate de cuivre $2,12 \cdot 10^{-2}$ M et suivi la variation du pH tout au long de l'addition (figure 1).

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



puis avec excès de cuivre au complexe CuA^+ :



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

2) Mise en évidence par conductimétrie

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

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



pH

4

38

36

34

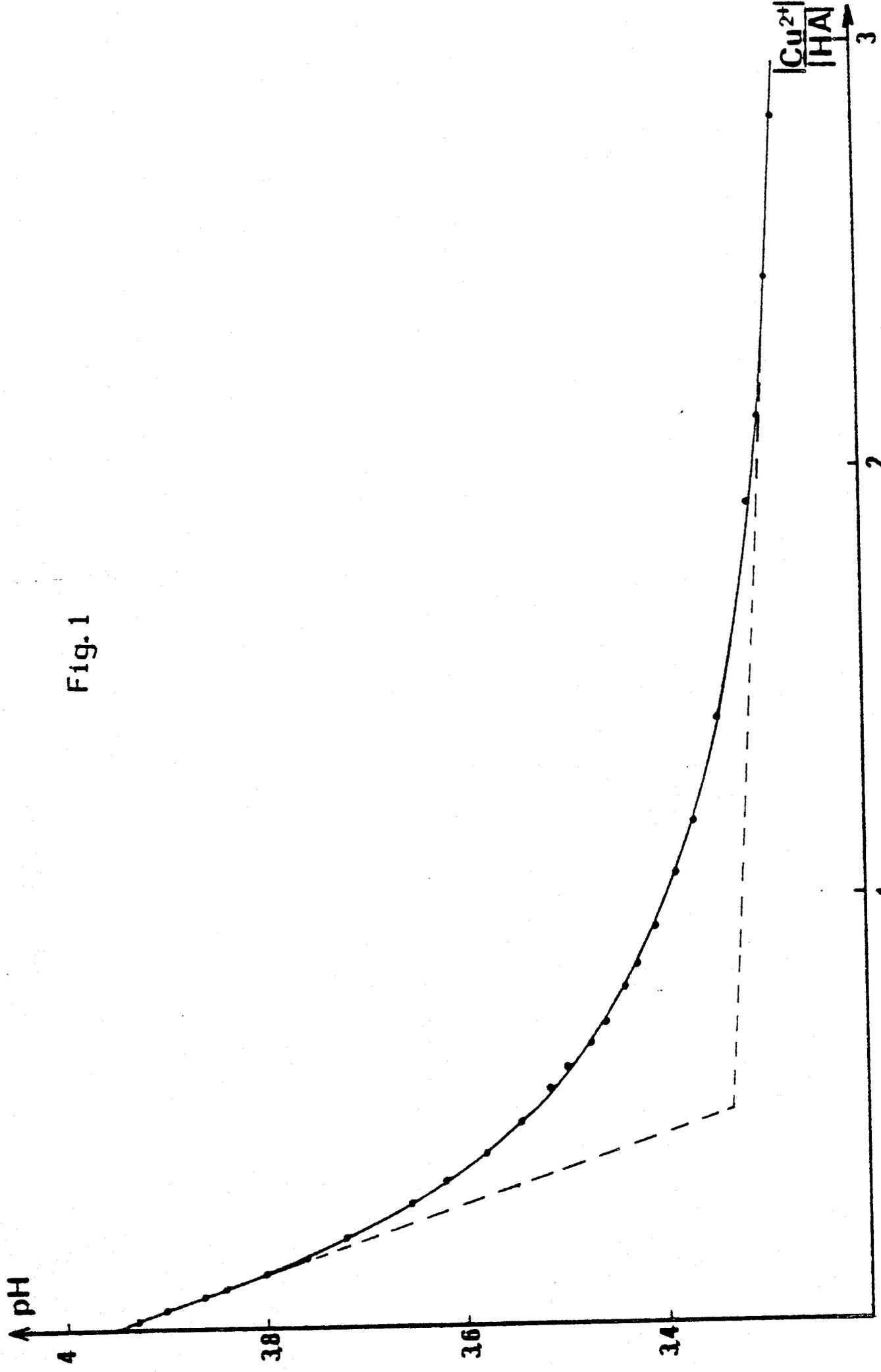
Fig. 1

$\frac{[Cu^{2+}]}{[HA]}$

3

2

1



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

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

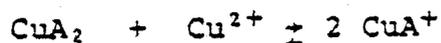
La conductance croît rapidement jusqu'à des proportions de réactif égales à 0,5.

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



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

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

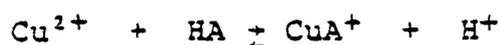


puis la conductance croît plus lentement encore, ce qui correspond à l'excès d'ions cuivriques versés.

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

En ajoutant du D.M.V.A. : 10^{-2} M à une solution de nitrate de cuivre : $4,2 \cdot 10^{-2}$ M, une coloration jaune clair apparaît. La courbe du rapport de conductance en fonction du rapport HA/Cu^{2+} présente deux cassures un peu moins nettes que celles obtenues lors de l'addition inverse (figure 3).

Elles correspondent aux équilibres :



puis à l'excès de HA.

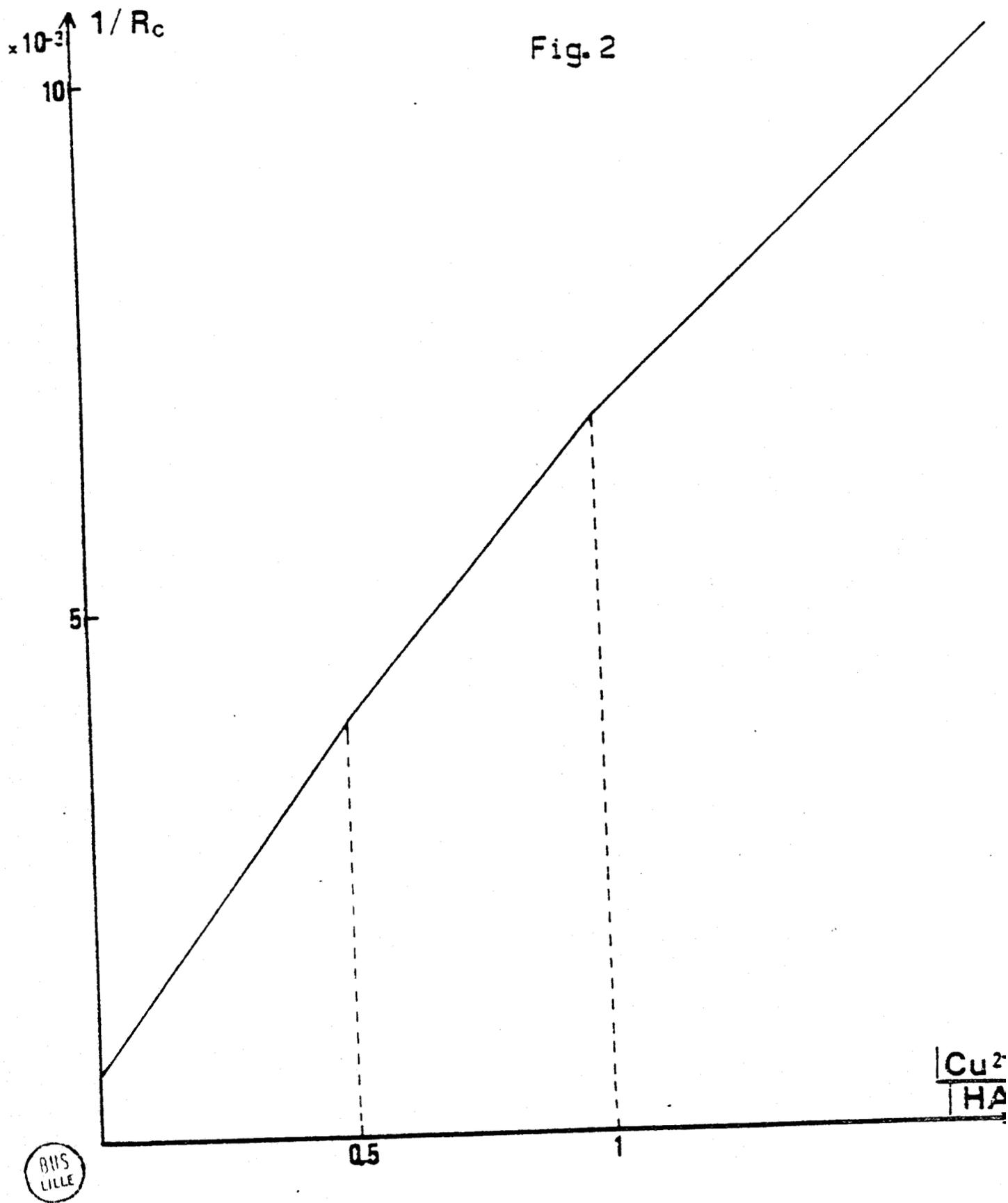
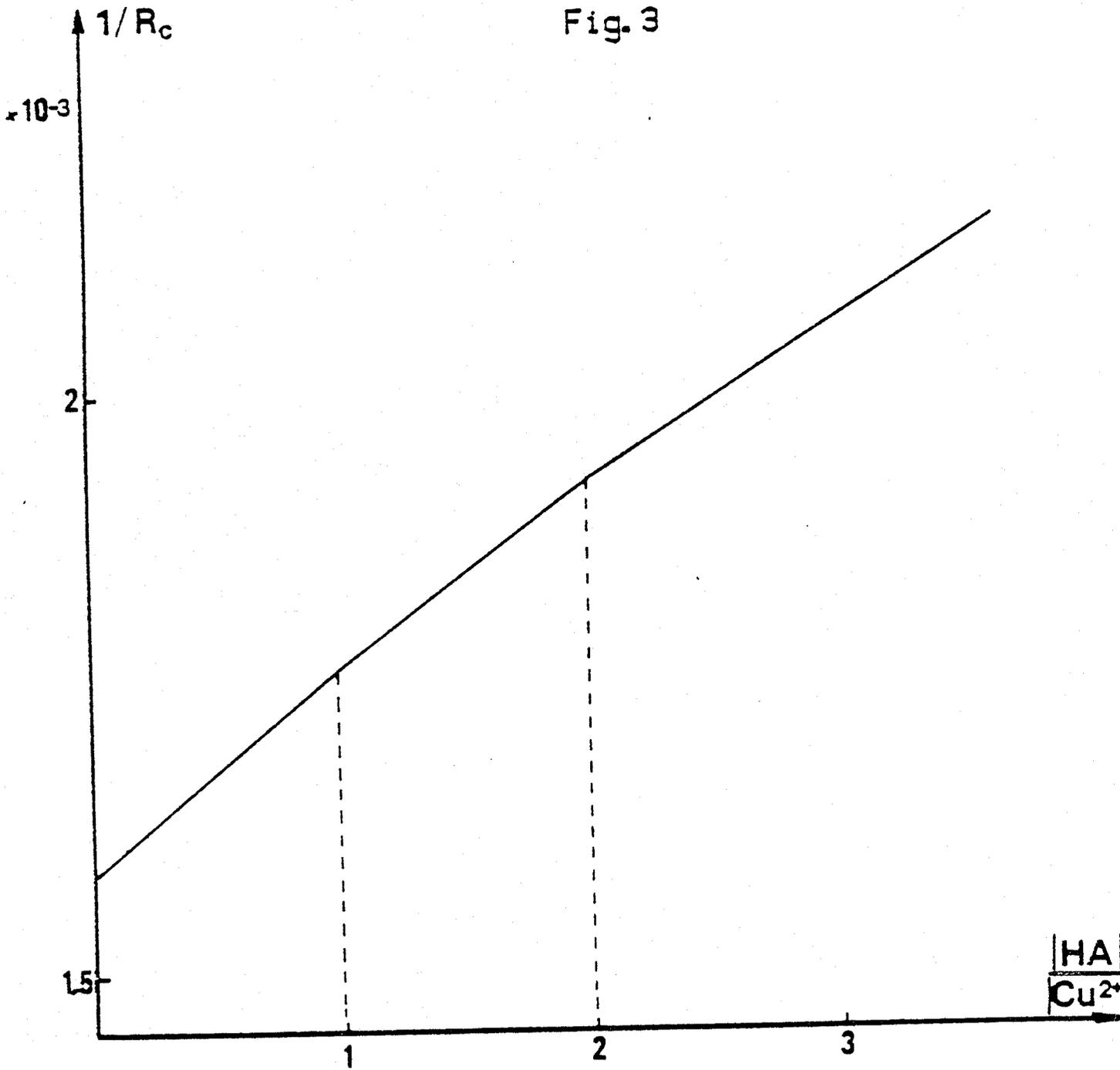
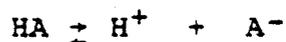


Fig. 3



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



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

3) Détermination des constantes de complexation

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

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

La figure 4 représente la fonction :

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

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

Nous trouvons ainsi à force ionique 0,5 :

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

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

d'où

$$K_2 = \frac{\{\text{CuA}_2\}}{\{\text{CuA}^+\}\{\text{A}^-\}} = 1,82 \cdot 10^3$$

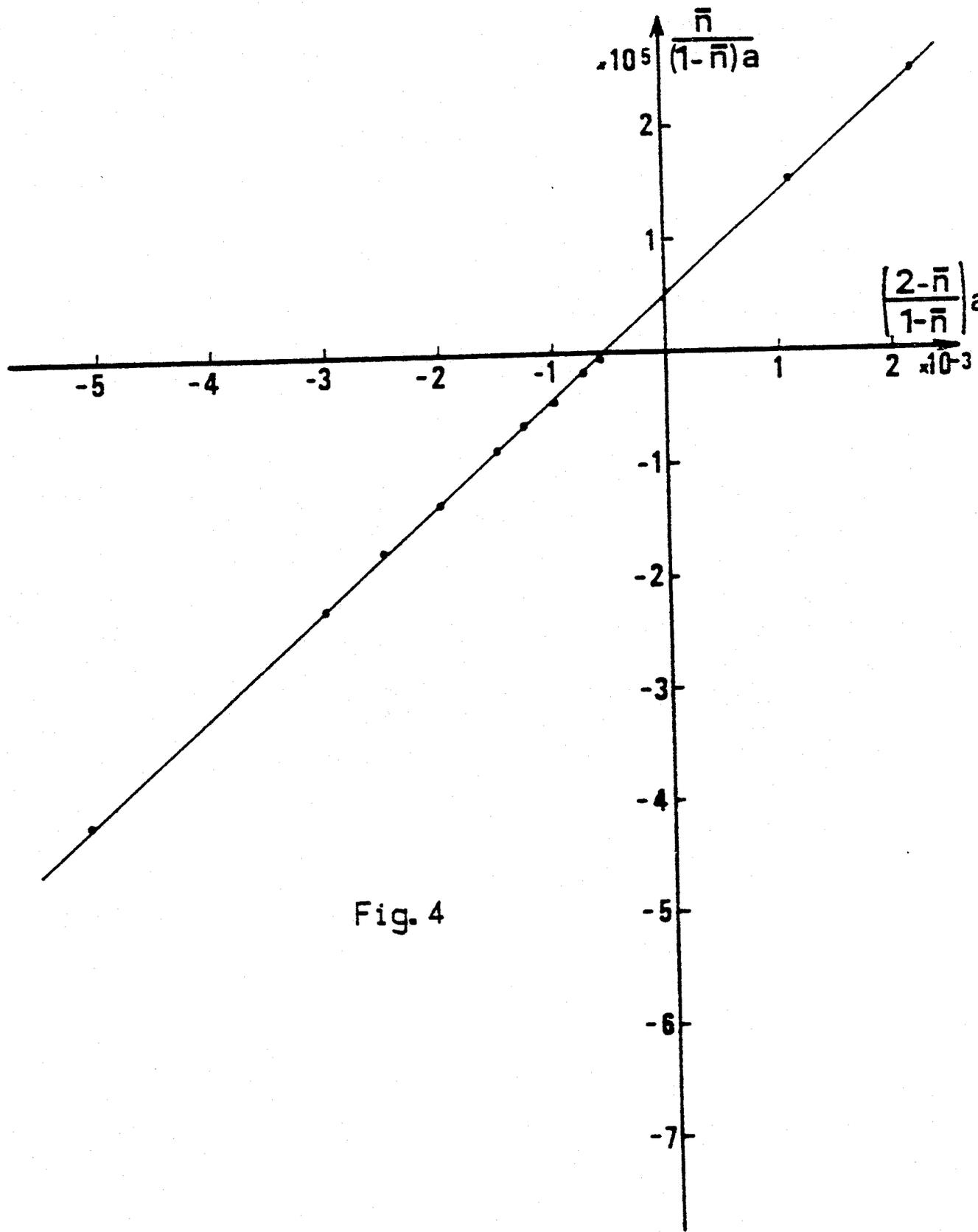


Fig. 4

Le complexe CuA_2 est moins stable que le complexe CuA^+ , la preuve en est fournie à la figure 5 qui représente la distribution des degrés de formation α_c des différents complexes en fonction de $\log a$

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

Nous avons représenté dans la figure 6 l'abaque permettant de connaître directement la concentration en ligand libre et la fonction de formation de BJERRUM \bar{n} suivant le pH, connaissant les concentrations totales initialement en métal et ligand sous toutes leurs formes. Elle a été tracée pour 3 pH différents 1, 2, 3, assez acides pour permettre de se rendre compte de la formation du complexe même en milieu très acide, complexes détectables par la teinte jaune de la solution qui persiste en milieu très acide.

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

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

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

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

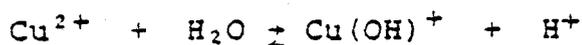
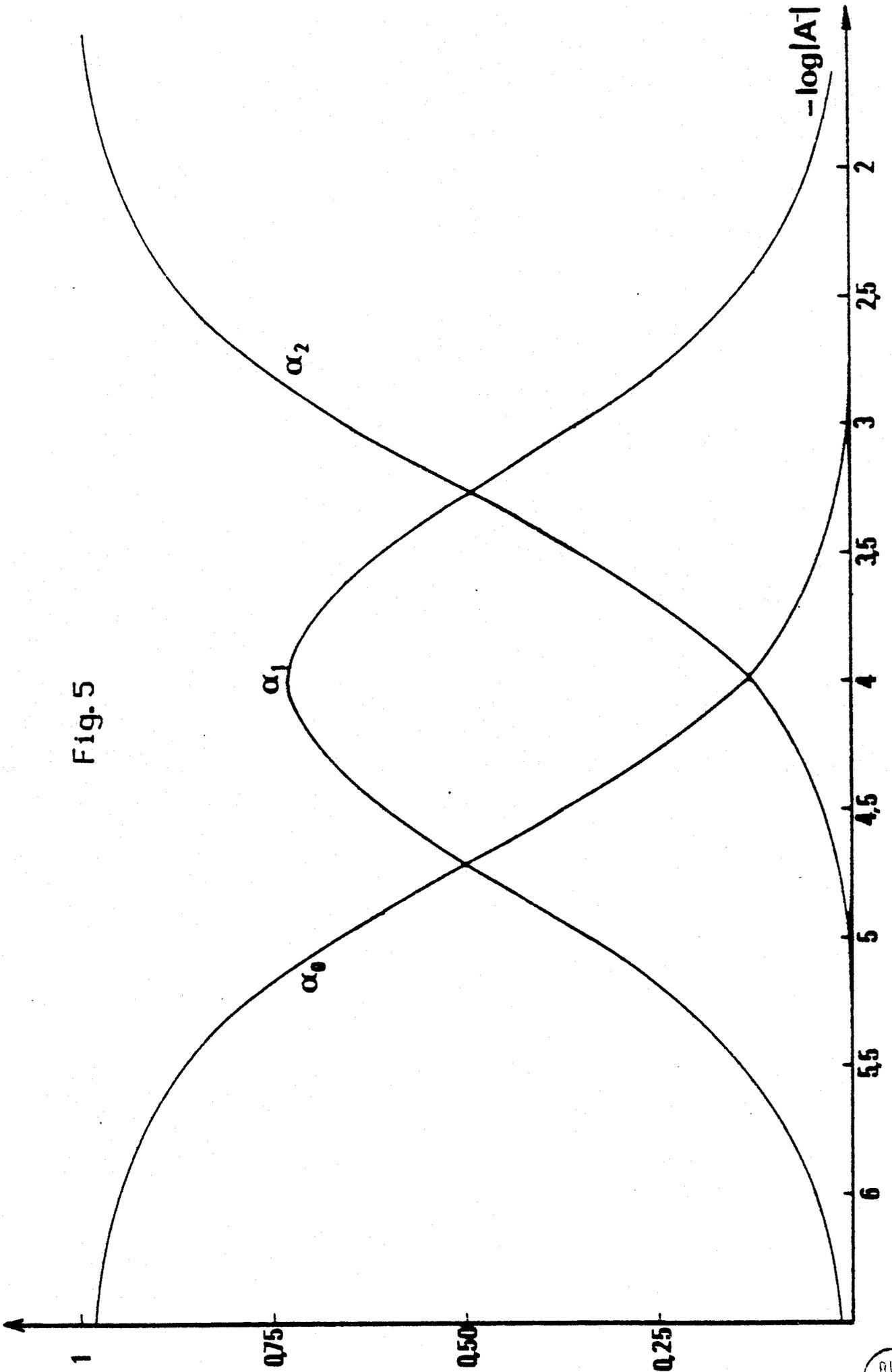


Fig. 5



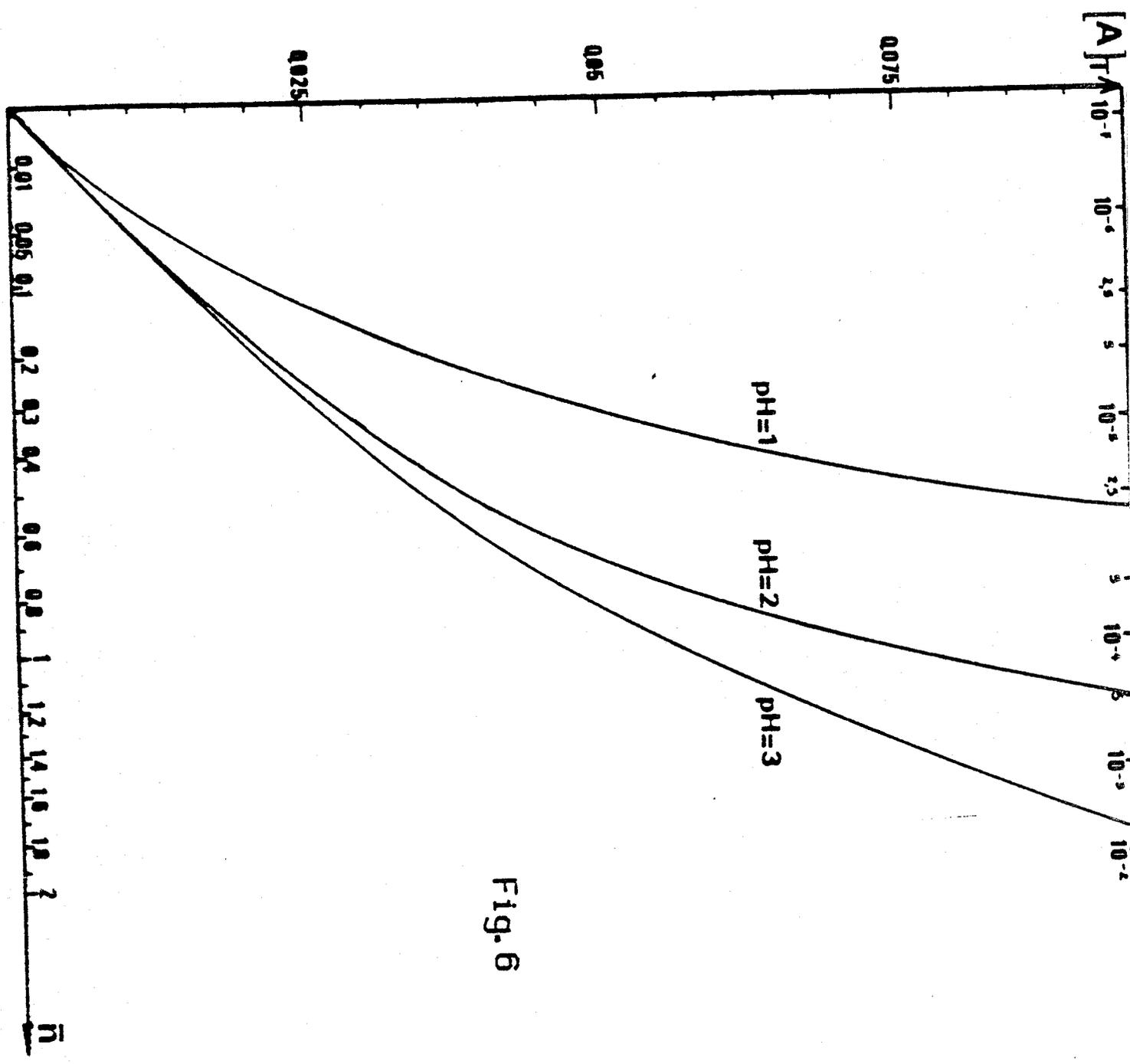
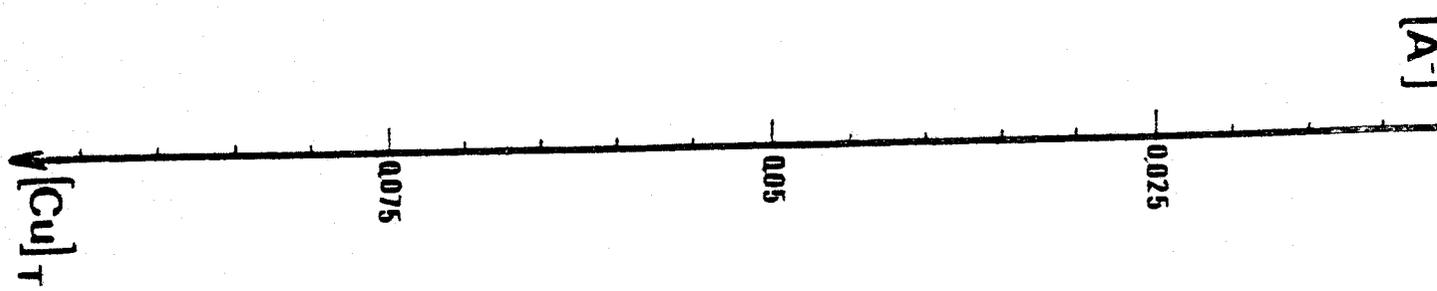


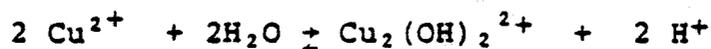
Fig. 6



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

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

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



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

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

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

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

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

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



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

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

Les mêmes études ont été effectuées avec les acides violurique, monométhylviolurique, monoéthylviolurique et thio-violurique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Acide	ϵ_1	ϵ_2
V.A.	$1,7_8 \cdot 10^4$	$1,9_5 \cdot 10^7$
M.M.V.A.	$2,5_3 \cdot 10^4$	$3,0_3 \cdot 10^7$
M.E.V.A.	$2,6_3 \cdot 10^4$	$3,4_5 \cdot 10^7$
D.M.V.A.	$4,6_4 \cdot 10^4$	$8,8_2 \cdot 10^7$
thio V.A.	$8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^7$

II - COMPLEXES DE L'ION Ni²⁺ et Co²⁺

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

- Méthode potentiométrique :

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

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

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

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

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

Les figures 7 et 8 représentent la fonction pour les ions Ni²⁺ et Co²⁺.

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

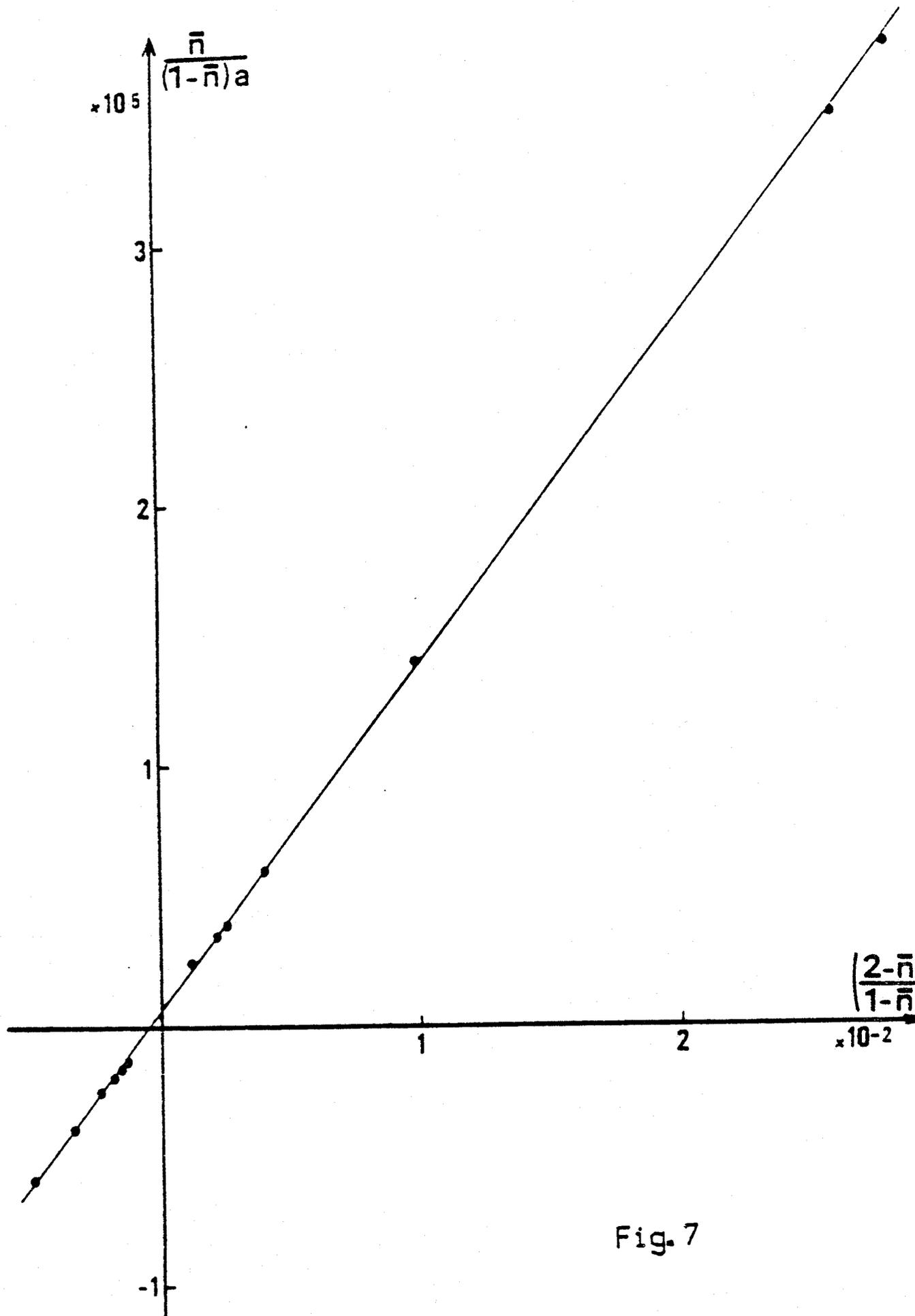


Fig. 7



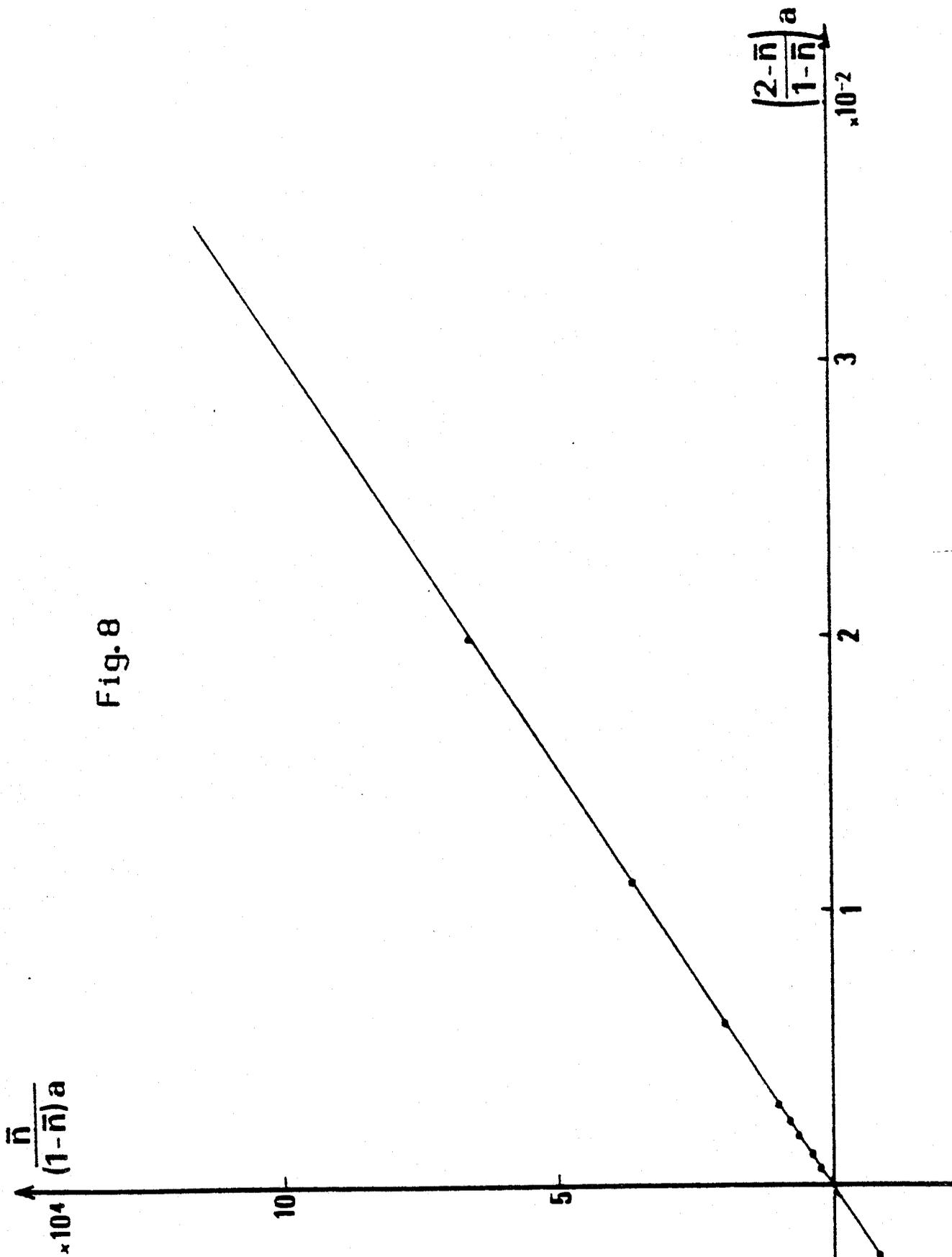


Fig. 8

Il apparaît que, quel que soit l'acide violurique, substitué ou non en positions 1 - 3 ou 2, les ions Co^{2+} ont tendance à passer au degré d'oxydation supérieur en présence d'air.

En effet, la protométrie sous gaz inerte indique un rapport métal/ligand = 1/2. Par contre, la spectrophotométrie, qui n'est pas effectuée sous atmosphère inerte, montre qu'il s'agit du complexe 1/3. Ceci correspond aux résultats obtenus avec l' α nitroso β naphtol. Il est probable que le complexe 1/3 provienne du complexe 1/2 comme l'indiquent les études réalisées au laboratoire sur l' α nitroso β naphtol.

Les constantes de complexation du cobalt et du nickel avec les différents acides violuriques étudiés ont été consignés dans les deux tableaux ci-dessous.

Acide	β_1	β_2
V.A.	10^2	$1,0_1 \cdot 10^5$
M.M.V.A.	10^2	$1,0_7 \cdot 10^5$
D.M.V.A.	$2,2 \cdot 10^2$	$3,2_8 \cdot 10^5$
thio V.A.	$3,8_3 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^4$

Constantes de complexation du cobalt

Acide	β_1	β_2
V.A.	$3,6 \cdot 10^3$	$2,2_4 \cdot 10^6$
M.M.V.A.	$3,1 \cdot 10^3$	$3,7_5 \cdot 10^6$
D.M.V.A.	$5,7 \cdot 10^3$	$1,3_3 \cdot 10^7$
thio V.A.	$3,2 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^5$

Constantes de complexation du nickel

III - COMPLEXE DE L'ION Zn²⁺

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

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

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

La figure 9 représente la fonction :

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

En utilisant les mêmes relations que pour le cuivre :

$$\bar{n} = \frac{\{A\}_T - \{A^-\} \left(1 + \frac{\{H^+\}^2}{K_M} \right)}{\{Zn\}_T}$$

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

Nous remarquons que la droite obtenue à la figure 9 est parallèle à l'axe des abscisses.

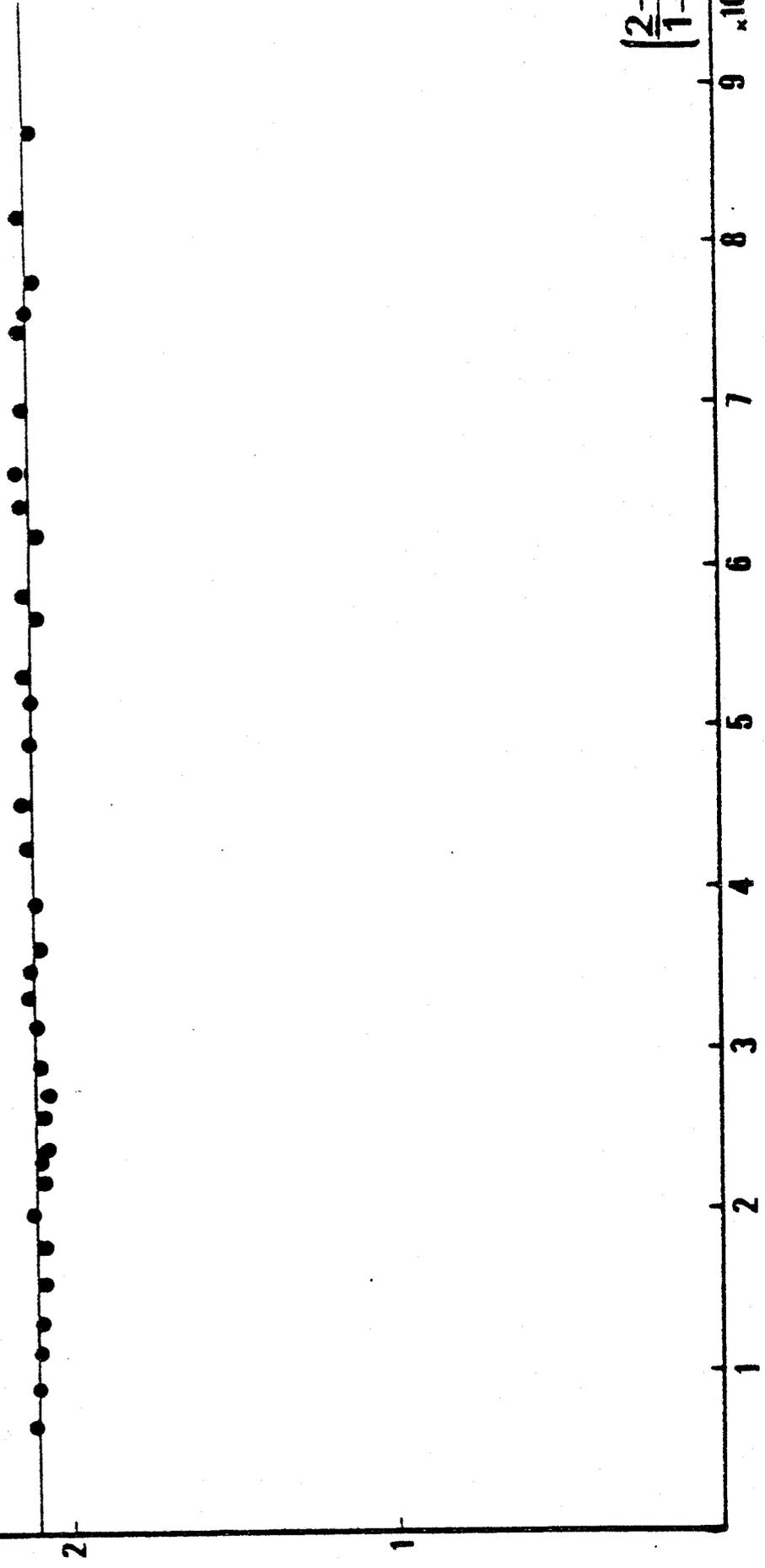
Il ne se forme vraisemblablement que le complexe Zn (C₆N₃O₄H₆)⁺ de faible constante β₁ = 211.

Zn (C₆N₃O₄H₆)₂ n'est pas décelable.



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

Fig. 9



IV - COMPLEXE DU FER Fe^{2+}

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

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

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

Par conductimétrie, nous avons pu observer la cassure de la courbe de conductimétrie en ajoutant du D.M.V.A. sur une solution de sel ferreux pour le rapport D.M.V.A./Fe = 3. Nous avons aussi noté la coloration bleu foncé du complexe $Fe (C_5H_7O_2)_3^-$ formé, d'autant plus prononcée que le milieu est plus basique.

A - METHODE PROTOMETRIQUE

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

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

Conservation de masse :

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

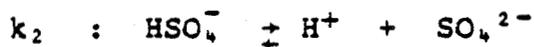
$$\{\text{SO}_4\}_T = \{\text{Fe}^{2+}\}_T = \{\text{HSO}_4^-\} + \{\text{SO}_4^{2-}\}$$

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

Neutralité électrique :

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

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



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

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

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

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

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

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

$$\text{Or } \{SO_4^{2-}\} = k_2 \frac{\{HSO_4^-\}}{\{H^+\}} = \{Fe\}_T - \{HSO_4^-\}$$

ce qui permet d'en tirer HSO_4^-

$$\{HSO_4^-\} = \frac{\{Fe\}_T}{\frac{k_2}{\{H^+\}} + 1}$$

et de substituer sa valeur dans la relation fournissant :

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

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

$$\bar{n} = \frac{\{A\}_T - \{A^-\} - \{HA\}}{\{Fe\}_T} = \frac{3 \{FeA_3^-\}}{\{Fe^{2+}\} + \{FeA_3^-\}}$$

En adoptant pour la constante K l'expression

$$K = \frac{\{FeA_3^-\}}{\{Fe^{2+}\}\{A^-\}^3}$$

résultant de l'équilibre $Fe^{2+} + 3 A^- \rightleftharpoons FeA_3^-$

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

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

soit en passant par le logarithme :

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

La figure 10 représente la fonction :

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

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

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

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

Les constantes de complexation du fer avec les premiers termes de la série violurique sont consignés dans le tableau ci-dessous

Acide	β_3
V.A.	$4,45 \cdot 10^8$
M.M.V.A.	$2,4 \cdot 10^9$
D.M.V.A.	$1,77 \cdot 10^{10}$
thio V.A.	$4,0 \cdot 10^8$

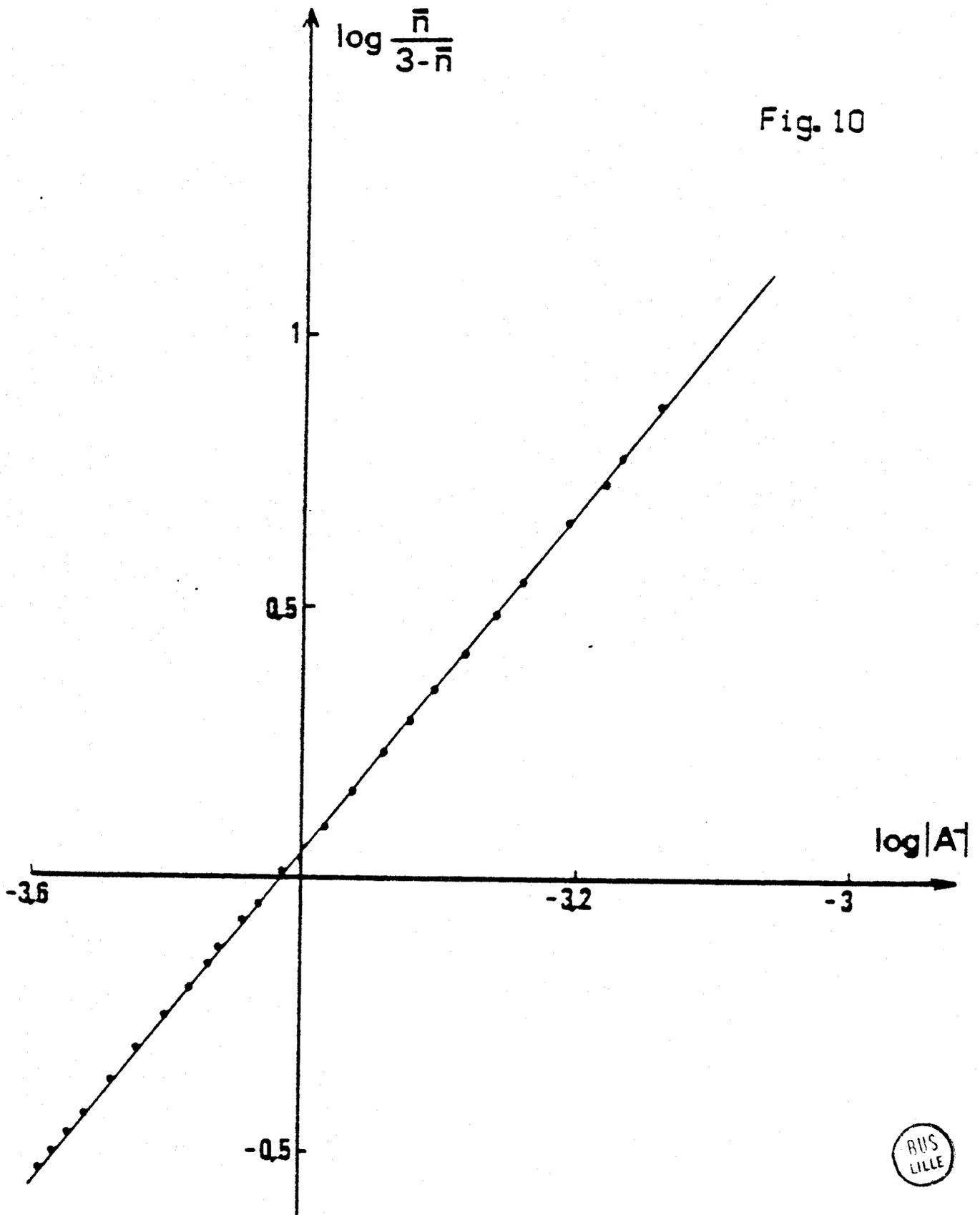


Fig. 10

B - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

A la différence du cuivre, du nickel et du cobalt, la réaction des acides violuriques 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 complex. 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 :

Les courbes d'absorption de différents mélanges montrent la présence d'un seul maximum. Les ions ferreux, les acides violuriques et l'ion violurate 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 violuriques absorbent dans des proportions non négligeables (540 - 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 11 montre la fonction de JOB obtenue entre 505 et 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.

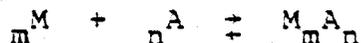
Nous avons utilisé pour cela la méthode du rapport molaire modifié par MOMOKI et SATO.

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 :

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

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 :

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

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 concernée, D.M.V.A. - Fe^{2+} , le terme $\epsilon_A C_A$ représentant la densité optique de l'acide diméthyl-1,3 violurique est nul.

Nous avons, en premier lieu, conservé la concentration totale en D.M.V.A. constante (210^{-3} M) en milieu tampon acétate (pH = 4,580), et fait varier le rapport C_M/C_A jusqu'à 10 de façon à atteindre la densité optique maximale (fig. 12). A cette longueur d'onde (605 nm), dès le rapport 4/1, la densité optique ne varie plus. Il faut, de plus, noter qu'aucun point d'inflexion n'apparaît, ce qui confirme nos conclusions à partir de la courbe (fig. 11).

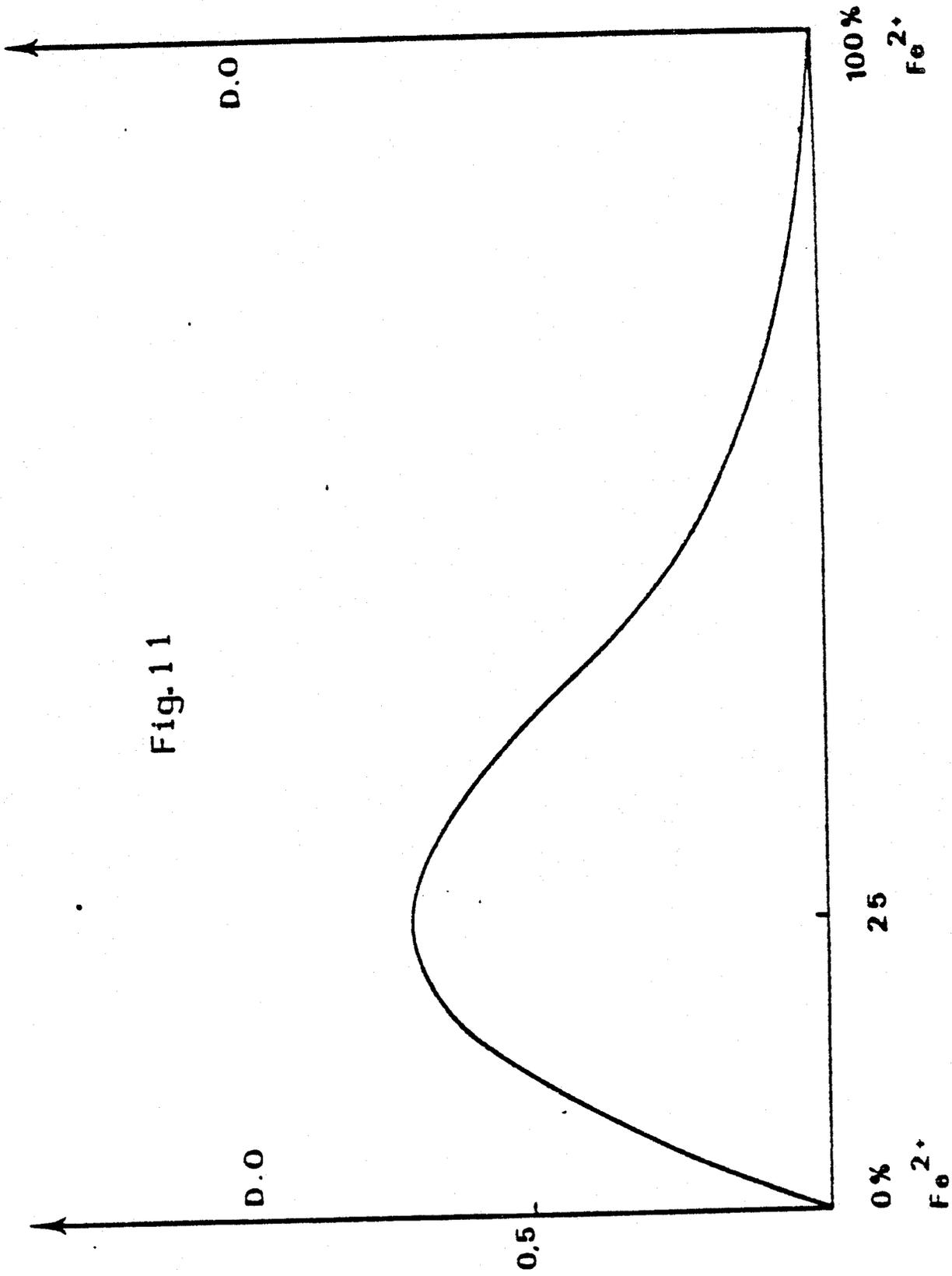


Fig-11

Fig. 12

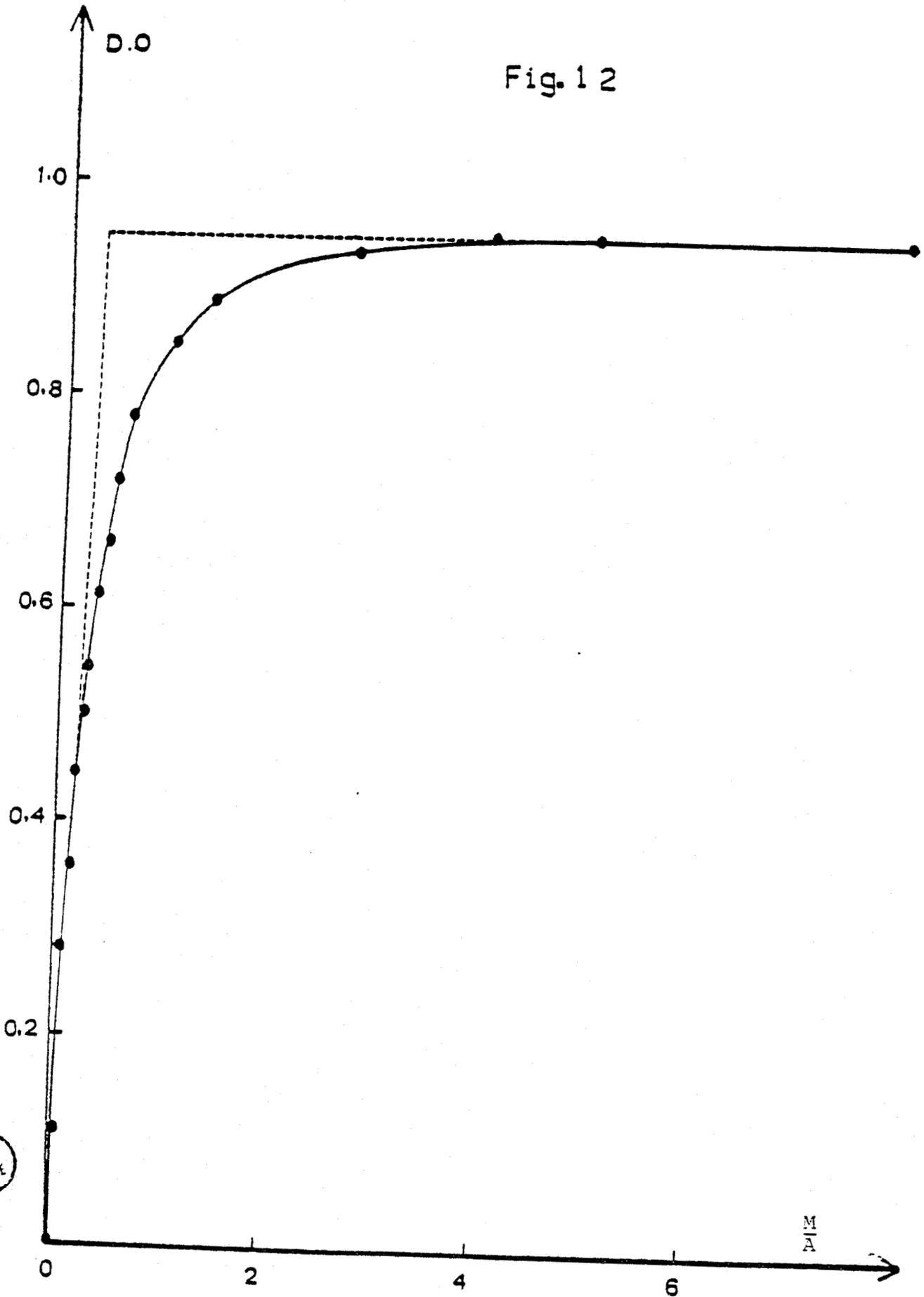
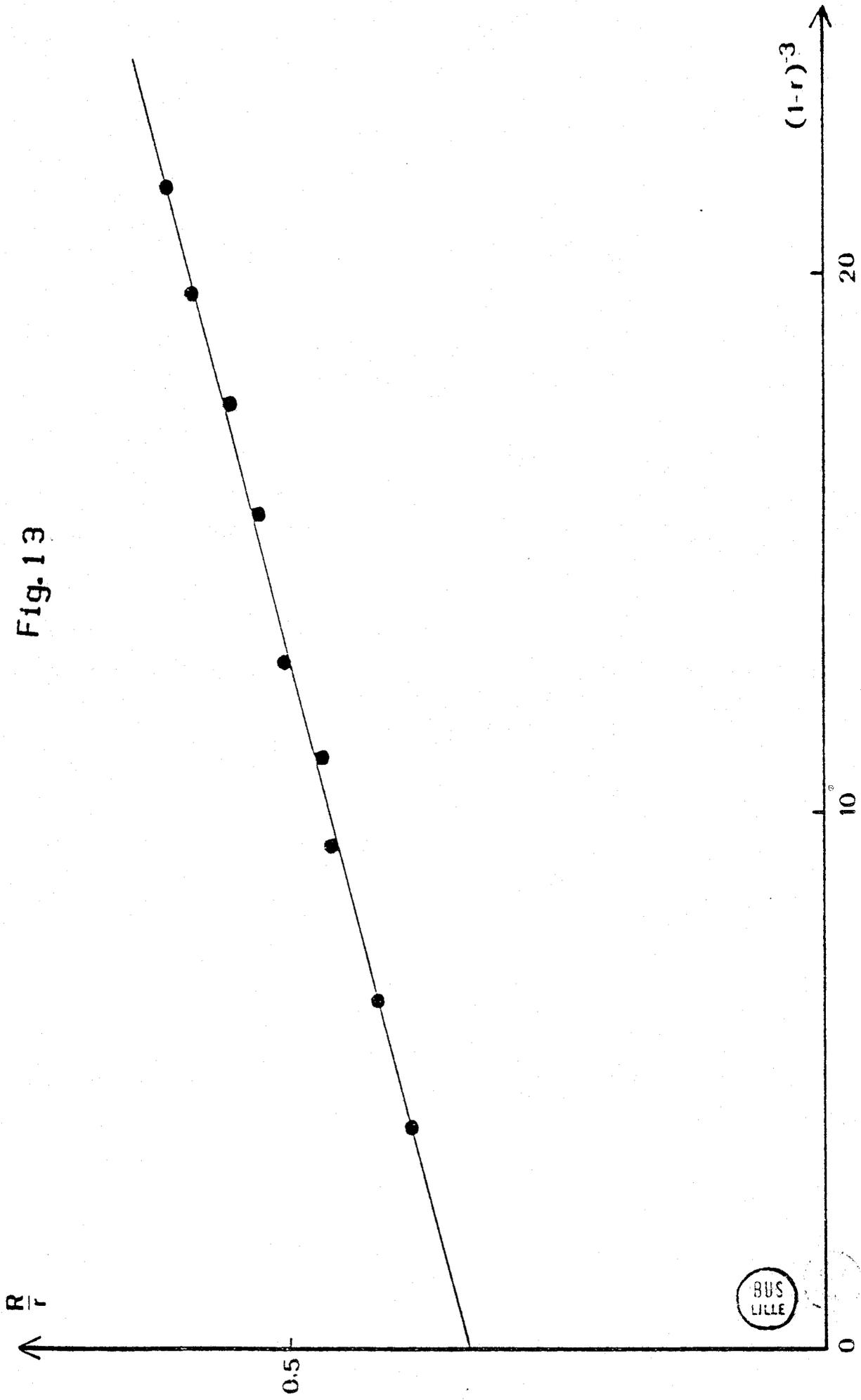


Fig. 13



Sur la figure 13, nous avons représenté les variations de la fonction $R/r = f(1 - r)^{-3}$. La droite obtenue coupe l'axe des ordonnées à la valeur 0,33, ce qui correspond à MA_3 non condensé. La pente de cette droite donne aussi la constante conditionnelle K' . Inversement, la concentration totale du métal étant constante (10^{-3} M/l), au même pH, dès lors l'analyse mathématique de la courbe obtenue conclut au même rapport ($M/A = 1/3$) et permet d'obtenir K' .

Pour l'ensemble de cette méthode (excès de ligand ou excès d'ion Fe^{2+}), il nous faut tenir compte d'un facteur correctif à double titre. Nous n'avons pu que corriger l'un des termes, dû au fait que le ligand n'est pas la concentration totale C_A mais seulement l'ion "violurate", ce qui introduit le facteur $(1 + (H^+)/K_M)^{-1}$.

Dans le cas de l'acide diméthyl-1,3 violurique, les résultats corrigés donnent $2,03 \cdot 10^{-10}$. Pour les autres acides, acide violurique ou thioviolurique, les résultats spectrophotométriques se rapprochent des constantes obtenues en pHmétrie mais sont toujours plus élevées. Ceci tient d'ailleurs de la méthode elle-même car il faut se rappeler que les tampons ne sont pas totalement indifférents (chapitre sur les acidités).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.A. LEERMAKERS, W.A. HOFMAN, *J. of Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5663
- (2) MOMOKI, SATO, *Anal. Chem.*, 1969, 41, 1286

COMPLEXES MIXTES

DETERMINATION DE LEURS CONSTANTES

COMPLEXES MIXTES DE L'ION CUIVRIQUE

Les travaux décrits dans le chapitre précédent sur les complexes simples entre les ions cuivriques et les acides violuriques substitués ou non en position 1 ou 3 nous ont amenés à entreprendre l'étude de la formation des complexes mixtes de type CuAB, à force ionique constante NaNO_3 , 0,5 M et température constante 25°C.

L'étude a été effectuée pour les trois premiers de la série violurique, respectivement l'acide violurique V.A., l'acide monométhylviolurique M.M.V.A. et l'acide diméthylviolurique D.M.V.A.

Elle a été réalisée sur chacun de ces trois composés et a permis de déterminer la constante du complexe mixte ainsi formé dans chacun des trois cas.

SIGNIFICATION DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS UTILISES

- $\beta_{H_j A}$, $\beta_{H_j B}$, $\beta_{H_j C}$: constantes mixtes de stabilité des acides envisagés, inverses de la constante mixte de première acidité
- a , b , c : concentration des coordinats libres $H_{J-1}A^-$, $H_{J'-1}B^-$, $H_{J''-1}C^-$
- h : activité de l'ion H_3O^+
- A , B , C : concentration totale en coordinats A, B, C, sous toutes leurs formes
- M : concentration en métal sous toutes ses formes complexées ou non
- m : concentration en métal libre sous forme de cation bivalent
- Z_I : valence de l'espèce I
- I : caractérise la concentration de toute espèce qui ne contient ni A, ni B, ni C, ni M soit H^+ , OH^- , Na^+ , NO_3^-
- β_{1jk} : constante globale de stabilité des complexes $M(H_{J-1}A)_j (H_{J'-1}B)_k$ avec $j + k < 3$ et $\beta_{100} = 1$
 $\beta_{121} = \beta_{112} = \beta_{122} = 0$
- K_{1j0} : constante de stabilité du complexe $M(H_{J-1}A)_j$ selon la réaction :
 $M(H_{J-1}A)_{j-1} + H_{J-1}A \rightleftharpoons M(H_{J-1}A)_j$
- K_{10k} : constante de stabilité du complexe $M(H_{J'-1}B)_k$ selon la réaction :
 $M(H_{J'-1}B)_{k-1} + H_{J'-1}B \rightleftharpoons M(H_{J'-1}B)_k$
- K_{111}^A : constante de stabilité du complexe mixte $M(H_{J-1}A)(H_{J'-1}B)$ relative à A selon la réaction
 $M(H_{J-1}A)^+ + H_{J'-1}B^- \rightleftharpoons M(H_{J-1}A)(H_{J'-1}B)$
- K_{111}^B : constante de stabilité du complexe mixte $M(H_{J'-1}B)(H_{J-1}A)$ relative à B selon la réaction
 $M(H_{J'-1}B) + H_{J-1}A \rightleftharpoons M(H_{J'-1}B)(H_{J-1}A)$

- Kr : constante du complexe mixte selon la réaction :
 $M(H_{J-1}A)_2 + M(H_{J'-1}B)_2 \rightleftharpoons 2 M(H_{J-1}A)(H_{J'-1}B)$
J, J', J" sont des entiers compris entre 1
et 3 bornes comprises
- F_1, F_2, F_3, F_4 : fonctions utilisées pour la conservation de
la masse et la neutralité électrique des
solutions
- D : matrice jacobienne du système des fonctions
 F_1, F_2, F_3, F_4 des variables a, b,
m, β_{111}
- V.A. : acide violurique
- M.M.V.A. : acide monométhylviolurique.
- D.M.V.A. : acide diméthyl-1,3 violurique

A) Partie expérimentale

Des titrages protométriques de mélanges de nitrate cuivrique (1 à $2 \cdot 10^{-3}$ M/l) et des trois premiers acides de la série violurique (1 à $2 \cdot 10^{-3}$ M/l) ont été réalisées sous gaz inerte à 25°C à l'aide d'une solution de soude décarbonatée fraîchement préparée dans la boîte à gant.

L'utilisation du sel de fond NaNO_3 : 0,5 M et l'étalonnage très précis des électrodes permettant la correspondance entre le pH et la concentration de l'espèce H_3O^+ ont limité au maximum les erreurs résultant du potentiel de jonction et des coefficients d'activité.

B) Partie théorique

Quels que soient les ligandes utilisés, la neutralisation du mélange cuivrique - deux acides permet la détermination de la constante de stabilité du complexe mixte formé à l'aide d'un grand nombre de couples de valeurs dans la zone de pH envisagé 3,2 - 4,2.

Les conservations de masse en coordinats A et B, en métal M ainsi que la neutralité électrique de la solution, à tout instant une fois l'équilibre établi, permettent d'établir un système de quatre équations non linéaires dont les inconnues sont :

a, b, m, β_{111} avec $J + k < 3$.

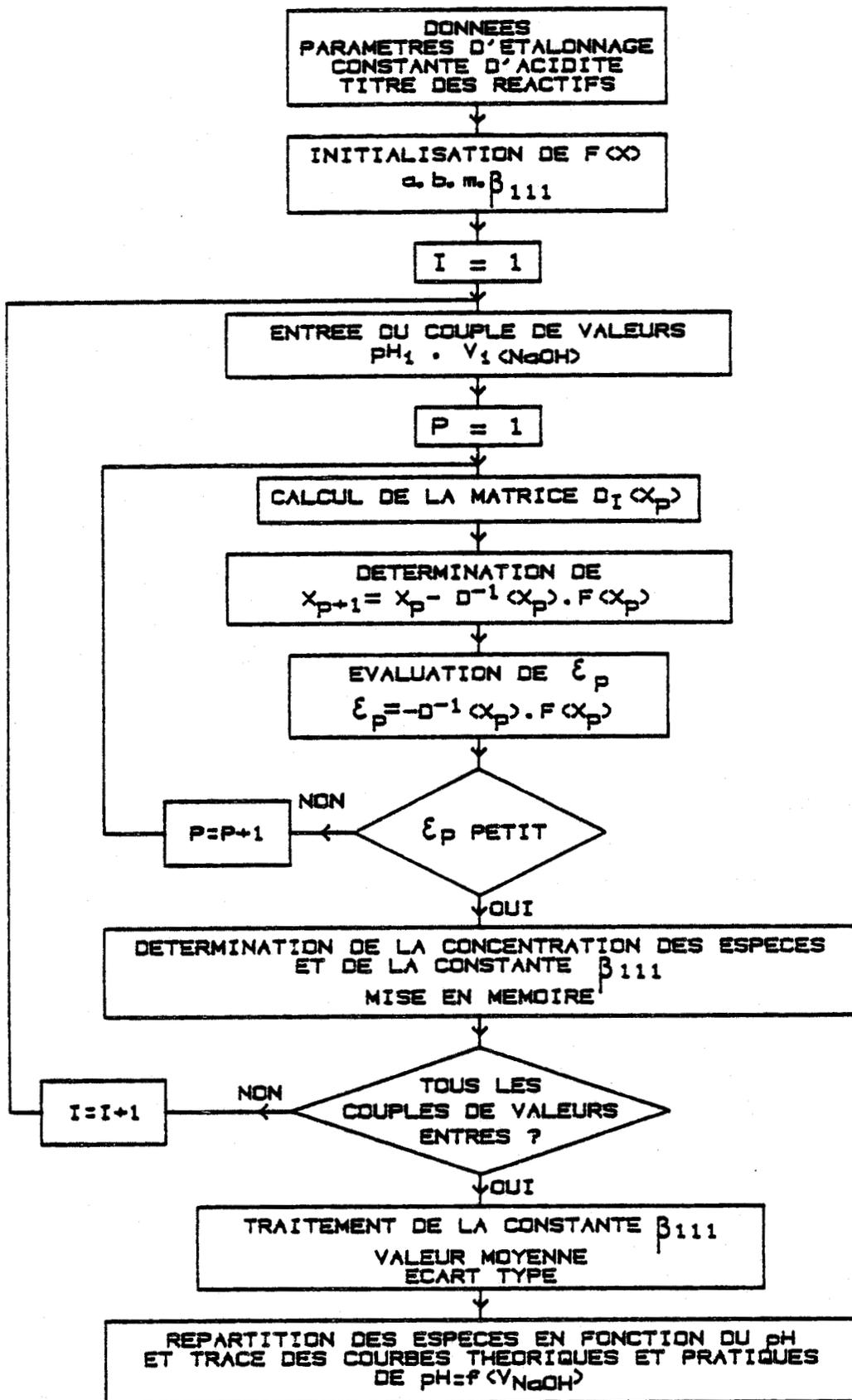
Ces équations utilisent la conservation de masse,

- en coordnat A :

$$A = \sum_0^J |H_j A| + \sum_0^2 n |M(H_{J-1} A)_n| + |M(H_{J-1} A) (H_{J'-1} B)|$$

- en coordnat B :

$$B = \sum_0^{J'} |H_j B| + \sum_0^2 n |M(H_{J'-1} B)_n| + |M(H_{J-1} A) (H_{J'-1} B)|$$



DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE
DES COMPLEXES MIXTES DU CUIVRE PAR
LA METHODE DE NEWTON RAPHSON

- en métal M :

$$M = \sum_0^2 |M(H_{J-1}^A)|_n + \sum_1^2 |M(H_{J'-1}^B)|_n + |M(H_{J-1}^A)(H_{J'-1}^B)|$$

- neutralité électrique de la solution :

$$0 = \sum_I^J Z_I |I| + \sum_0^J (j - J) |H_j^A| + \sum_0^{J'} (j - J') |H_j^B|$$

$$+ \sum_0^2 (2-n) |M(H_{J-1}^A)|_n + \sum_1^2 (2-n) |M(H_{J'-1}^B)|_n$$

Ce système de quatre équations non linéaires en a, b, m, β_{111} devient une fois ordonné :

$$F_1 = -A + \frac{1}{\beta_H^{(J-1)A}} \sum_{j=0}^{j=J-1} \beta_H^{(J-j)A} \cdot h^{(1-j)} \cdot a + \sum_{j=0}^{j=2} j \cdot \beta_{1j0} \cdot m \cdot a^j$$

$$+ \beta_{111} \cdot m \cdot a \cdot b$$

$$F_2 = -B + \frac{1}{\beta_H^{(J'-1)B}} \sum_{j=0}^{j=J'-1} \beta_H^{(J'-j)B} \cdot h^{(1-j)} \cdot b + \sum_{j=0}^{j=2} j \cdot \beta_{10j} \cdot m \cdot b^j$$

$$+ \beta_{111} \cdot m \cdot a \cdot b$$

$$F_3 = -M + \sum_{j=0}^{j=2} \sum_{k=0}^{k=2} \beta_{1jk} \cdot m \cdot a^j \cdot b^k$$

$$\begin{aligned}
 F_4 &= \sum_I z_I |I| + \sum_{j=0}^{j=2} \sum_{k=0}^{k=2} (2-j-k) \beta_{1jk} \cdot m \cdot a^j \cdot b^k \\
 &- \frac{1}{\beta_{H_{J-1}A}} \sum_{j=0}^{j=J-1} j \cdot \beta_{H_{J-j}A} \cdot h^{(1-j)} \cdot a \\
 &- \frac{1}{\beta_{H_{J'-1}B}} \sum_{J=0}^{j=J'-1} j \cdot \beta_{H_{J'-j}} \cdot h^{(1-j)} \cdot b
 \end{aligned}$$

Pour la résolution de ce système d'équations non linéaires a, b, m, β_{111} , nous utilisons une méthode de calcul par approximations successives qui utilise l'algorithme de NEWTON-RAPHSON $X_{n+1} = X_n - D^{-1}(X_n) f(X_n)$ qui sera schématisé ci-dessous sous la forme $D(X_n) \cdot \Delta X_n = -f(X_n)$ où D est la matrice jacobienne des fonctions F_1, F_2, F_3, F_4 . Ceci nous conduit à résoudre un système de quatre équations linéaires à quatre inconnues $Aa, Ab, Am, A\beta_{111}$ plus rapide dans notre cas qu'une méthode par substitution se ramenant à la résolution d'une équation du 3e degré après arrangement.

Le processus d'itération s'avère très rapide dans notre cas (4 itérations au maximum pour 1 précision de 10^{-6}).

Les résultats ont été établis à partir de plusieurs manipulations différentes dans une fourchette de concentration 10^{-3} à $2 \cdot 10^{-3}$ M/l à raison d'une soixantaine de couples de valeurs exploitables par manipulation.

Résultats

La valeur moyenne de la constante mixte β_{111} et son écart-type sont consignés dans le tableau I ci-contre pour chacun des trois couples de ligandes envisagés.

Couples de ligands	β_{111} moyen	écart type	% résultats à		
			$\pm s$	$\pm 2 s$	$\pm 3 s$
M.M.V.A. - D.M.V.A.	$9,25 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$	75	96	100
V.A. - M.M.V.A.	$3,9 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^6$	63	95	100
V.A. - D.M.V.A.	$2,5 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^6$	69	96	100

tableau 1

La répartition des espèces a été réalisée en fonction du pH sur la figure 1 pour les trois ligands en présence V.A. - M.M.V.A. - D.M.V.A. $4 \cdot 10^{-3}$ M/l et le nitrate cuivrique à concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ M/l.

La figure 2 a permis de vérifier les résultats obtenus en comparant la courbe de neutralisation expérimentale (points) à la courbe théorique (traits plein) calculée d'après les constantes données dans le tableau I en adoptant les concentrations de V.A., M.M.V.A., D.M.V.A., Cu^{2+} égales à 10^{-3} M/l.

La correspondance des deux courbes jusqu'à pH 4,8 permet de conclure à la justesse des valeurs obtenues.

L'ensemble des résultats obtenus pour les équilibres consignés dans le tableau II a été schématisé en figure 3.

En général, nous constatons un renforcement de la stabilité pour les complexes mixtes sauf pour les ligands (V.A. - D.M.V.A.).

Les constantes K_r semblent montrer que la substitution des positions 1 et 3 améliore la stabilité des complexes.

Dans la plupart des études sur les complexes mixtes, les ligands différent nettement par la charge et la structure, ce qui n'est pas le cas ici.

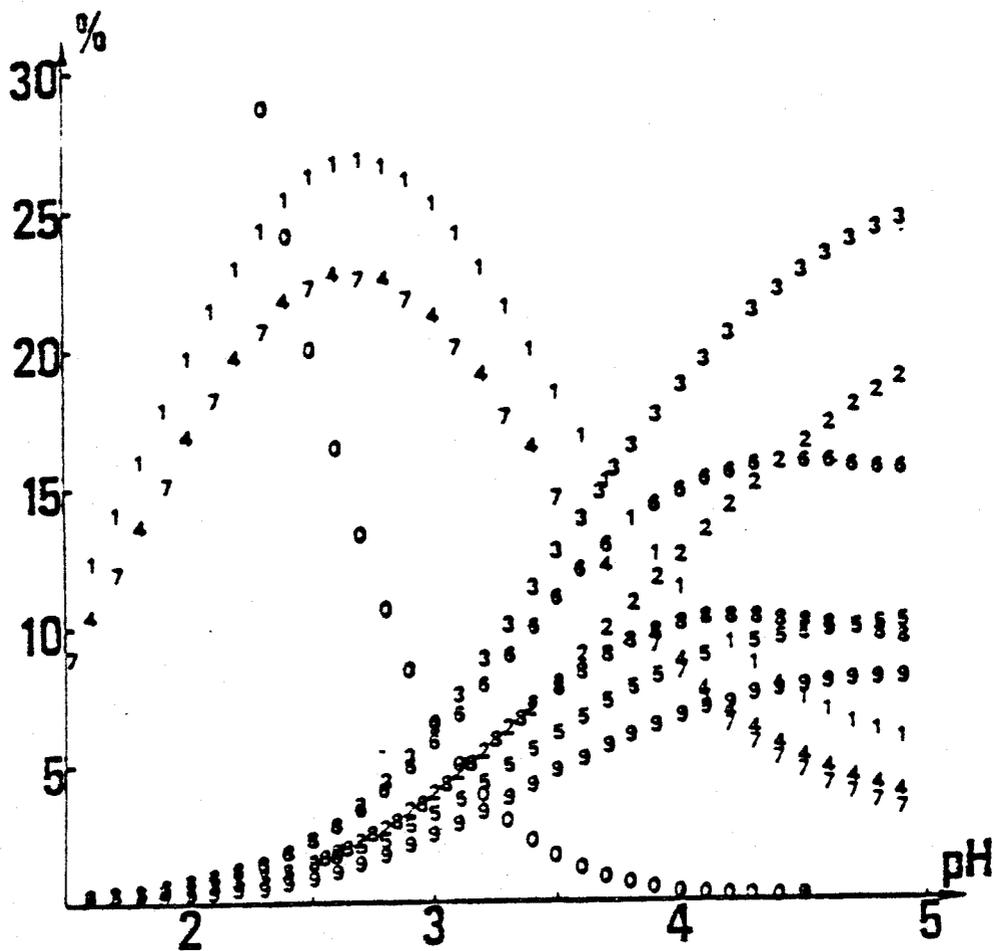


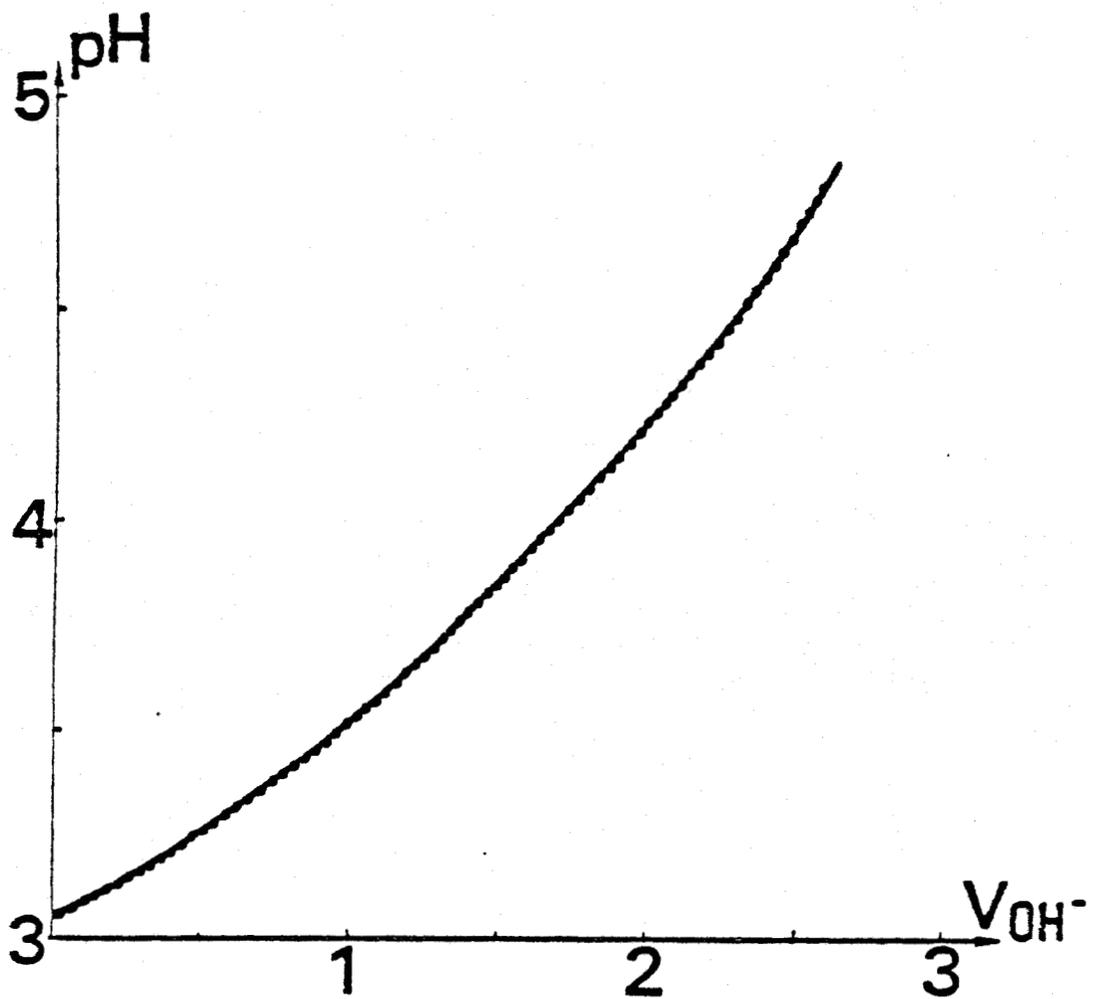
DIAGRAMME DES FRACTIONS MOLAIRES

V. A. = M. M. V. A. = D. M. V. A. = $4 \cdot 10^{-3}$ M

- | | | |
|-----------------------------------|---|--|
| 1: CuC^+ | 4: CuHB^+ | 7: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{A})^+$ |
| 2: CuC_2 | 5: $\text{Cu}(\text{HB})_2$ | 8: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{A})_2$ |
| 3: $\text{Cu}(\text{HB})\text{C}$ | 6: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{A})(\text{HB})$ | 9: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{A})\text{C}$ |
| 0: Cu^{2+} | ..: H_2A^- | ..: C^- |
| ^: H_3A | c: HC | |



Fig. 1



$$pH = f(V_{NaOH})$$

$$V.A = M.M.V.A = D.M.V.A = Cu^{++} = 10^{-3} M$$

$$T_{NaOH} = 0.1 N$$

Fig. 2



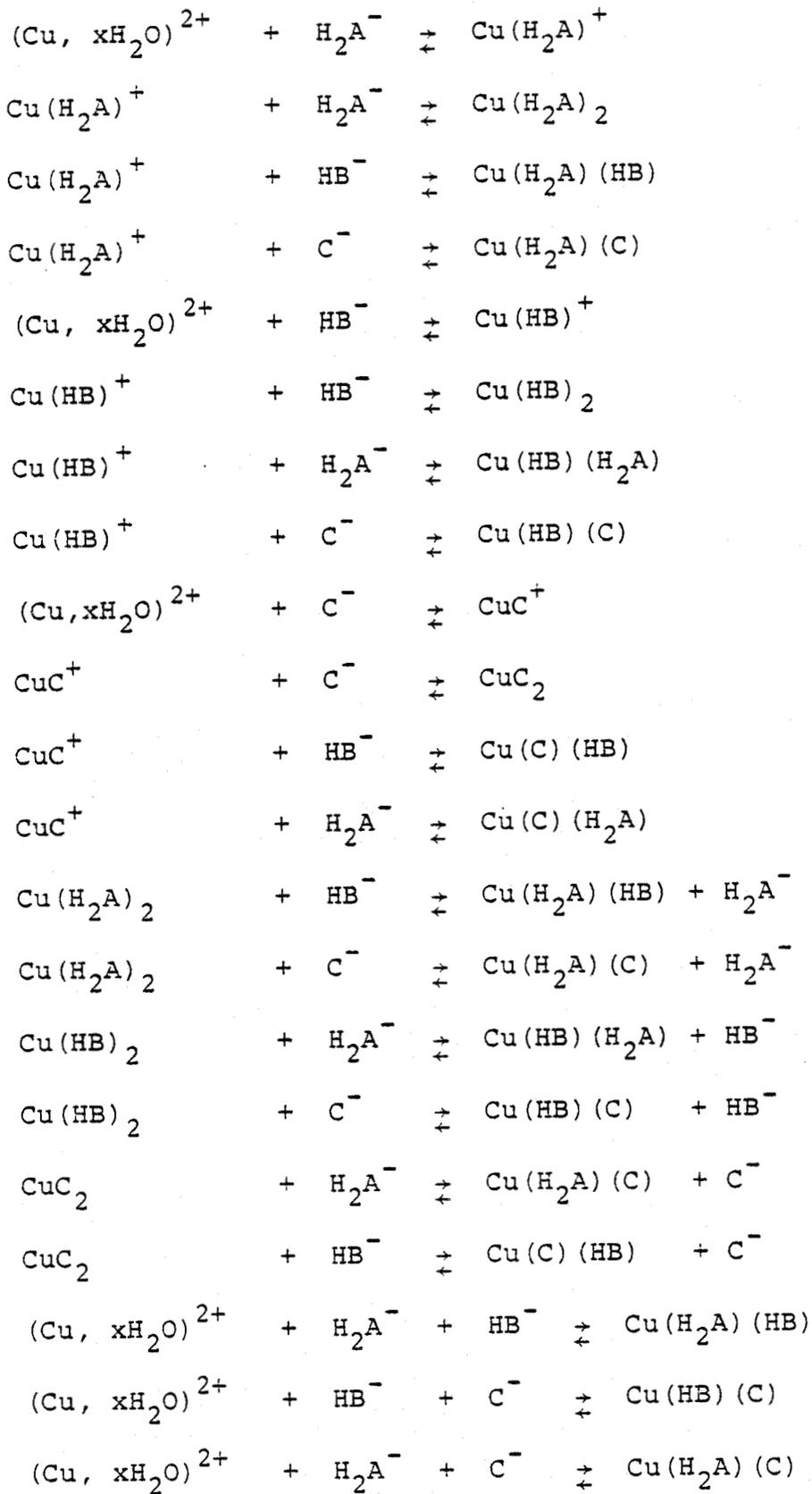
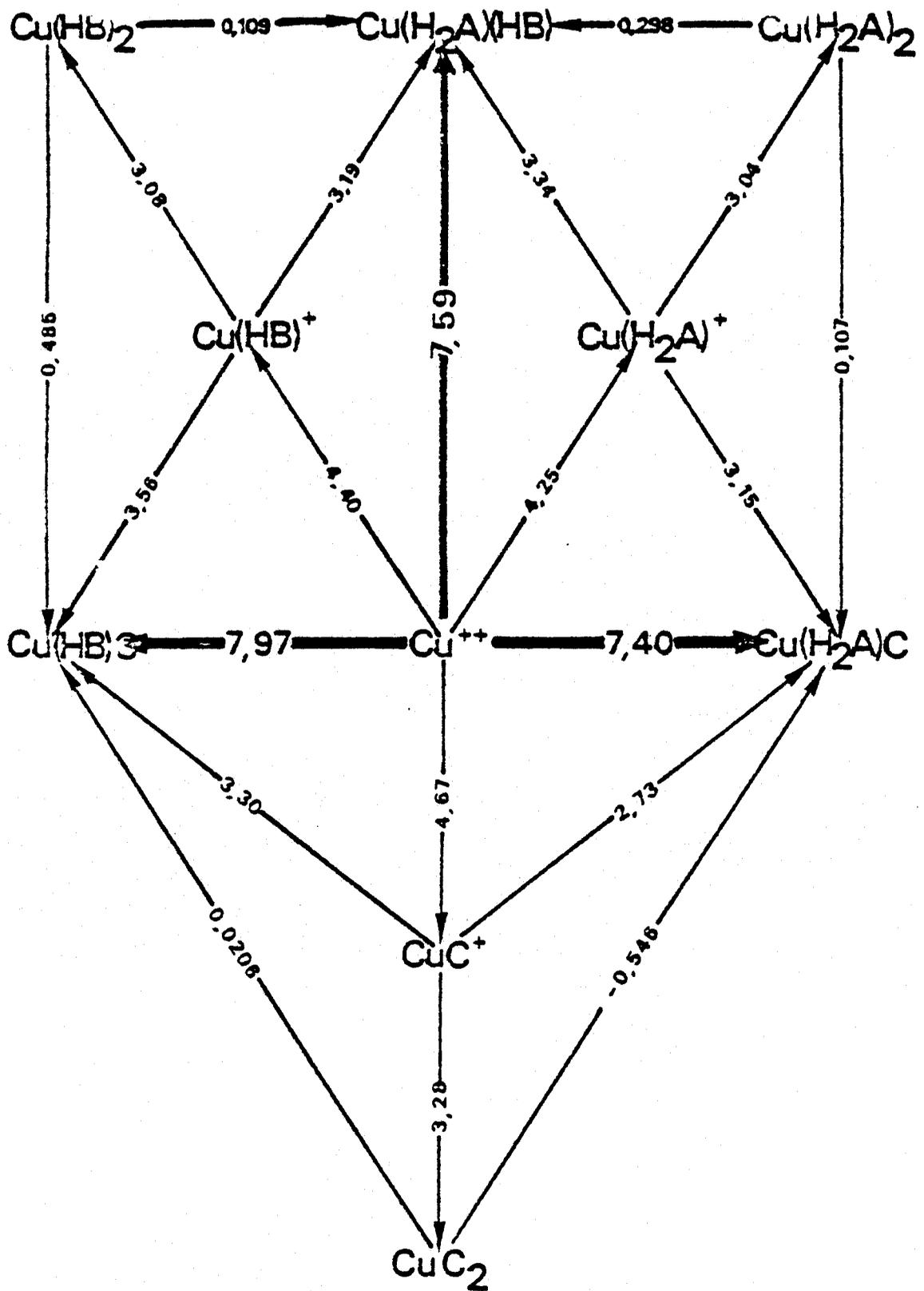


tableau 11



CONSTANTES D'EQUILIBRE DES DIFFERENTS COMPLEXES
 EXPRIMEES EN log

Fig. 3



La substitution successive d'un ligand par un autre de structure voisine stabilise le complexe vis à vis des complexes parents à condition que l'écart entre les constantes d'acidité de la première fonction acide ne soit pas trop important.

Comme certains auteurs l'affirment, une relation linéaire peut exister entre K_r et la diffusion des logarithmes des constantes de stabilité relatives au complexe de rapport 2/1, mais dans notre cas, étant donné l'écart faible entre la diffusion des logarithmes des constantes de stabilité, il est difficile d'en déduire quoi que ce soit.

COMPLEXES MIXTES DE L'ION FERREUX

Partie expérimentale

Différents mélanges de sulfate ferreux (1 à $2 \cdot 10^{-3}$ M/l) sont réalisés avec deux complexants différents ($7 \cdot 10^{-4}$ à $6 \cdot 10^{-3}$ M/l) parmi les trois premiers de la série violurique.

Ils sont neutralisés par de la soude décinormale à force ionique constante 0,5 M (NaNO_3) et température constante 25°C .

D'autres mélanges sont ensuite effectués en présence des trois complexants en même temps (V.A., M.M.V.A., D.M.V.A.) et neutralisés de la même façon avec prise des couples de données pH, volume de réactif.

Partie théorique

Dans un premier temps, l'étude s'effectue en présence de deux coordinats L, L'.

Le fait d'introduire deux coordinats simultanément ajoute deux complexes supplémentaires $\text{FeL}_2\text{L}'$, FeLL'_2 en plus des complexes simples FeL_3 , FeL'_3 déjà étudiés.

Pour résoudre ce système, deux séries de mesures sont effectuées, l'une où l'un des complexants L (le plus complexant des deux) est en concentration globale au départ supérieure à l'autre L' ; l'autre série où cette fois la concentration L' est supérieure à celle de L.

Dans tous les cas, nous sommes amenés à résoudre un système de quatre équations non linéaires à quatre inconnues. Dans le premier cas, les inconnues sont : L, L', M, $\text{FeL}_2\text{L}'$; dans l'autre cas : L, L', M, FeLL'_2 .

Dans le premier système où la concentration est supérieure à celle de L' et où L est plus complexant que L', nous pouvons négliger a priori la concentration de l'espèce mixte FeLL'_2 , par rapport à celle de $\text{FeL}_2\text{L}'$,

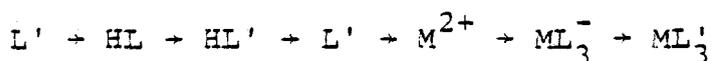
ce qui se vérifie à postériori. Ensuite, pour le deuxième système, nous introduisons l'espèce FeL_2L' dans les équations de conservation de masse par l'intermédiaire de sa constante de complexation tirée du premier système, pour déterminer cette fois-ci la constante de complexation de la deuxième espèce $FeLL'_2$ réintroduite dans le premier système afin de vérifier les hypothèses.

Ces deux constantes de complexation convergent rapidement dans notre cas après cinq itérations avec une précision inférieure au millionième.

Les systèmes des quatre équations non linéaires à quatre inconnues sont transformés en deux équations du quatrième degré à une inconnue.

Pour minimiser le nombre d'itérations, nous avons écrit un programme combinant deux méthodes, celle de la sécante et de dichotomie.

Etant donné le passage rapide pour l'évaluation de la concentration d'une espèce à l'autre à partir de la connaissance de celle de L^- variable, dans le sens :

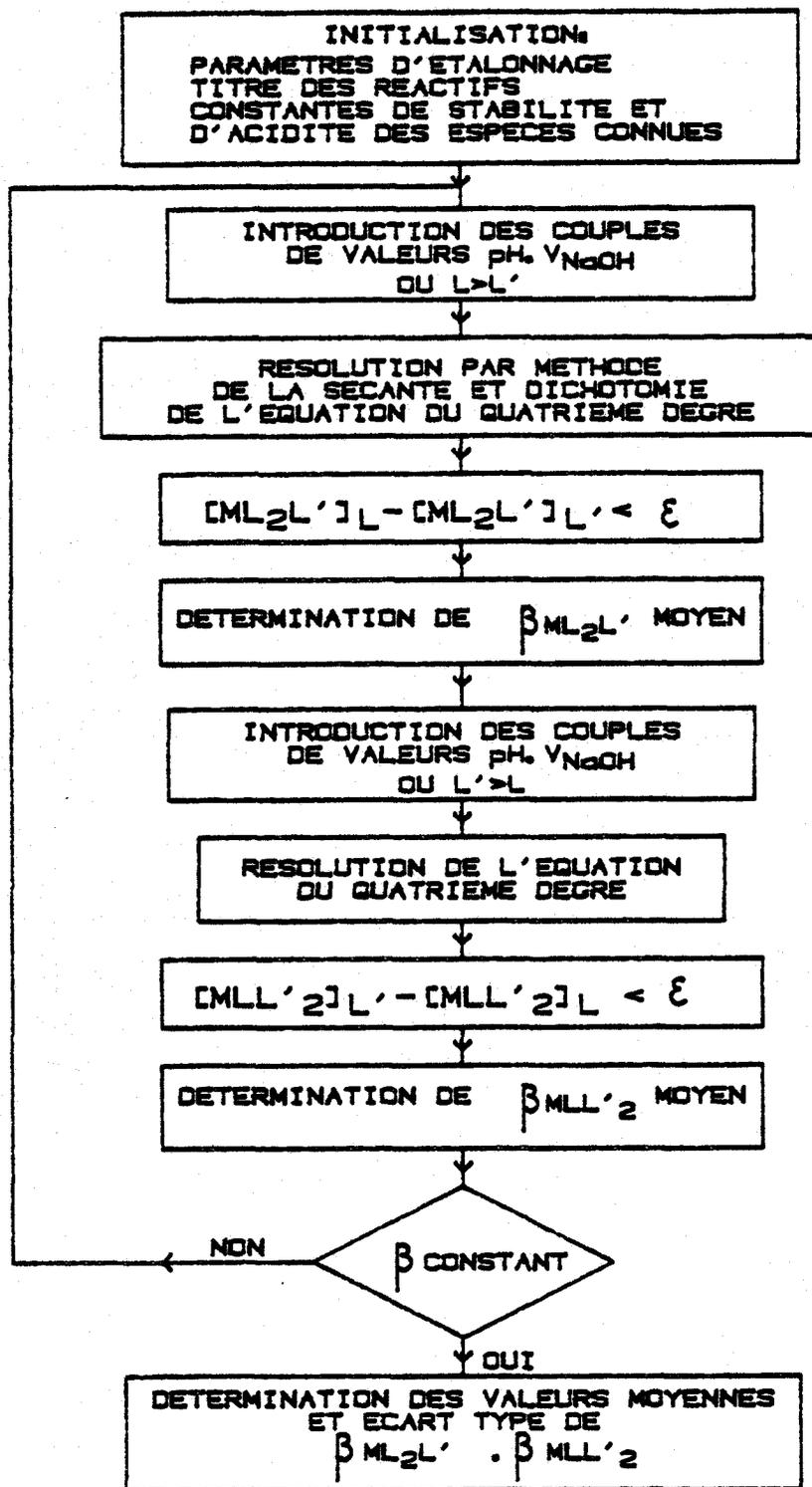


Nous obtenons la valeur de la concentration de l'espèce $(ML_2L')_L$ à partir de la conservation de L et à partir de la conservation de L' celle $(ML_2L')_L$, que nous cherchons à évaluer.

Le schéma directionnel est représenté ci-après.

Nous obtenons ainsi les deux constantes de complexation relatives aux complexes mixtes FeL_2L' et $FeLL'_2$.

Nous avons préféré résoudre ce système ainsi plutôt que par une méthode de NEWTON-RAPHSON qui, ici, aurait été plus lourde et plus longue dans l'étape de la connaissance exacte des coefficients de l'équation du quatrième degré.



DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE
 PAR METHODE COUPLEE
 DE LA SECANTE ET DICHOTOMIE



Dans un second temps, nous avons ajouté le troisième coordinaat L" aux deux premiers L , L' , ce qui amène une espèce supplémentaire FeLL'L".

Nous avons écrit les conservations de masse en coordinaats A, B, C, en métal M et la neutralité électrique qui nous conduisent à un système de cinq équations non linéaires à cinq inconnues x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 .

Ce système est décrit dans une publication au Bulletin de la Société Chimique (1).

Le système de cinq équations non linéaires à cinq inconnues x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 est transformé par l'algorithme de NEWTON - RAPHSON en un système de cinq équations linéaires à cinq inconnues plus commode à résoudre par calcul matriciel :

$$X_{n+1} = X_n - J^{-1} (X_n) \cdot F(X_n)$$

où J^{-1} est la matrice inverse de la matrice jacobienne J des fonctions F_1 , F_2 , F_3 , F_4 , F_5 résultant de l'écriture de la conservation de masses en coordinaats A, B, C, en métal M et de la neutralité électrique de la solution.

La convergence est réalisée après trois itérations pour chacun des 40 couples de valeurs (pH, v_{NaOH}).

Pour chacun d'eux, la valeur établie des variables x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 permet d'obtenir la constante globale de stabilité du complexe mixte $Fe(H_2A)(HB)(C)^-$ et en définitive, sa valeur moyenne et son écart-type sur l'ensemble des couples.

Résultats

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

ligands			$\beta_{L_2L'}$	$\beta_{LL'_2}$	$\beta_{LL'L''}$
L	L'	L''			
D.M.V.A.	M.M.V.A.		$(2,7 \pm 0,4)10^{10}$	$(1,3 \pm 0,3)10^{10}$	
M.M.V.A.	V.A.		$(3,4 \pm 0,4)10^{10}$	$(2,4 \pm 0,4)10^{10}$	
D.M.V.A.	V.A.		$(3,0 \pm 0,4)10^{10}$	$(3,6 \pm 0,4)10^{10}$	
D.M.V.A.	M.M.V.A.	V.A.			$(1,0 \pm 0,5)10^{10}$

Tableau I

Les constantes de stabilité des complexes ayant été établies, nous avons observé la répartition des complexes en fonction du pH pour différents rapports $Fe^{2+}/L/L'/L''$ où les complexes mixtes prédominent vis à vis des complexes parents (fig. 1 à 4).

Pour cette distribution avec deux coordinats, le facteur de SHARMA et SCHUBERT est presque respecté.

La figure 5 schématise les complexes formés et renseigne sur leurs constantes de stabilité exprimés en logarithmes décimaux.



H_2A	●	$Fe(H_2A)_3$	●
HB	○	$Fe(HB)_3$	○
C	•	FeC_3	•
$Fe(H_2A)_2(HB)$	•	$Fe(H_2A)_2C$	•
$Fe(H_2A)(HB)_2$	☆	$Fe(HB)_2C$	☆
$Fe(HB)C_2$	*	$Fe(H_2A)C_2$	*
		$Fe(H_2A)(HB)C$	•

Symboles utilisés (figures 1 à 5)

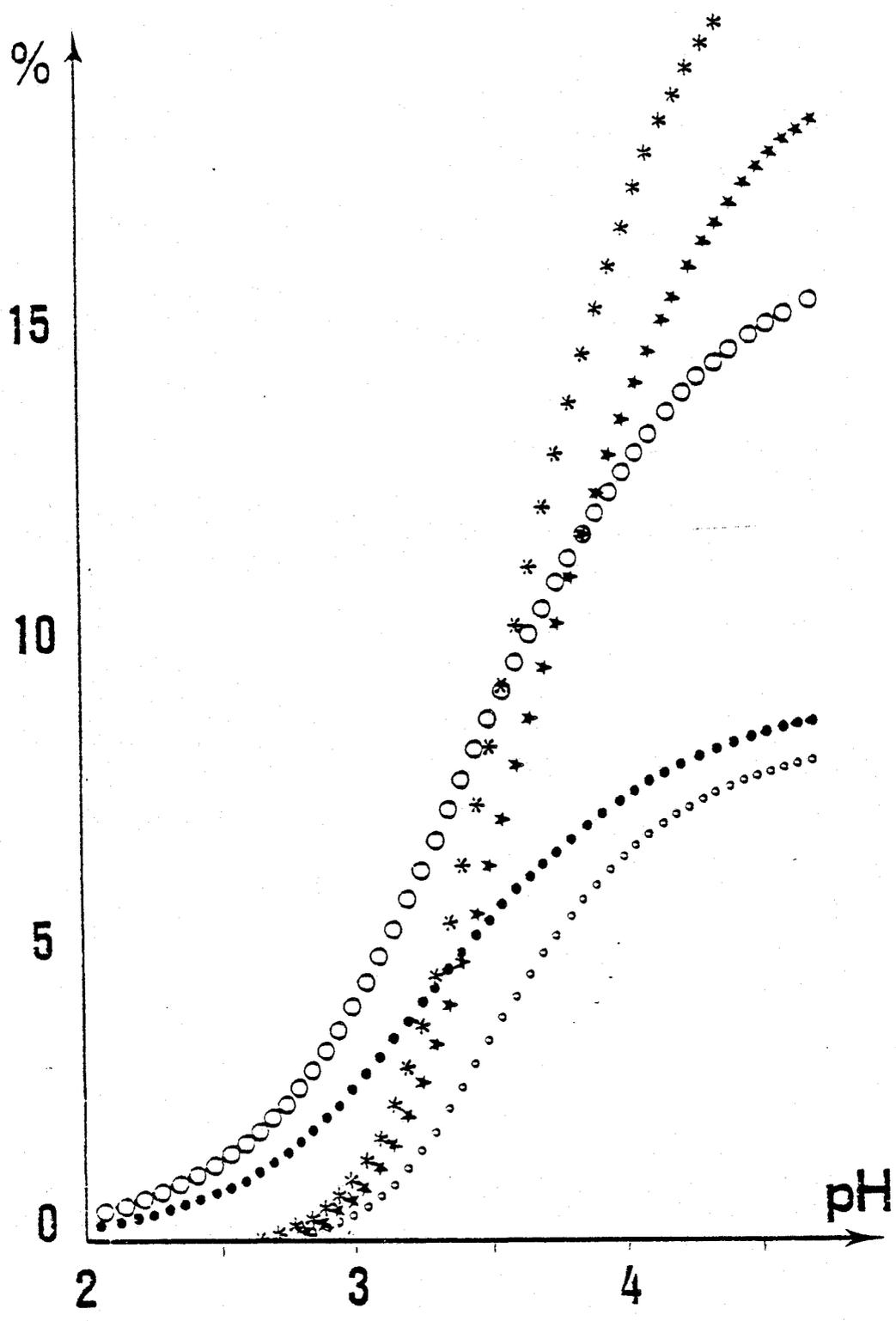


DIAGRAMME DES FRACTIONS MOLAIRES
 M. M. V. A. = D. M. V. A. = Fe = $2,5 \cdot 10^{-3}$ M

Fig. 1



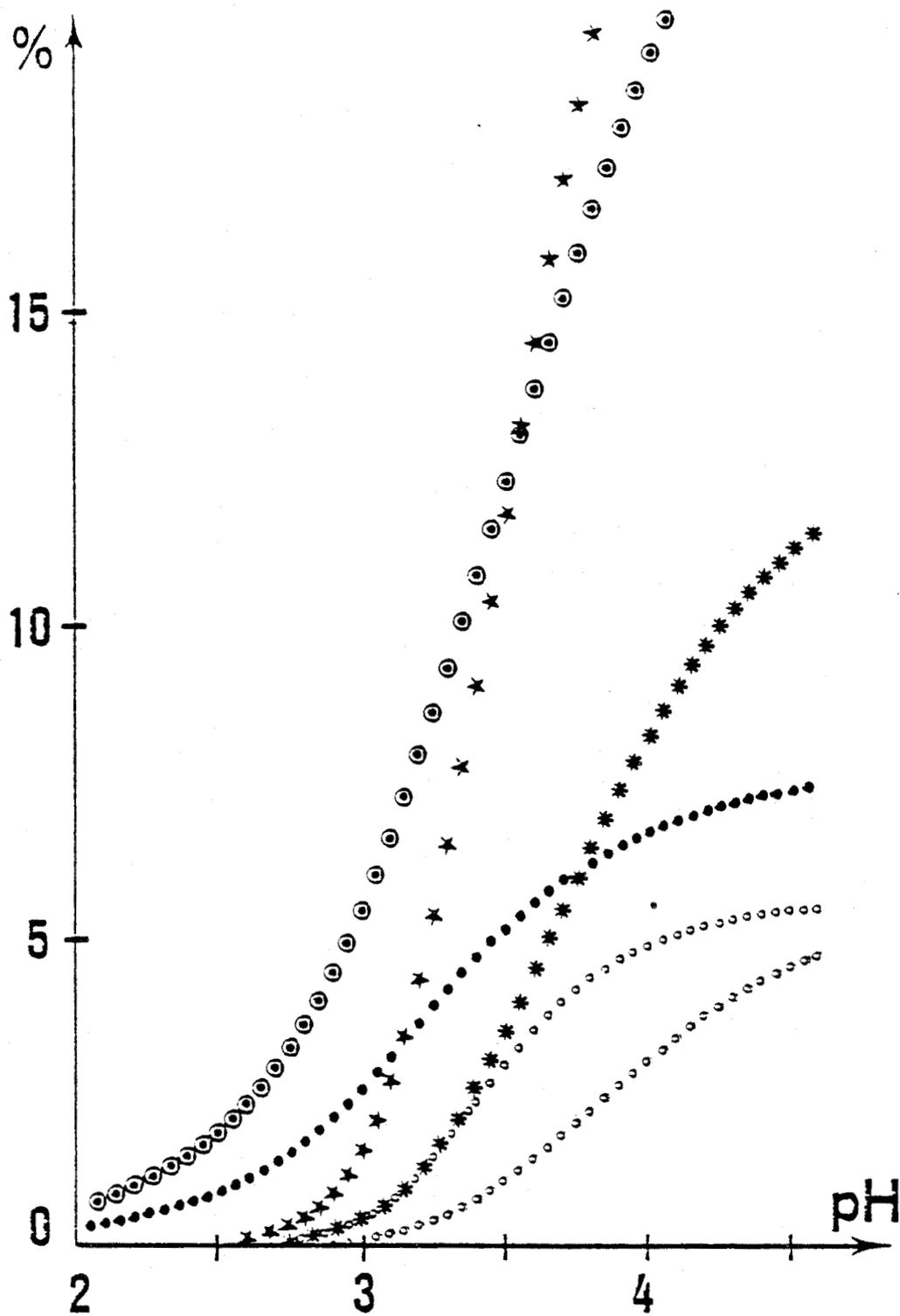


DIAGRAMME DES FRACTIONS MOLAIRES

V. A = D. M. V. A. = Fe = $2,5 \cdot 10^{-3}$ M

Fig. 2

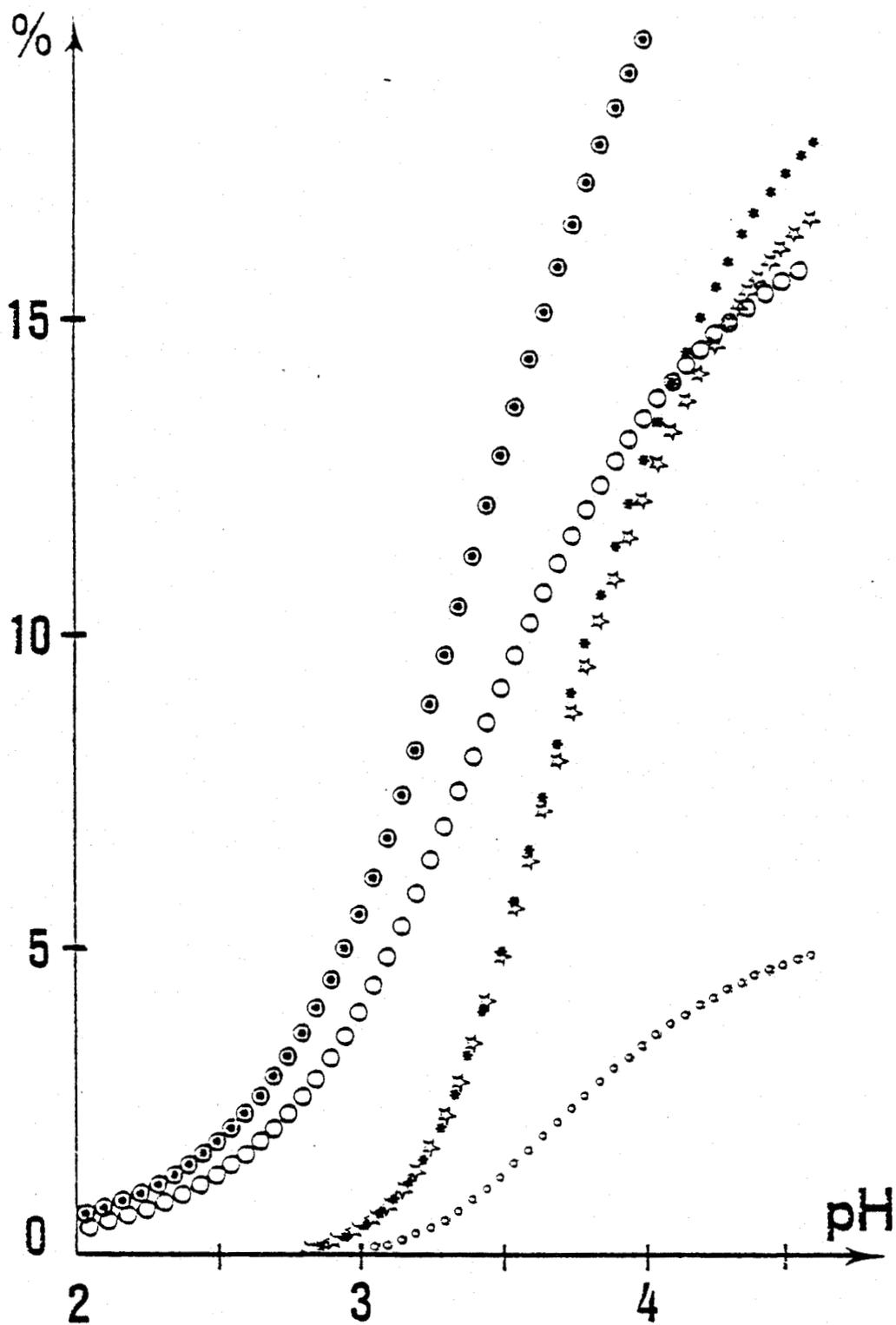


DIAGRAMME DES FRACTIONS MOLAIRES

V. A = M. M. V. A. = Fe = $2.5 \cdot 10^{-3}$ M



Fig. 3

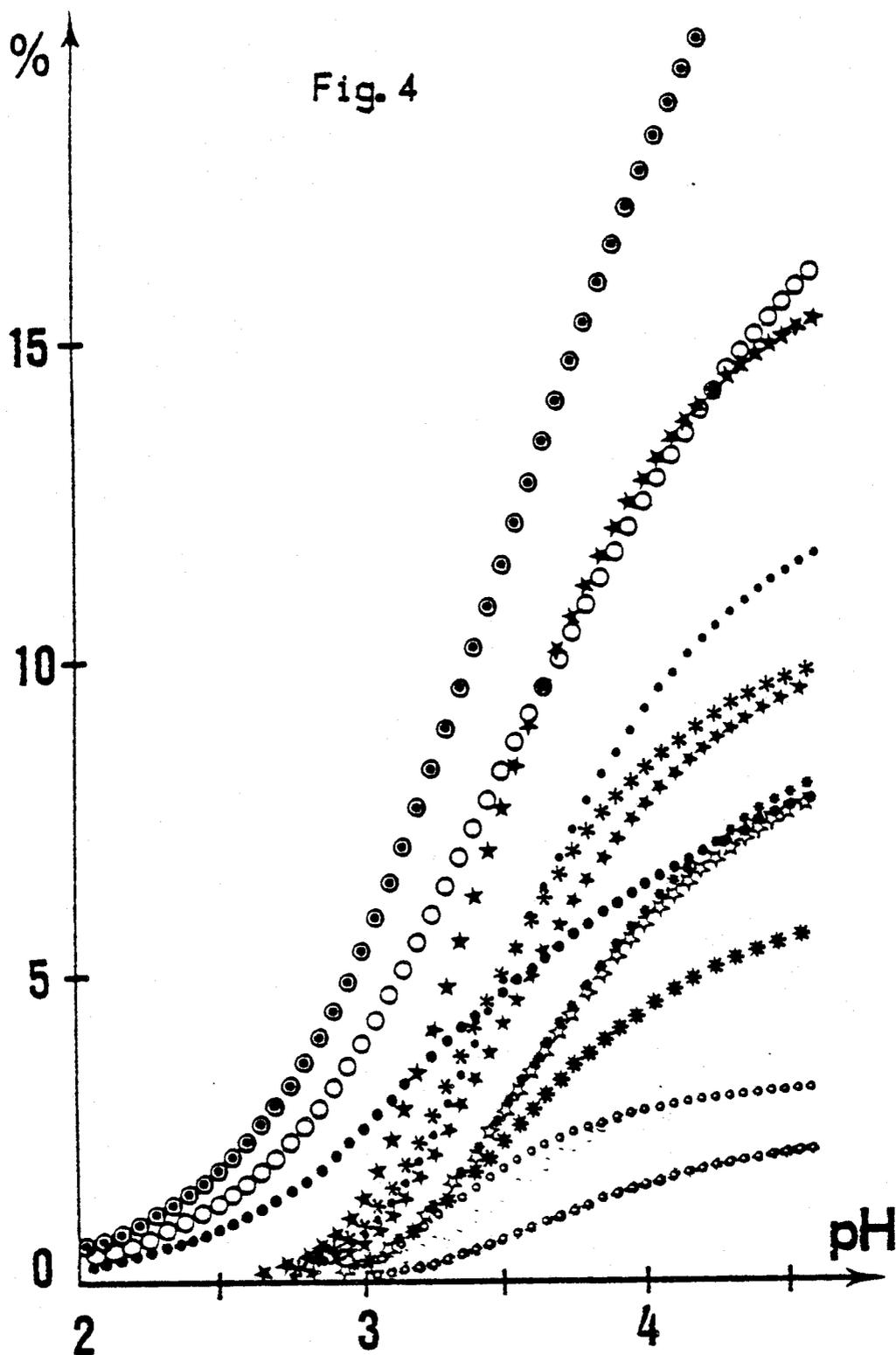
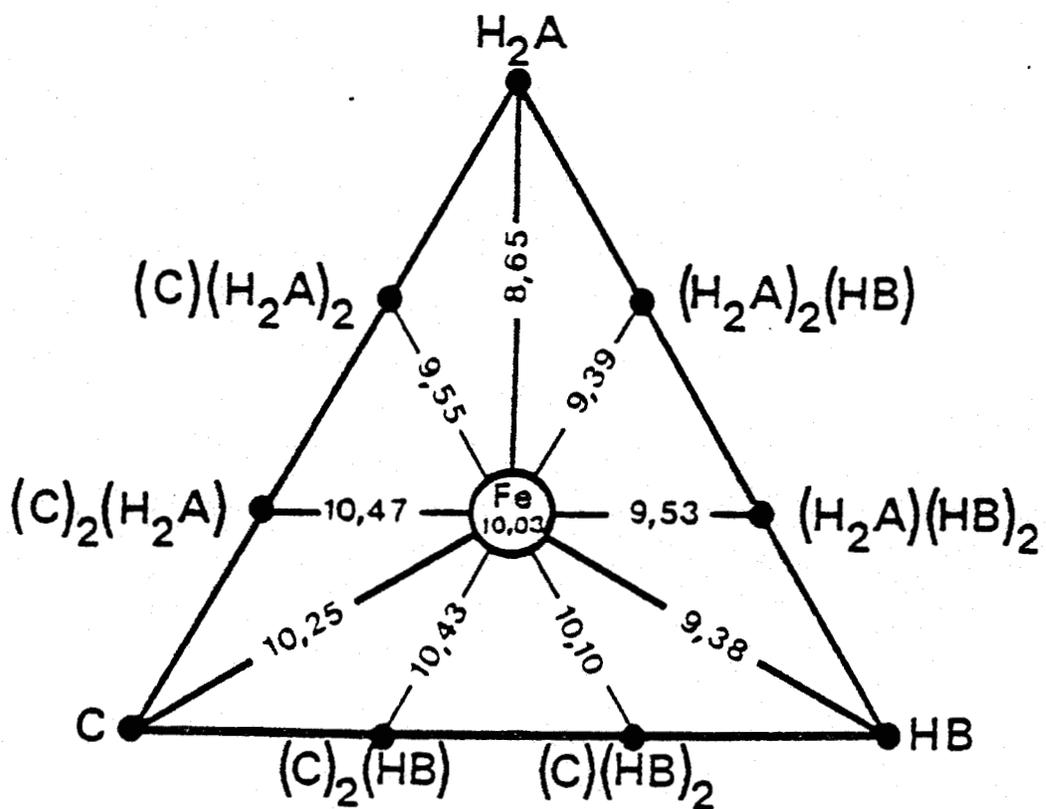


DIAGRAMME DES FRACTIONS MOLAIRES

V.A = M.M.V.A. = D.M.V.A. = Fe = $2.5 \cdot 10^{-3}$ M

Fig. 4



CONSTANTES D'EQUILIBRE DES DIFFERENTS COMPLEXES
EXPRIMEES EN log



Fig. 5

Les résultats que nous avons exposés dans le chapitre sont exclusivement relatifs à des chélates où interviennent des coordinats bidantés. Nous pouvons essayer de dégager l'essentiel de nos résultats en prenant comme critère la stabilité comparée de nos espèces mixtes à celle des simples.

A partir des valeurs expérimentales des constantes de stabilité des chélates simples ML_2 et ML'_2 et de celles du mixte MLL' dans le cas du cuivre, la constante K_r de l'équilibre $ML_2 + ML'_2 \rightleftharpoons 2 ML$ le signe et la valeur de $\log K_r$ déterminent la position de cet équilibre et par conséquent la tendance qu'aura l'espèce mixte à se former préférentiellement ou à partir des complexes simples. La constante K_r est reliée aux constantes de stabilité des espèces par l'expression

$$\log K_r = 2 \log \beta_{11} - (\log \beta_{20} + \log \beta_{02})$$

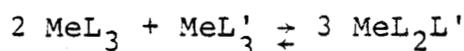
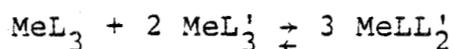
qui en permet un calcul facile.

En général, nous remarquons que lorsque les espèces simples ont des stabilités très voisines, l'espèce mixte présente une stabilité du même ordre mais plus élevée, c'est-à-dire que β_{11} est supérieur à β_{20} et à β_{02} .

S'il y a au contraire une grande différence de stabilité entre les espèces simples, le complexe mixte présente une stabilité intermédiaire, c'est-à-dire que β_{11} est compris entre β_{20} et β_{02} .

D'après nos valeurs de constantes de K_r , la substitution des positions 1 et 3 améliore la stabilité des complexes, sauf pour le mélange acide violurique - acide diméthyl-1,3 violurique.

Quant aux complexes mixtes du fer, nous devons cette fois examiner les constantes $K_{r_{12}}$ et $K_{r_{21}}$ des équilibres suivants :



Ces constantes sont reliées aux constantes de stabilité des espèces par les expressions :

$$K_{r_{12}} = \beta_{102}^3 / \beta_{130} / \beta_{103}^2$$

$$K_{r_{21}} = \beta_{120}^3 / \beta_{130}^2 / \beta_{103}$$

Il ressort dans notre cas, vu nos résultats, que la substitution progressive d'un ligand par un autre à caractère moins acide augmente la stabilité des complexes mixtes.

De nombreux facteurs peuvent influencer la stabilité des espèces mixtes en solution tels des effets électrostatiques (polarisation), thermodynamiques, d'interaction des coordina^ts, dissymétrie des complexes mixtes, mais dans notre cas, étant donné la proche parenté des ligands employés, nous ne pouvons envisager qu'un effet statique. En effet, les travaux de J. BJERRUM (2) permettent un calcul théorique des constantes de stabilité dans le cas de constantes successives :

$$K_n / K_{n+1} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n}$$

Les travaux de WATTERS (3), DE WITT (4), SCHAAP, Mc MASTERS et KANEMURA (6) ont étendu cette notion de déterminations statiques aux complexes mixtes.

Pour le cas des complexes mixtes, un facteur statistique intervient et est défini de la façon suivante. Avec des concentrations identiques en L et L', la probabilité pour que le premier coordina^t fixé soit L est de 1/2. La probabilité de formation de ML₃ est 1/2 x 1/2 x 1/2 = 1/8, de même pour ML₂L'. Les six probabilités restantes sont réparties également entre les espèces ML₂L' et MLL₂'. La probabilité statistique de former l'un ou l'autre de ces composés est donc trois fois plus grande que celle existant pour chaque complexe simple.

Ce facteur de SHARMA et SCHUBERT (7) n'est pas loin de la réalité dans la distribution des complexes pour les systèmes (M.M.V.A. - D.M.V.A.) et (V.A. - M.M.V.A.).

Un raisonnement semblable peut être utilisé dans le cas de complexe du type MLL' car la probabilité de formation de ML_2 étant $1/4$, celle de ML'_2 $1/4$, il reste deux possibilités sur quatre pour former le mixte d'où le facteur statistique 2 intervenant dans l'équation $\beta_{11} = 2 \beta_{20}^{1/2} \cdot \beta_{02}^{1/2}$.

Un nombre croissant de publications a permis de montrer que, dans quelques cas, $\log K_r$ croît linéairement avec la différence de stabilité des complexes simples binaires $\log \beta_{20} - \log \beta_{02}$.

Cette relation empirique valable dans certains cas est souvent mise en défaut et il ne semble pas que la corrélation soit établie de façon indubitable dans notre cas.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Y. VANDEWALLE, G. HUYGE-TIPREZ, J. NICOLE, B.S.C.F., 1981, 5-6, 210
- (2) J. BJERRUM, "Metal ammine formation in aqueous solution", P. Maase and Sen. Copenhagen (1941)
- (3) J.I. WATTERS, J. of the Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 1560
- (4) J.I. WATTERS, R. DE WITT, J. of the Amer. Chem. Soc., 1960, 83, 1333
- (5) N.B. SCHAAP, D.L. Mc MASTERS, J. of the Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4699
- (6) Y. KANEMURA, J.I. WATTERS, J. of inorg. nucl. Chem., 1967, 29, 1701
- (7) V.S. SHARMA, J. SCHUBERT, J. of chem., 1969, 46, 506
- (8) M.T. BECK, Chemistry of complex equilibria, 1970, VAN NOSTRAND, LONDON, p. 203



RESUME - CONCLUSION

Les études entreprises par le laboratoire, tout d'abord sur l'acide barbiturique, nous ont conduits naturellement à nous pencher par la suite sur les propriétés physico-chimiques des composés nitrosobarbituriques substitués soit en position 1 et 3 ou 2. La variochromie des violurates constitue le point intéressant car elle n'est pas encore à ce jour élucidée.

Les acides violuriques peuvent être préparés selon différentes voies : synthèse malonique et nitrosation du dérivé barbiturique obtenu, dégradation de la caféine ou de la théobromine. La pureté du composé a été le critère le plus important pour les études physico-chimiques que nous voulions effectuer.

Les études entreprises ont été faites sur l'acide violurique, premier terme de la série, l'acide monométhylviolurique, l'acide monoéthylviolurique, l'acide diméthyl-1,3 violurique et l'acide thio-2 violurique. La détermination des constantes d'acidité (1 à 3 selon les acides) a été entreprise par différentes techniques.

La conductimétrie a servi pour l'acide diméthyl-1,3 violurique, monoacide de force moyenne. Cette technique, longue et difficile par les côtés qu'elle oblige (pureté des produits, mesure de constante de cellule, eau distillée, atmosphère inerte sans CO_2) a permis d'obtenir la constante K_a et les conductances équivalentes limite Λ_0 de cet acide et de l'ion diméthyl-violurate. Du fait de leur coloration, soit en tant qu'acides, soit en tant que bases conjuguées, la spectrophotométrie U.V. - Visible a permis l'obtention des constantes, soit en milieu tampon malgré quelques interférences, soit en milieu de force ionique donnée avec mesure du pH. Les 2e et 3e acidités sont difficiles à déterminer vu l'instabilité du cycle pyrimidinique en milieu basique.

Par contre, en tenant compte des résultats obtenus par les autres méthodes, nous avons, après étalonnage des électrodes et particulièrement la relation $\text{pH} (-\log a_{\text{H}^+})$ et $-\log C$ (acide fort - force ionique déterminée) pu mettre un système automatique de

titrage avec pointe anti-diffusion plongeante. L'ensemble a servi par la suite pour les complexes simples et mixtes. L'utilisation de l'hélium à la place d'azote a amélioré très nettement les mesures.

Les résultats de la pHmétrie à force ionique 0,5 M (NaNO_3) montrent que la substitution progressive de H en fonction de 1 puis 3 diminue le caractère acide mais que celle de l'oxygène en position 2 par le soufre augmente ce même caractère.

D'après les résultats de la bibliographie, la conséquence de cette diminution ou augmentation conduit à des complexes de stabilité supérieure ou inférieure. Ceci est effectivement vérifié pour tous les complexes simples M/L de rapport 1/1 ou 1/2.

Parmi tous les métaux, le cobalt II se distingue par son oxydation spontanée, en présence d'air ou d'oxygène, en formant le complexe 1/3. Par contre, pour la triade Cu, Ni, Co, les constantes de stabilité suivent la règle de IRVING-WILLIAMS.

Les ions ferreux, quant à eux, forment un seul complexe très coloré et stable. Nous avons d'ailleurs observé que le couplage pHmétrie - spectrophotométrie visible (605 - 615 nm) introduit un phénomène photo-électrochimique conduisant à une diminution de pH relativement importante. Ce phénomène est actuellement à l'étude.

Il nous est apparu que, dans certains cas, (Cu^{2+} et Fe^{2+}) que la formation de complexes mixtes avec des ligands assez semblables pouvait être envisagée. La majorité des travaux antérieurs sur les complexes mixtes concerne des coordinats très différents. Aucune étude sur des ligands très semblables n'a été effectuée. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la stabilité des complexes mixtes (MLL' ou MLL'L") par rapport aux complexes parents, à l'exception de ceux des acides violurique et diméthyl violurique. Leur distribution est plutôt d'ordre statistique.

Par contre, le couplage pHmétrie - spectrophotométrie automatique va nous permettre une analyse d'abord qualitative des ions mono ou divalents puis quantitative.

ANNEXES

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE STABILITE DE COMPLEXE MIXTE $Cu(H_2A)(HB)$

```

0: dim A[3,3],T[5,7],V[60,2],U[60,2],M[4,4],P[4],G[4]
1: ent "Imprimer tout:cui(1);non(0)",W
2: ent "nb de couples?",R;R→P
3: ent "K=0 avec K7;sinonK=1;K?",K
4: if K=0;gto "K"
5: for J=1 to 3
6: for I=1 to 3
7: ent A[I,J]
8: next I
9: next J;gto 21
10: for I=1 to 5
11: for J=1 to 7
12: ent T[I,J]
13: next J
14: next I;gto 21
15: ent "nb de couples?",R;R→P
16: for I=1 to R
17: ent "Volume?",V[I,1]
18: ent "pH?",V[I,2]
19: next I;gto 21
20: "K":trk 1;ldf 0,A[*],T[*],V[*]
21: ent "changer soitA(1),P(2),V(3),rien(0)",K
22: if K=1;gto 5
23: if K=2;gto 10
24: if K=3;gto 15
25: C→N→Q
26: ent "ligand A ds X",X
27: ent "ligand B ds Y",Y
28: ent "metal Cu ds Z",Z
29: ent "complexe CuAB ds T",T
30: for I=1 to R
31: if V[I,2]<2.7;prt "changer pH;I=",I;ent "pH",V[I,2]
32: if V[I,2]<5.2;3→J
33: if V[I,2]<3.99;2→J
34: if V[I,2]<3.53;1→J
35: if V[I,2]>5.2;prt "changer pH;I=",I;ent "pH",V[I,2];gto 25
36: (A[3,J]*V[I,2]+A[2,J])*V[I,2]+A[1,J]*T
37: 10(-T)→T[5,3]
38: T[4,6]+V[I,1]→V
39: for K=1 to 4
40: T[K,1]*T[4,6]/V→T[K,2]
41: next K
42: T[4,2]*V[I,1]/T[4,6]→T[4,2]
43: 10(-v[I,2])→H
44: H/T[1,3]→T[3,3]
45: H/T[2,3]→T[4,3]
46: T[5,1]/H→T[5,2]
47: "RE":(1+T[3,3]+T[1,4]*Z+2*T[1,5]*Z*X)*X+T-T[1,2]→F[1]
48: (1+T[4,3]+T[2,4]*Z+2*T[2,5]*Z*Y)*Y+T-T[2,2]→F[2]
49: (1+T[1,4]*X+T[2,4]*Y+T[1,5]*X2+T[2,5]*Y2)*Z+T-T[3,2]→F[3]
50: X+Y+2*T[3,2]+T[5,2]-Z*(2+T[1,4]*X+T[2,4]*Y)-T[4,2]-T[5,3]→F[4]

```

8115
LILLE

```

51: (T[1,4]+4*T[1,5]*X)*Z+1+T[3,3]-M[1,1]
52: C+M[1,2]-M[2,1]-M[4,4]
53: 1-M[1,4]-M[2,4]-M[3,4]
54: (T[1,4]+2*T[1,5]*X)*X-M[1,3]
55: (T[2,4]+4*T[2,5]*Y)*Z+1+T[4,3]-M[2,2]
56: (T[2,4]+2*T[2,5]*Y)*Y-M[2,3]
57: (T[1,4]+2*T[1,5]*X)*Z-M[3,1]
58: (T[2,4]+2*T[2,5]*Y)*Z-M[3,2]
59: (T[1,4]+T[1,5]*X)*X+(T[2,4]+T[2,5]*Y)*Y+1-M[3,3]
60: 1-T[1,4]*Z-M[4,1]
61: 1-T[2,4]*Z-M[4,2]
62: -2-T[1,4]*X-T[2,4]*Y-M[4,3]
63: inv M-M
64: mat M-F-G
65: X-G[1]->X
66: Y-G[2]->Y
67: Z-G[3]->Z
68: T-G[4]->T
69: if X>T[1,2] or X<0;ent "changer X",X
70: if Y>T[2,2] or Y<0;ent "changer Y",Y
71: if Z>T[3,2] or Z<0;ent "changer Z",Z
72: if T>T[1,2] or T>T[2,2];ent "changer T",T
73: if T>T[3,2] or T<0;ent "changer T",T
74: if abs(G[1]/X)>T[5,6];gto "RE"
75: if abs(G[2]/Y)>T[5,6];gto "RE"
76: if abs(G[3]/Z)>T[5,6];gto "RE"
77: if abs(G[4]/T)>T[5,6];gto "RE"
78: T/(X*Y*Z)->T[3,7]->U[I,1]
79: X-T[1,6];Y-T[2,6]
80: Z-T[3,5];T-T[3,6]
81: T[1,4]*Z*X-T[4,4]
82: T[1,5]*Z*X^2-T[4,5]
83: T[2,4]*Z*Y-T[5,4]
84: T[2,5]*Z*Y^2-T[5,5]
85: X*T[3,3]->T[1,7]
86: Y*T[4,3]->T[2,7]
87: W+1-W
88: Q+T[3,7]-Q
89: Q/W->T[4,7]
90: if W=0;gto +6
91: fmt 1,6e15,6
92: wrt 6.1,T[1,6],T[1,7],T[4,4],T[4,5],T[3,6],T[1,2]
93: wrt 6.1,T[2,6],T[2,7],T[5,4],T[5,5],T[4,6],T[2,2]
94: wrt 6.1,T[3,5],T[5,3],T[4,2],V[I,1],T[3,7],V[I,2]
95: wrt 6,"NOUVELLES VALEURS"
96: next I
97: "V":for K=1 to P
98: if W=0;gto +3
99: fmt 3,5e20,6
100: wrt 6.3,V[K,1],V[K,2],U[K,1],U[K,2],T[4,7]
101: abs((U[K,1]-T[4,7])*100/T[4,7])->U[K,2]
102: next K
103: U[1,2]->A
104: for K=2 to P
105: if U[K,2]>A;U[K,2]->A;K-G
106: next K
107: ent "print VetU[60,2],oui(1),non(0)",W
108: if W=1;gto "V"
109: if U[1,2]=A;1-G

```

```

110: beep;prt "ecart:",A
111: ent "effacer:oui?(1);non(2)",K
112: if K=2;gto "ABS"
113: for K=1 to 2
114: U[G,K]→A;U[P,K]→U[G,K];A→U[P,K]
115: V[G,K]→A;V[P,K]→V[G,K];A→V[P,K]
116: next K
117: (T[4,7]*P-U[P,1])/(P-1)→T[4,7]
118: P-1→P;gto "V"
119: "ABS":C→L
120: for K=1 to P
121: (U[K,2]*T[4,7]/100)2+L→L
122: next K
123: (L/(P-1))5+M
124: wrt 6,M
125: 0→r1→r2→r3
126: for K=1 to P
127: if U[K,1]≥T[4,7]-M and U[K,1]≤T[4,7]+M;r1+1→r1
128: if U[K,1]≥T[4,7]-2*M and U[K,1]≤T[4,7]+2*M;r2+1→r2
129: if U[K,1]≥T[4,7]-3*M and U[K,1]≤T[4,7]+3*M;r3+1→r3
130: next K
131: r1*100/P→r1
132: r2*100/P→r2
133: r3*100/P→r3
134: prt "+ou-s,r1:",r1
135: prt "+ou- 2*s ,r2:",r2
136: prt "+ou- 3*s ,r3:",r3
137: ent "print T[5,7]oui(1);non(0)",W
138: if W=0;gto +7
139: wrt 6,"Valeurs T[1,K],T[2,K],T[3,K],T[4,K],T[5,K]"
140: for K=1 to 7
141: fmt 4,5e15.6
142: wrt 6.4,T[1,K],T[2,K],T[3,K],T[4,K],T[5,K]
143: next K
144: prt "bmoyen CuAB:",T[4,7]
145: end
*16667

```



Répartition des complexes du cuivre en fonction du pH

```

0: dim T[12,4],A[3,4],A[4,4],N[3,3],F[4],L[3],V[5],U[5]
1: dim d[3],G[4],C[5,3]
2: for I=1 to 5;for J=1 to 3;ent C[I,J];next J;next I
3: for I=1 to 5;for J=1 to 3;C[I,J]=T[I+1,J];next J;next I
4: ent "no de couples V,pH",D
5: if D=0;gto "EE"
6: dim R[D,2]
7: 0→B
8: for I=1 to D;ent "V",R[I,1];ent "pH",R[I,2];next I
9: "EE":le=10→T[10,4]→T[3,4];10(-13.84)→T[5,4];100→T[12,1]
10: ent "correction de volume oui(1);non(0)",C
11: ent "indiquer etalonnage oui(1);non(0)",E
12: ent "Imprimer oui(1);non(0)",r1
13: ent "tracer pH=f(V) oui(1);non(0)",r2
14: ent "titre NaOH ou HNO3",T[9,4]
15: ent "pH maximum",T[12,3]
16: ent "pas du pH",T[12,2]
17: ent "A",X
18: ent "B",Y
19: ent "C",N
20: ent "Cu",Z;T[1,4]→T[11,4]
21: for I=1 to 5;C[I,3]→T[I+1,2];C[I,2]→T[I+1,1];next I;0→T[5,1]→T[6,2]
22: if E=0;gto "NL"
23: for I=1 to 3;for J=1 to 4;ent "Coeff.A[I,J]",A[I,J];next J;next I
24: "NL":ent "no de ligands 2 ou 3?",R
25: ent "Conc. en Cu",T[1,4];T[1,4]→T[11,4]
26: if R=3;gto "FER"
27: ent "VA-MMVA(1);DMVA-VA(2);MMVA-DMVA(3)",T[4,4]
28: 0→T[5,1]→T[6,2]
29: for I=1 to 5;0→T[I,3];next I
30: if T[4,4]=1;gto "VA"
31: if T[4,4]=2;gto "DV"
32: if T[4,4]=3;gto "MD"
33: "VA":ent "Conc. en VA",T[1,1];ent "Conc. en MMVA",T[1,2]
34: for I=1 to 5;C[I,1]→T[I+1,1];C[I,2]→T[I+1,2];gto "ZZ"
35: "DV":for I=1 to 5;C[I,3]→T[I+1,1];C[I,1]→T[I+1,2];next I;0→T[5,1]→T[6,2]
36: ent "Conc. en DMVA",T[1,1];ent "Conc. en MMVA",T[1,2];gto "ZZ"
37: "MD":for I=1 to 5;C[I,3]→T[I+1,2];C[I,2]→T[I+1,1];next I;0→T[5,1]→T[6,2]
38: ent "Conc. en MMVA",T[1,1];ent "Conc. en DMVA",T[1,2];gto "ZZ"
39: "FER":ent "Conc. en VA",T[1,1];ent "Conc. en MMVA",T[1,2]
40: ent "Conc. en DMVA",T[1,3]
41: for I=1 to 5;for J=1 to 3;C[I,J]→T[I+1,J];next J;next I
42: "ZZ":for I=1 to 4;T[1,I]→T[11,I];next I
43: ent "pH par pas,oui(1);non(0)",r3
44: for I=1 to 12;fmt 3,4el6.6;wrt 6.3,T[I,1],T[I,2],T[I,3],T[I,4];next I
45: ent "pH de depart",r4
46: if r3=0;gto "P"
47: if r3=1;gto "R"
48: "P":d+1→B;R[3,2]→r4
49: "R":if r4<5.2;3→J
50: if r4<3.99;2→J

```

```

51: if r4<3.53;l→J
52: if r4<2.9;4→J
53: (A[3,J]*r4+A[2,J])*c4+A[1,J]→F
54: 10-(P)→F[2,4];10-(-r4)→J;F[5,4]/d→F[6,4]
55: "RE":if R=2;0→W
56: X→V[1]→V[4];Y→V[2]→V[5];N→V[3]
57: 1+F[3,1]*X+F[3,2]*Y+F[3,3]*N+F[4,1]*X*X+F[4,2]*Y*Y+F[4,3]*N*N→A[4,4]
58: A[4,4]+F[6,1]*X*Y+F[5,1]*X*N+F[6,2]*Y*N→M[4,4]
59: A[4,4]*Z-T[1,4]→F[4]
60: 0→Q;F[10,4]→V
61: for i=1 to R
62: (F[3,i]+4*T[4,i]*V[i]+F[6,i]*V[i+1]+F[5,i]*V[i+2])*Z→A[i,i]
63: A[i,i]+d/F[2,i]+1→M[i,i]
64: (M[i,i]-2*T[4,i]*Z*V[i])*V[i]-F[1,i]→F[i]
65: F[3,i]*V[i]+2*T[4,i]*V[i]*V[i]+F[6,i]*V[i]*V[i+1]→A[i,4]
66: A[i,4]+F[5,i]*V[i]*V[i+2]→A[i,4]
67: i+1→J
68: if i=3;i-2→J
69: F[6,i]*V[i+1]*Z→M[J,i]
70: F[6,i]*V[i]*Z→M[i,J]
71: (F[3,i]+2*T[4,i]*V[i]+F[6,i]*V[i+1]+F[5,i]*V[i+2])*Z→A[4,i]
72: next i
73: if R=3;gto "PROIS"
74: for i=1 to 2;A[4,i]→A[3,i];M[i,4]→A[i,3];next i
75: A[4,4]→A[3,3]
76: for i=1 to 3;for J=1 to 3;A[i,J]→N[i,J];next J;next i
77: F[1]→L[1];F[2]→L[2];F[4]→L[3]
78: inv N→W
79: mat W*L→d
80: X-d[1]→X;Y-d[2]→Y;Z-d[3]→Z
81: gso "PR";0→W
82: if Q=1;gto "RE"
83: gto "ESP"
84: "PR":if X>F[1,1] or X<0;ent "changer A",X
85: if Y>F[1,2] or Y<0;ent "changer B",Y
86: if Z>F[1,4] or Z<0;ent "changer Cu",Z
87: if abs(d[1]/X)>F[3,4];1→Q
88: if abs(d[2]/Y)>F[3,4];1→J
89: if abs(d[3]/Z)>F[3,4];1→Q
90: ret
91: "PROIS":inv A→A
92: mat A*F→G
93: X-G[1]→X;Y-G[2]→Y;N-G[3]→N;Z-G[4]→Z
94: if N>F[1,3] or N<0;ent "changer C",N
95: G[1]→d[1];G[2]→d[2];G[4]→H[3]
96: gso "TR"
97: if abs(G[3]/N)>F[3,4];gto "RE"
98: if Q=1;gto "RE"
99: "ESP":X→J[1]→J[4];Y→J[2]→J[5];N→J[3]
100: for i=1 to R
101: F[3,i]*J[i]*Z→F[7,i]
102: F[4,i]*J[i]*J[i]*Z→T[3,i]
103: F[6,i]*J[i]*J[i+1]*Z→T[9,i]
104: J[i]*d/F[2,i]→F[10,i]
105: next i
106: if R=2;0→F[7,3]→F[3,3]→F[9,3]→F[10,3]
107: if C=0;gto "C"
108: X+Y+N+F[6,4]-2*Z-T[7,1]-T[7,2]-T[7,3]-T[2,4]+2*T[1,4]→F[7,4]
109: abs(F[7,4])→F[8,4]
110: F[12,1]*T[3,4]/(F[9,4]-F[8,4])→F[10,4]

```

```

111: for I=1 to 4;F[11,I]*F[12,1]/(F[12,1]+F[10,4])*T[1,I];next I
112: if abs((F[10,4]-v)/v)>1e-6;goto "RE"
113: "C":if r1=0;goto "S"
114: fmt 1,6e16.6
115: wrt 6.1,r4,F[10,4],X,Y,W,Z
116: fmt 3,4e16.6
117: wrt 6.1,T[9,1],T[9,2],T[7,1],T[7,2],T[7,3],T[7,4]
118: wrt 6.1,T[2,4],T[9,3],T[8,1],T[3,2],T[8,3],T[6,4]
119: wrt 6.3,T[10,1],T[10,2],T[10,3]
120: "S":if r2=0;goto "U"
121: plt r4,T[10,1],1
122: cplt -.3,-.3;lbl "+"
123: plt r4,X,1;cplt -.3,-.3;lbl "+"
124: plt r4,T[7,1],1;cplt -.3,-.3;lbl "+"
125: plt r4,T[8,1],1;cplt -.3,-.3;lbl "+"
126: plt r4,T[9,1],1;cplt -.3,-.3;lbl "*"
127: plt r4,T[10,2],1;cplt -.3,-.3;lbl "X"
128: plt r4,Y,1;cplt -.3,-.3;lbl "X"
129: plt r4,T[7,2],1;cplt -.3,-.3;lbl "X"
130: plt r4,T[8,2],1;cplt -.3,-.3;lbl "X"
131: plt r4,Z,1;cplt -.3,-.3;lbl "O"
132: plt r4,T[10,3],1;cplt -.3,-.3;lbl "O"
133: plt r4,W,1;cplt -.3,-.3;lbl "O"
134: plt r4,T[7,3],1;cplt -.3,-.3;lbl "O"
135: plt r4,T[8,3],1;cplt -.3,-.3;lbl "O"
136: plt r4,T[9,3],1;cplt -.3,-.3;lbl "$"
137: plt r4,T[9,2],1;cplt -.3,-.3;lbl "#"
138: "U":if r3=0;goto "P"
139: r4+F[12,2]*r4
140: if r4>=T[12,3];goto "ST"
141: goto "R"
142: "ST":for I=1 to 4;F[11,I]*F[1,I];next I
143: stop
144: "P1":for I=1 to D
145: plt R[I,1],R[I,2],1
146: cplt -.3,-.3
147: lbl "+"
148: cplt -.7,.3;iplt 0,0
149: next I
150: pen
*6635

```

Détermination des constantes de stabilité des complexes mixtes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{A})_2$ (HB)
et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{A})(\text{HB})_2$

```
G: dim A[3,3],R[7,5],V[40,2],W[40,2],S[7,5],T[7,5],F[4],L[2],C[2]
1: dim P[3],U[41,2]
2: ent "K=0avecK7,sinonK=1;K?",K
3: if K=0;gto "AB"
4: for J=1 to 3
5: for I=1 to 3
6: ent A[I,J]
7: next I
8: next J
9: for I=1 to 7
10: for J=1 to 5
11: ent R[I,J]
12: next J
13: next I
14: for I=1 to 40
15: ent "Volume?dans V",V[I,1]
16: ent "pH?",V[I,2]
17: next I
18: beep
19: for I=1 to 40
20: ent "Volume?,ds W[I,J]",W[I,1]
21: ent "pH?",W[I,2]
22: next I
23: for I=1 to 7
24: for J=1 to 5
25: ent S[I,J]
26: next J
27: next I;gto 29
28: "AB":trk 1;ldf 2,A[*],R[*],V[*],W[*],S[*]
29: 40→R;40→P[1]→P[2];0→P[3]
30: C→L[2];1→L[1]
31: "NQ":0→N→Q
32: for I=1 to R
33: if L[2]=1;W[I,1]→C[1];W[I,2]→C[2];gto "H"
34: "VN":V[I,1]→C[1];V[I,2]→C[2]
35: "H":if C[2]<2.7;prt "changer pH";stp
36: if C[2]<3.4;1→J;gto 40
37: if C[2]<4.03;2→J;gto 40
38: if C[2]<5.2;3→J;gto 40
39: if C[2]>5.2;prt "changer pH";stp
40: (A[3,J]*C[2]+A[2,J])*C[2]+A[1,J]→T
41: if L[2]=0;gto "RTVW"
42: for V=1 to 7
43: for W=1 to 5
44: S[V,W]→T[V,W]
45: next W
46: next V
47: gto "T"
48: "RTVW":for V=1 to 7
49: for W=1 to 5
50: R[V,W]→T[V,W]
```

```

51: next W
52: next V
53: "T":10^(-T)→T[5,3]
54: 110+C[1]→V
55: for K=1 to 4
56: T[K,1]*110/V→T[K,2]
57: next K
58: T[4,2]*C[1]/110→T[4,2]
59: 10^(-C[2])→H
60: T[5,1]/H→T[5,2]
61: H/T[6,1]→T[1,3]
62: T[4,3]+T[5,3]→L
63: -T[5,3]*T[3,2]/L+T[1,2]+T[2,2]-T[5,3]-T[4,2]+T[5,2]+T[2,3]
64: T[6,2]/H→T[3,3]
65: 3*T[3,2]-T[1,2]-T[2,2]→T[3,5]
66: C→A;T[1,2]→B
67: "BORN":A→X
68: gsb "YFX"
69: Y→C
70: if abs(Y)<10^(-11);gto "RA"
71: B→X
72: gsb "YFX"
73: Y→D
74: if abs(Y)<10^(-11);gto "RB"
75: if C*D<0;gto "SEC"
76: if C=0;gto "RA"
77: if D=0;gto "RB"
78: if C*D>0;if L[2]=0;gto "bMABB"
79: beep;dsp "bMAAB a changer,binit.",T[7,4]
80: ent "",T[7,4];T[7,4]→S[7,4]
81: 0→N→Q;l→I
82: W[I,1]→C[1];W[I,2]→C[2];gto "H"
83: "bMABB":beep;dsp "bMABB?,binit.:",T[7,3]
84: ent "",T[7,3];T[7,3]→R[7,3]
85: 0→N→Q;l→I;gto "VN"
86: "SEC":A-C*(B-A)/(D-C)→S
87: S→X
88: gsb "YFX"
89: Y→E
90: if abs(E)<10^(-11);gto "RSEC"
91: if E=0;gto "RSEC"
92: if E*D<0;gto "XA"
93: (A+S)/2→X
94: gsb "YFX"
95: if Y*E<0;gto "XB"
96: (A+S)/2→B
97: gto "COMPT"
98: "YFX":X*T[1,3]→T[1,5]
99: T[2,3]-T[1,5]+T[2,5]
100: T[3,3]*T[2,5]+T[2,4]
101: (T[3,5]+T[1,5]+T[2,5]+X+T[2,4])/3→T[3,4]
102: T[7,1]*T[3,4]*X^3→T[4,4]
103: T[7,2]*T[3,4]*T[2,4]^3→T[5,4]
104: T[7,3]*T[3,4]*X*T[2,4]^2→T[6,3]
105: T[7,4]*T[3,4]*T[2,4]*X^2→T[6,4]
106: (T[2,2]-T[2,4]-T[2,5]-T[6,4]-3*T[5,4])/2→F[1]
107: F[1]-T[1,2]+T[1,5]+X+3*T[4,4]+2*T[6,4]→F[3]
108: (T[1,2]-X-T[1,5]-3*T[4,4]-T[6,3])/2→F[2]
109: F[2]-T[2,2]+T[2,4]+T[2,5]+3*T[5,4]+2*T[6,3]→F[4]
110: L[2]*F[3]+L[1]*F[4]→Y

```

```

111: ret
112: "XA":S→A
113: (A+B)/2→M→X
114: gsb "YFX"
115: if Y*E<0;M→B;gto "COMPT"
116: M→A;gto "COMPT"
117: "XB":S→B
118: (S+A)/2→A
119: gto "COMPT"
120: "COMPT":A→X
121: gsb "YFX"
122: Y→C
123: if abs(Y)<10(-11);gto "RA"
124: B→X
125: gsb "YFX"
126: Y→D
127: if abs(D)<10(-11);gto "RB"
128: if C=0;gto "RA"
129: if D=0;gto "RB"
130: if C*D<0;gto "ECMIN"
131: prt "initialiserA,B";ent "Ainf",A;ent "Bsup",B;gto "COMPT"
132: "ECMIN":if abs((B-A)/B)<T[7,5];gto "RMOY"
133: gto "SEC"
134: "RMOY":(A+B)/2→T[1,4]
135: gto "lasuite"
136: "RA":A→T[1,4];gto "lasuite"
137: "RB":B→T[1,4];gto "lasuite"
138: "RSEC":S→f[1,4];gto "lasuite"
139: "lasuite":T[1,4]→X
140: gsb "YFX"
141: if L[2]=0;gto "PT"
142: F[1]→F[6,3]
143: T[6,3]/T[3,4]/T[2,4]/T[2,4]/T[1,4]→T[7,3]→U[I,1]
144: N+1→N
145: Q+T[7,3]→Q
146: Q/N→T[5,5]
147: for V=1 to 7
148: for W=1 to 5
149: T[V,W]→S[V,W]
150: next W
151: next V
152: next I
153: 1+P[3]→P[3]
154: if P[3]=2;gto "Chx"
155: gto "ABS"
156: "Chx":for K=1 to P[2]
157: abs((U[K,1]-T[5,5])*100/T[5,5])→U[K,2]
158: next K
159: "V":U[1,2]→A
160: for K=2 to P[2]
161: if U[K,2]>A;U[K,2]→A;K→G
162: next K
163: if U[1,2]=A;1→G
164: beep;prt "ds W[I,J],ecart:",A
165: ent "oui?(1),non?(2)",K
166: if K=2;gto "ABS"
167: for K=1 to 2
168: U[G,K]→A;U[P[2],K]→U[G,K];A→U[P[2],K]
169: W[G,K]→A;W[P[2],K]→W[G,K];A→W[P[2],K]
170: next K

```

```

171: (T[5,5]*P[2]-U[P[2],1])/(P[2]-1)+T[5,5]
172: P[2]-1+P[2];gto "V"
173: "FT":F[2]+T[6,4]
174: T[6,4]/T[3,4]/T[2,4]/T[1,4]/T[1,4]+T[7,4]+U[I,1]
175: N+1+N
176: Q+T[7,4]+Q
177: Q/N+T[6,5]
178: for V=1 to 7
179: for W=1 to 5
180: T[V,W]+R[V,W]
181: next W
182: next V
183: next I
184: 1+P[3]+P[3]
185: if P[3]=1;gto "choix"
186: gto "PLS"
187: "choix":for K=1 to P[1]
188: abs((U[K,1]-T[6,5])*100/T[6,5])+U[K,2]
189: next K
190: C+U[P[1]+1,2]
191: for K=1 to P[1]
192: U[P[1]+1,2]+U[K,2]+U[P[1]+1,2]
193: next K
194: U[P[1]+1,2]/(K-1)+U[P[1]+1,2]
195: "U":U[1,2]+A
196: for K=2 to P[1]
197: if U[K,2]>A;U[K,2]+A;K+G
198: next K
199: if U[1,2]=A;1+G
200: beep;prt "ds V[I,J],ecart?:",A
201: ent "oui?(1),non?(2)",K
202: if K=2;gto "PLS"
203: for K=1 to 2
204: U[G,K]+A;U[P[1],K]+U[G,K];A+U[P[1],K]
205: V[G,K]+A;V[P[1],K]+V[G,K];A+V[P[1],K]
206: next K
207: (T[6,5]*P[1]-U[P[1],1])/(P[1]-1)+T[6,5]+R[6,5]
208: P[1]-1+P[1];gto "U"
209: "PLS":R[6,5]+R[7,4]+S[7,4]
210: prt "bmoyenMA2B:",R[6,5]
211: C+L[1];1+L[2];P[2]+R
212: gto "NQ"
213: "ABS":if abs((S[5,5]-P)/S[5,5])<.000001;gto "fin"
214: S[5,5]+P+S[7,3]+R[7,3]
215: prt "bmoyenMAB2:",S[7,3]
216: 1+L[1];0+L[2];P[1]+R;gto "NQ"
217: "fin":prt "fin"
218: prt "bMAB2:",S[5,5]
219: prt "bMA2B:",R[7,4]
220: fmt 2,5el6.6;fmt 3,3el6.6
221: for I=1 to 7;wrt 6.2,R[I,1],R[I,2],R[I,3],R[I,4],R[I,5];next I
222: for I=1 to 7;wrt 6.2,S[I,1],S[I,2],S[I,3],S[I,4],S[I,5];next I
223: for I=1 to 7;wrt 6.2,T[I,1],T[I,2],T[I,3],T[I,4],T[I,5];next I
224: for I=1 to 3;wrt 6.3,A[I,1],A[I,2],A[I,3];next I
225: end

```

*14562

Détermination de la constante de stabilité du complexe mixte $\text{Fe}(\text{H}_2\text{A})(\text{HB})(\text{C})$

```

0: dim M[5,5],F[5],G[5],N[5,5],V[40,2],T[12,6],A[3,2]
1: ent "avec K? oui(1);non(0)",K
2: if K=1;gto "K"
3: ent "Precision?(1e-06)",T[7,4]
4: for J=1 to 2;for I=1 to 3;ent A[I,J];next I;next J
5: ent "Atotal",T[1,5];ent "Btotal",T[2,5]
6: ent "Ctotal",T[3,5];ent "Fe total",T[4,5]
7: ent "k2 (HSO4/SO4):3.98e-02?",T[5,5]
8: ent "Ka",T[3,1];ent "Kb",T[3,2];ent "Kc",T[3,3]
9: ent "K(MA3)",T[4,1];ent "K(MB3)",T[4,2];ent "K(MC3)",T[4,3]
10: ent "K(MA2B)",T[6,1];T[6,1]*T[6,2]
11: ent "K(MAB2)",T[8,1];T[8,1]*T[8,2]
12: ent "K(MA2C)",T[9,1];T[9,1]*T[11,3]
13: ent "K(MAC2)",T[11,1];T[11,1]*T[9,3]
14: ent "K(MB2C)",T[9,2];T[9,2]*T[8,3]
15: ent "K(MBC2)",T[11,2];T[11,2]*T[6,3]
16: ent "Titre NaOH",T[6,5];ent "Kw",T[7,5]
17: ent "Volume initial",r1;r1*T[8,4]
18: for I=1 to 40;for J=1 to 2;ent V[I,J];next J;next I
19: ent "A",A;ent "B",B;ent "C",C;ent "Fe",M;ent "FeABC",N
20: A*T[2,1]*T[7,2]*T[10,3];B*T[7,1]*T[2,2]*T[7,3]
21: C*T[10,1]*T[10,2]*T[2,3];M*T[5,1]*T[5,2]*T[5,3]
22: N*T[12,1]*T[12,2]*T[12,3]
23: if K=0;gto +2
24: "K":110*r1;trk 1;ldf 5,V[*],T[*],A[*];r1*T[8,4]
25: for I=1 to 40;V[I,1]*r2;V[I,2]*r3;T[8,4]*r1
26: T[1,5]*r1/(r1+r2)*T[1,1]
27: T[2,5]*r1/(r1+r2)*T[1,2]
28: T[3,5]*r1/(r1+r2)*T[1,3]
29: T[4,5]*r1/(r1+r2)*T[1,4]
30: T[6,5]*r2/(r1+r2)*T[2,4]
31: if r3<4,C3;2*J
32: if r3<3,4;1*J
33: if r3>5;stp
34: (A[3,J]*r3+A[2,J])*r3+A[1,J]*r
35: 10^(-T)*r5*T[3,4];10^(-r3)*r4*T[4,4]
36: T[7,5]/T[4,4]*T[5,4]
37: (2*T[5,5]+T[3,4])*T[1,4]/(T[5,5]+T[3,4])*T[6,4]
38: gto "D"
39: "R":(T[6,K]*T[7,K]+T[9,K]*T[10,K])*4*T[5,K]*T[2,K]*U
40: (T[7,K]*T[7,K]*T[8,K]+T[11,K]*T[10,K]*T[10,K])*T[5,K]*U*U
41: 9*T[4,K]*T[5,K]*T[2,K]*T[2,K]*r4/T[3,K]*1*U*U
42: (T[6,K]*T[2,K]+T[8,K]*T[7,K])*2*T[2,K]*T[5,K]*V
43: (T[9,K]*T[2,K]+T[11,K]*T[10,K])*2*T[2,K]*T[5,K]*W
44: ((T[6,K]*T[7,K]+T[9,K]*T[10,K])*2+3*T[4,K]*T[2,K])*T[2,K]*D
45: (T[8,K]*T[7,K]*T[7,K]+T[11,K]*T[10,K]*T[10,K]+D)*T[2,K]*D
46: (T[6,K]*T[7,K]+T[9,K]*T[10,K])*2*T[2,K]+T[8,K]*T[7,K]*T[7,K]*E
47: (T[11,K]*T[10,K]*T[10,K]+3*T[4,K]*T[2,K]*T[2,K]+E)*T[5,K]*E
48: (T[6,K]*T[7,K]+T[9,K]*T[10,K])*2*T[2,K]+T[8,K]*T[7,K]*T[7,K]*G
49: (3*T[4,K]*T[2,K]*T[2,K]+T[11,K]*T[10,K]*T[10,K]+G)*T[5,K]*1*G
50: ret
51: "D":A*T[2,1]*T[7,2]*T[10,3];B*T[7,1]*T[2,2]*T[7,3]
52: C*T[10,1]*T[10,2]*T[2,3];M*T[5,1]*T[5,2]*T[5,3]
53: N*T[12,1]*T[12,2]*T[12,3]
54: 1*K;gsb "R"

```

```

55: U←M[1,1];V←M[1,2];W←M[1,3];D←M[1,4];E←M[4,1];G←M[5,1]
56: 2←K;gsb "R"
57: U←M[2,2];V←M[2,1];W←M[2,3];D←M[2,4];E←M[4,2];G←M[5,2]
58: 3←K;gsb "R"
59: U←M[3,3];V←M[3,2];W←M[3,1];D←M[3,4];E←M[4,3];G←M[5,3]
60: (T[6,1]*T[2,1]+T[8,1]*T[7,1])*T[2,1]*T[7,1]→H
61: (T[9,1]*T[2,1]+T[11,1]*T[10,1])*T[2,1]*T[10,1]+H→H
62: (T[9,2]*T[7,1]+T[11,2]*T[10,1])*T[7,1]*T[10,1]+H→H
63: T[4,1]*T[2,1]*T[2,1]*T[2,1]+T[4,2]*T[7,1]*T[7,1]*T[7,1]+H→H
64: T[4,3]*T[10,1]*T[10,1]*T[10,1]+H+1→H
65: H←M[4,4];H←3→M[5,4]
66: for Z=1 to 5;1←M[Z,5];next Z
67: for Z=1 to 3
68: M[Z,4]*T[5,1]+T[12,1]+T[2,Z]+T[2,Z]*r4/T[3,Z]-T[1,Z]→F[Z]
69: next Z
70: M[4,4]*T[5,1]+T[12,1]-T[1,4]→F[4]
71: M[5,4]*T[5,1]+T[12,1]+T[2,1]+T[2,2]+T[2,3]+T[6,4]-T[3,4]-T[2,4]→F[5]
72: inv M←N
73: mat N←F←G
74: A←G[1]→A;B←G[2]→B;C←G[3]→C;M←G[4]→M;N←G[5]→N
75: if A>T[1,1] or A<0;ent "changerA",A
76: if B>T[1,2] or B<0;ent "changerB",B
77: if C>T[1,3] or C<0;ent "changerC",C
78: if M>T[1,4] or M<0;ent "changerM",M
79: if N>T[1,4] or N<0;ent "changerN",N
80: Q←Q
81: if abs(G[1]/A)>T[7,4];1←Q
82: if abs(G[2]/B)>T[7,4];1←Q
83: if abs(G[3]/C)>T[7,4];1←Q
84: if abs(G[4]/M)>T[7,4];1←Q
85: if abs(G[5]/N)>T[7,4];1←Q
86: if Q=1;gto "D"
87: fmt 5,5el6.6;wrt 6.5,A,B,C,M,N
88: wrt 6.5,T[1,1],T[1,2],T[1,3],T[1,4],F[1,5]
89: N/M/A/B/C→T[1,6]
90: wrt 6.5,r2,r3,r4,r5,T[1,6]
91: T[4,1]*M*A^3+T[2,6];T[4,2]*M*B^3+T[3,6]
92: T[4,3]*M*C^3+T[4,6];T[6,1]*M*B*A*A+T[5,6]
93: T[6,2]*M*A*B*B+T[6,6];T[6,3]*M*B*C*C+T[7,6]
94: T[9,3]*M*A*C*C+T[8,6];T[11,3]*M*A*A*C+T[9,6]
95: A*r4/T[3,1]→T[10,4];B*r4/T[3,2]→T[11,4]
96: C*r4/T[3,3]→T[12,4];T[9,2]*M*B*B*C+T[9,4]
97: wrt 6.5,T[2,6],T[3,6],T[4,6],T[5,6],T[6,6]
98: wrt 6.5,T[7,6],T[8,6],T[9,6],T[10,4],T[11,4]
99: wrt 6.5,T[12,4],T[9,4],r3,r4,r5
100: 3*T[2,6]+N+2*T[5,6]+T[8,6]+2*T[9,6]+A+T[10,4]+T[6,6]→T[9,5]
101: 3*T[3,6]+N+T[5,6]+2*T[6,6]+T[7,6]+2*T[9,4]+B+T[11,4]→T[10,5]
102: 3*T[4,6]+N+2*T[7,6]+2*T[8,6]+T[9,6]+T[9,4]+C+T[12,4]→T[11,5]
103: M+N+T[2,6]+T[3,6]+T[4,6]+T[5,6]+T[6,6]+T[7,6]+T[8,6]+T[9,6]→T[12,5]
104: T[12,5]+T[9,4]→T[12,5]
105: wrt 6.5,T[9,5],T[10,5],T[11,5],T[12,5]
106: wrt 6.5,""
107: T[1,6]+T[12,6]→T[12,6]
108: 1+T[11,6]→T[11,6]
109: T[12,6]/T[11,6]→T[10,6]
110: next I
111: for I=1 to 3;wrt 6.5,A[I,1],A[I,2];next I
112: fmt 6,6el6.6
113: for I=1 to 12
114: wrt 6.6,T[I,1],T[I,2],T[I,3],T[I,4],T[I,5],T[I,6]
115: next I
116: wrt 6.5,T[10,6],T[11,6]
117: C→T[11,6]→T[12,6]
118: C→T[11,6]→T[12,6]
119: end
*704

```

Répartition des complexes du fer en présence de deux coordinats

```

0: dim F[13,4],F[3],A[3,3],G[3],A[3,4],R[120,2],V[3]
1: for I=2 to 3;for J=1 to 2;ent F[I,J];next J;next I
2: ent "no de couples V,pd",D
3: if D=0;gto "EE"
4: 0→F;3.98e-2→F[3,3];for I=1 to D;ent R[I,1];ent R[I,2];next I
5: "EE":10(-13.84)→F[4,3];100→F[5,3];1e-10→F[6,3]→V
6: ent "Correction de volume oui(1);non(0)",C
7: ent "etalonnage oui(1);non(0)",E
8: ent "imprimer oui(1);non(0)",r1
9: ent "tracer courbes oui(1);non(0)",r2
10: if r2=0;gto +2
11: ent "tracer especes(1) ou pd=f(V)(2)",r5
12: ent "titre NaOH ou HNO3",F[11,3]
13: ent "pH maximum",F[12,3]
14: ent "pas du pd",T[13,3]
15: ent "A",A;ent "B",B;ent "M",M
16: if E=0;gto "NL"
17: for I=1 to 3;for J=1 to 4;ent A[I,J];next J;next I
18: "NL":ent "Conc. en A total",F[13,1];F[13,1]→F[10,4]
19: ent "Conc. en B total",F[13,2];F[13,2]→F[11,4]
20: ent "Conc. en Fe total",F[9,3];F[9,3]→T[9,4]
21: ent "pd par pas,oui(1);non(0)",r3
22: ent "pd de depart",r4
23: fmt 1,5el6.6
24: wrt 6.1,A[1,1],A[1,2],A[1,3],A[1,4],C,E
25: wrt 6.1,A[2,1],A[2,2],A[2,3],A[2,4],r1,r2
26: wrt 6.1,A[3,1],A[3,2],A[3,3],A[3,4],r3,r5
27: wrt 6.1,F[2,1],F[2,2],F[3,1],F[3,2],T[4,1],F[4,2]
28: wrt 6.1,T[10,4],F[11,4],F[9,4],F[3,3],r4,T[11,3]
29: wrt 6.1
30: if r3=0;gto "P"
31: if r3=1;gto "R"
32: "P":F+1→F;R[F,2]→r4
33: if F>D;stp
34: "R":if r4<5.2;3→J
35: if r4<3.99;2→J
36: if r4<3.53;1→J
37: if r4<2.9;4→J
38: (A[3,J]*r4+A[2,J])*r4+A[1,J]→F
39: 10(-F)→F[1,3];10(-r4)→F[2,3];F[4,3]/F[2,3]→F[7,3]
40: "RE":A→V[1]→F[1,1]→F[6,2]
41: J→V[2]→T[1,2]→F[6,1];A→V[3]→T[3,3]
42: for I=1 to 2
43: (9*F[3,I]*F[1,I]+4*F[4,I]*F[6,I])*F[1,I]→F[7,I]
44: (F[7,I]+F[5,I]*T[6,I]*T[6,I])*F[3,3]+1+F[2,3]/F[2,I]→F[7,I]
45: (F[4,I]*F[1,I]+F[5,I]*T[6,I])*F[1,I]*F[3,3]*2→F[3,I]
46: (3*F[3,I]*F[1,I]+2*F[4,I]*F[6,I])*F[1,I]→F[9,I]
47: (F[9,I]+F[5,I]*F[6,I]*F[6,I])*F[1,I]→F[9,I]
48: F[9,I]*F[3,3]/F[1,I]→F[10,I]
49: next I
50: (F[9,1]+F[9,2])/3+1→F[10,3]
51: for I=1 to 3;F[6+I,1]→A[1,I];F[10,I]→A[3,I];next I
52: F[3,2]→A[2,1];F[7,2]→A[2,2];F[9,2]→A[2,3]
53: for I=1 to 2
54: F[7,I]*F[1,I]+F[8,I]*T[6,I]-2*T[9,I]*T[3,3]-T[13,I]→F[I]

```



```

55: next I
56: T[10,3]*T[3,3]-T[9,3]*T[3]
57: O=Q
58: inv M=A
59: mat M*A+G
60: A=G[1]-A; B=G[2]-B; C=G[3]-C
61: if A>T[13,1] or A<0;ent "changer A",A
62: if B>T[13,2] or B<0;ent "changer B",B
63: if C>T[9,3] or C<0;ent "changer Fe",C
64: if abs(G[1]/A)>T[6,3];I=Q
65: if abs(G[2]/B)>T[6,3];I=Q
66: if abs(G[3]/C)>T[6,3];I=Q
67: if Q=1;gto "RE"
68: "ESP":M*A*A*B*T[4,1]+T[12,1]
69: A*B*B*A*T[5,1]+T[12,2]
70: M*A*A*A*T[3,1]+T[11,1]
71: A*B*B*B*T[3,2]+T[11,2]
72: T[2,3]*A/T[2,1]+T[1,4]
73: T[2,3]*B/T[2,2]+T[2,4]
74: if C=0;gto "C"
75: T[9,3]*T[3,3]/(T[3,3]+T[1,3])+T[3,4]
76: T[9,3]*T[1,3]/(T[8,3]+T[1,3])+T[4,4]
77: A+B+2*T[3,4]+T[4,4]+T[11,1]+T[11,2]+T[12,1]+T[12,2]-2*A-T[1,3]+T[5,4]
78: abs(T[5,4])+T[3,4]
79: T[5,3]*T[3,4]/(T[11,3]-T[3,4])+T[13,4]
80: T[5,3]/(T[5,3]+T[13,4])+T[7,4]
81: T[9,4]*T[7,4]+T[9,3];T[10,4]*T[7,4]+T[13,1];T[11,4]*T[7,4]+T[13,2]
82: if abs((T[13,4]-V)/V)>1e-6;T[13,4]+V;gto "RE"
83: "C":if r1=0;gto "S"
84: fmt 1,6el6.6
85: wrt 6.1,A,r4,T[13,4],T[13,1],T[13,2],T[9,3]
86: wrt 6.1,A,T[1,4],T[11,1],T[12,1],T[1,3],T[3,4]
87: wrt 6.1,B,T[2,4],T[11,2],T[12,2],T[5,4],T[4,4]
88: "S":if r2=0;gto "U"
89: if r5=2;gto "PV"
90: plt r4,T[11,1],1;cplt -.3,-.3;lbl "+"
91: plt r4,T[12,1],1;cplt -.3,-.3;lbl "*"
92: plt r4,A,1;cplt -.3,-.3;lbl "+"
93: plt r4,T[1,4],1;cplt -.3,-.3;lbl "+"
94: plt r4,T[11,2],1;cplt -.3,-.3;lbl "X"
95: plt r4,T[12,2],1;cplt -.3,-.3;lbl "O"
96: plt r4,B,1;cplt -.3,-.3;lbl "X"
97: plt r4,T[2,4],1;cplt -.3,-.3;lbl "X"
98: plt r4,C,1;cplt -.3,-.3;lbl "#"
99: gto "U"
100: "PV":plt T[13,4],r4
101: "U":if r3=0;gto "P"
102: r4+T[13,3]+r4
103: if r4>=T[12,3];gto "ST"
104: gto "R"
105: "ST":T[9,4]+T[9,3];T[10,4]+T[13,1];T[11,4]+T[13,2];stp
106: "P":for I=1 to D
107: plt R[I,1],R[I,2],1
108: cplt -.3,-.3;lbl "+";next I
109: pen
110: stp
*546

```

