

155. Etude analytique de la diaminoglyoxime

par P. E. Wenger, D. Monnier et I. Kapetanidis.

En hommage au Prof. T. Reichstein à l'occasion de son 60^e anniversaire.

(28 V 57)

I. *Introduction.* La diaminoglyoxime fut découverte en 1889, presque simultanément par J. Ephraïm¹⁾, E. Fischer²⁾ et F. Tiemann³⁾. Ce corps figure dans la littérature chimique sous plusieurs noms différents: dioxime de l'oxamide, diamidoxime de l'acide oxalique, oxalènediamidoxime, diamino-éthane-dioxime, diaminoglyoxime. Nous avons retenu ce dernier à cause de sa simplicité et, aussi, parce qu'il évoque les parentés du réactif avec les autres α -dioximes (diméthylglyoxime, diphénylglyoxime, etc.).

Dans la suite de notre travail, la diaminoglyoxime sera désignée par l'abréviation DAG.

La DAG, $\text{HON}=\text{C}(\text{NH}_2)-(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NOH}$, se présente sous forme de prismes incolores, relativement peu solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool et insolubles dans le reste des solvants organiques usuels⁴⁾.

La solubilité de la DAG dans l'eau est néanmoins suffisante pour qu'une solution aqueuse puisse être utilisée comme réactif, ce qui constitue un grand avantage vis-à-vis de la diméthylglyoxime. D'autre part, le précipité formé avec le nickel est d'une forme cristalline très facile à filtrer et ne présente pas la tendance de «grimper» sur les parois du creuset lors de la filtration. Enfin, la préparation de la DAG est de loin plus simple que celle de n'importe quelle autre dioxime⁵⁾.

C'est Tschugaeff⁶⁾ qui, en 1907, entreprit le premier une étude de ce réactif et constata que la DAG fournit plusieurs sortes de complexes avec le nickel. En effet, en milieu acide, ce réactif agit comme une diamine et donne deux complexes solubles dans l'eau et correspondant aux formules $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4)_2]\text{X}_2$ et $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4)_3]\text{X}_2$, où $\text{X} = \text{Cl}'$ ou NO_3' . Le premier de ces complexes est coloré en bleu, le second en bleu-violet. Par contre, en milieu neutre, la DAG agit comme une véritable α -dioxime et fournit avec le nickel un précipité coloré en orange, insoluble dans l'eau et répondant à la formule

¹⁾ J. Ephraïm, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2305 (1889).

²⁾ E. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 1930 (1889).

³⁾ F. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 1936 (1889).

⁴⁾ Beilstein, Vol. 2, p. 557 (H); R. Pallaud, Chim. anal. **33**, 239 (1951); R. C. Voter & Ch. V. Banks, Anal. Chemistry **21**, 1320 (1949).

⁵⁾ M. Kuraš, Mikrochem. **32**, 192 (1944); Coll. Trav. chim. Tchéc. **12**, 198 (1947).

⁶⁾ L. Tschugaeff & J. Surenjanz, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 181 (1907).

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sous l'action de la chaleur, ce corps perd facilement ses deux molécules d'eau et prend alors une coloration plus foncée. En milieu suffisamment alcalin, il se redissout pour donner une solution colorée en rouge-brun.

Après *Tschugaeff*, peu de chimistes se sont occupés de ce réactif et ils semblent tous ignorer ses travaux⁵⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾. *Dubský* et son école⁸⁾ étudièrent la composition des complexes du cuivre et du nickel. *Chatterjee*⁷⁾ étudia de son côté les complexes du nickel, du cuivre, du cobalt et du mercure. Enfin, *Kuraš*⁵⁾⁸⁾ adapta à l'échelle microchimique la méthode préconisée pour le macrodosage du nickel.

Toutes ces études ont un caractère plutôt empirique. On ne trouve pas dans la littérature des données concernant la solubilité du réactif dans l'eau, ses constantes de dissociation, ou encore les constantes de stabilité des complexes formés avec le nickel. Enfin, seul *Chatterjee* a abordé le problème de séparation nickel-cobalt et ceci d'une manière assez incomplète.

Nous avons donc entrepris une étude physico-chimique de la DAG, dans le cadre des travaux de notre laboratoire, afin de combler ces lacunes et de pouvoir nous prononcer sur l'utilité de ce réactif dans la chimie analytique.

II. *Préparation*. La DAG a été préparée selon la méthode de *Fischer*²⁾, c'est-à-dire par action du cyanogène sur une solution d'hydroxylamine libre. Nous avons constaté que cette réaction est fortement exothermique, ce qui nous a amené à refroidir la solution de l'hydroxylamine à environ -20° avec un mélange de sel et de glace. Cette modification nous a permis d'augmenter sensiblement le rendement. D'autre part, nous avons également constaté que si l'on travaille avec une hydroxylamine pure (*Merck*), une seule recristallisation suffit pour qu'on obtienne du réactif très pur.

La DAG cristallise sous forme de longs prismes incolores. F. 200° — 201° (avec décomp.), litt. 196° , 198° , 202° ⁴⁾. Rendement: 47,5—51 % calculé d'après l'hydroxylamine utilisée. *Fischer* indique un rendement de 30%.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ Calculé N 47,55% Trouvé 47,41%¹⁰⁾

III. Détermination pH-métrique des constantes de dissociation.

Appareillage. pH-mètre Metrohm, modèle de précision E 187. Electrode de verre *Beckman* (Amber, no 8990-90), électrode au calomel.

Le titrage est effectué dans une cuve plongeant dans un grand bac d'eau à $20^\circ \pm 1^\circ$. L'erreur due à l'ion sodium en milieu alcalin est négligeable jusqu'au pH 13.

Solutions. Acide chlorhydrique et soude caustique n, préparés à partir de solutions Titrisol (*Merck*) et d'eau bidistillée, bouillie et refroidie dans un courant d'azote, barbotant au préalable dans deux flacons-laveurs renfermant de la potasse à 50%. Ces solutions ont été conservées dans des burettes automatiques (*Haack*, Vienne) dont le flacon était paraffiné et dont toutes les voies de communication avec l'atmosphère étaient protégées avec des tubes à ascarite.

⁷⁾ *R. Chatterjee*, Sci. & Cult. **3**, 443 (1938); J. Ind. chem. Soc. **18**, 19 (1941); **15**, 608 (1938); *P. R. Dasgupta*, ibid. **30**, 761 (1953).

⁸⁾ *J. V. Dubský & A. Okač*, Coll. Trav. chim. Tchéc. **4**, 388 (1932); *J. V. Dubský, M. Kuraš & J. Trtílek*, ibid. **1**, 1 (1935); *E. Ružička & M. Kuraš*, Chem. Listy **46**, 91, (1952).

⁹⁾ *K. Shiura & K. Ishikawa*, J. chem. Soc. Japan, Pure Chemistry Sect. **74**, 355 (1953).

¹⁰⁾ Analyse effectuée par M. le Dr *K. Eder* que nous tenons à remercier.

Mesures. Les erreurs maxima sont de $\pm 0,03$ unités de pH en milieu acide et de $\pm 0,07$ unités en milieu alcalin. Le tableau 1 et la figure 1 représentent les données moyennes de trois titrages.

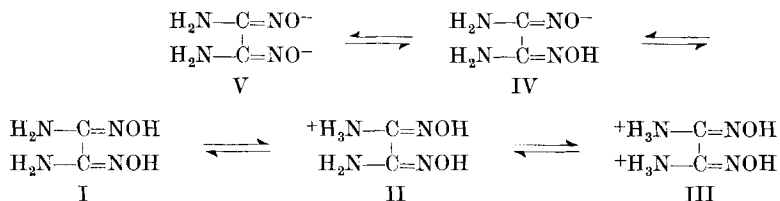
Tableau 1.

- 1) Titrage de 100 ml d'acide chlorhydrique 0,09-n par la soude caustique n.
 2) Titrage d'une solution renfermant $3 \cdot 10^{-3}$ mole de DAG et $9 \cdot 10^{-3}$ mole d'HCl, dans un volume total de 100 ml, par la soude caustique n (à $20^\circ \pm 1^\circ$).

ml NaOH n	1) pH	2) pH	ml NaOH n	1) pH	2) pH	ml NaOH n	1) pH	2) pH
0	1,15	1,30	7,9	2,10	3,26	10,6	12,04	11,22
1	1,20	1,40	8 (d)	2,15	3,32	10,7	12,06	11,25
2	1,25	1,49	8,1	2,20	3,39	10,8	12,08	11,31
3	1,30	1,60	8,2	2,23	3,47	10,9	12,12	11,35
4	1,40	1,73	8,3	2,30	3,51	11 (i)	12,15	11,40
4,1	1,42	1,75	8,4	2,35	3,60	11,5 (j)	12,24	11,55
4,2	1,43	1,77	8,5 (e)	2,43	2,70	12	12,31	11,65
4,3	1,43	1,79	8,6	2,55	3,79	12,5	12,36	11,77
4,4	1,46	1,80	8,7	2,70	3,90	13	12,43	11,85
4,5	1,47	1,83	8,8	2,88	4,10	13,1	12,44	11,90
4,6	1,47	1,85	8,9	3,20	4,33	13,2	12,45	11,90
4,7	1,48	1,89	9	5,33	4,92	13,3	12,46	11,93
4,8	1,50	1,91	9,1	10,60	9,64	13,4	12,47	11,95
4,9	1,51	1,93	9,2	11,12	10,07	13,5	12,49	11,96
5	1,52	1,95	9,3	11,29	10,32	13,6	12,49	11,98
5,5	—	2,11	9,4	11,41	10,45	13,7	12,50	12,01
6	1,65	2,31	9,5 (f)	11,57	10,56	13,8	12,50	12,02
6,5 (a)	—	2,50	9,6	11,63	10,65	13,9	12,51	12,03
7 (b)	1,81	2,75	9,7	11,68	10,73	14	12,52	12,03
7,1	1,80	2,82	9,8	11,77	10,80	14,5	12,56	12,11
7,2	1,83	2,89	9,9	11,82	10,87	15	12,59	12,16
7,3	1,84	2,93	10 (g)	11,85	10,93	15,5	12,63	12,23
7,4	1,90	2,99	10,1	11,90	10,98	16	12,66	12,29
7,5 (c)	1,91	3,04	10,2	11,93	11,04	16,5	12,69	12,34
7,6	1,98	3,10	10,3	11,96	11,08	17	12,71	12,40
7,7	2,01	3,15	10,4	11,99	11,13	17,5	12,72	12,45
7,8	2,05	3,20	10,5 (h)	12,02	11,18	18	12,75	12,50

Interprétation des résultats et calculs des constantes d'ionisation.

Théoriquement on peut prévoir quatre possibilités d'ionisation de la diaminoglyoxime, selon le schéma:



En réalité, ainsi que l'étude spectrophotométrique nous l'a montré, seuls les ions II, IV et V se forment en solution aqueuse et encore ce dernier n'existe que si le pH du milieu est suffisamment élevé.

Il est néanmoins surprenant que la courbe de titrage (fig. 1) ne présente aucune inflexion caractéristique aux points équivalents. Dans la région du pH où nous avons travaillé (1 à 13), l'ion V ne se forme qu'en très petites quantités; sa présence donc est sans influence sur l'allure de la courbe de titrage et il n'intervient pas de façon appréciable dans les calculs.

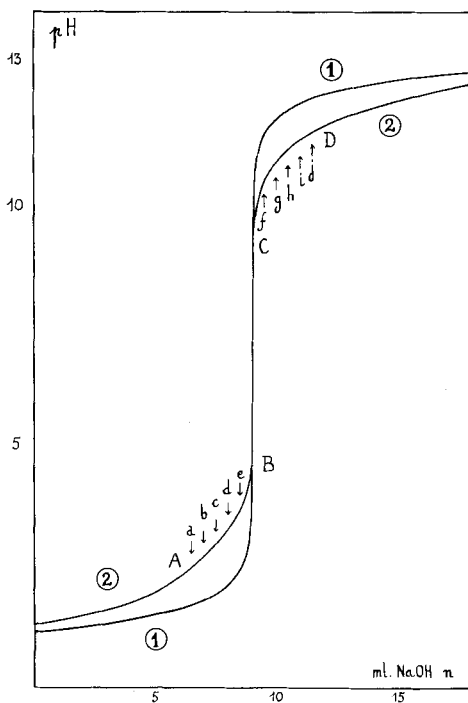


Fig. 1.

Calculs des constantes d'ionisation. Nous représenterons la diaminyloxyne non ionisée par HR, l'ion II par HRH' et l'ion IV par R'.

a) *En milieu acide*, nous sommes en présence des ions suivants: HRH', H', Na', Cl', OH' et aussi de la forme non ionisée HR (théoriquement l'ion R' existe aussi, mais il est parfaitement négligeable dans le calcul). Nous pouvons donc poser les équations suivantes valables pour la région AB de la courbe 2 (fig. 1):

$$a_{\text{H}} \cdot a_{\text{HR}} / a_{\text{HRH}'} = K_a \quad (1) \quad C_{\text{HR}} + C_{\text{HRH}'} = C_T \quad (2)$$

$$C_{\text{H}'} + C_{\text{Na}'} + C_{\text{HRH}'} = C_{\text{Cl}'} + C_{\text{OH}'} \quad (\text{électronéutralité de la solution}). \quad (3)$$

Dans ces équations, a_X représente l'activité d'un ion X. On a donc $a_X = C_X f_X$, où f_X = le coefficient d'activité de l'ion. C_T représente la concentration totale du réactif dans la solution.

Dans la région de nos calculs, nous pouvons négliger $C_{OH'}$, dans l'équation (3) et écrire:

$$C_H + C_{Na} + C_{HRH} = C_{Cl}. \quad (3a)$$

En remplaçant dans l'équation (1) a_{HR} et a_{HRH} par leurs équivalents tirés des équations (2) et (3a), nous avons finalement:

$$K_a = \frac{a_{H'}}{f_{HRH}} \cdot \frac{(C_T - C_{Cl} + C_{Na}) f_{H'} + a_{H'}}{(C_{Cl} - C_{Na}) f_{H'} - a_{H'}}. \quad (4)$$

Dans cette expression, $a_{H'}$ est donné directement par le pH-mètre, C_T , C_{Cl} et C_{Na} sont connus. Par contre, les coefficients d'activité $f_{H'}$ et f_{HRH} doivent être calculés d'après la formule:

$$-\log f_i = 0,506 z_i^2 \sqrt{I} / (1 + 0,33 \cdot 10^8 r \sqrt{I}),$$

valable pour une solution de force ionique I comprise entre 0,02 et 0,2. (Cette formule résulte d'une simplification de la formule *Debye-Hückel*. Les facteurs numériques 0,506 au numérateur et 0,33 au dénominateur ont respectivement les dimensions de $\text{mole}^{5/2} \text{lit}^{1/2} \text{ég.gr}^{-3}$ et de $\text{mole}^{1/2} \text{lit}^{1/2} \text{cm}^{-1} \text{ég.gr.}^{-1}$.) Le problème le plus délicat qui se pose lors de l'emploi de cette formule est le choix du paramètre r . *Conway*¹¹⁾ donne pour l'ion hydrogène $r = 9 \text{ \AA}$, valeur que nous avons adoptée pour tous nos calculs. En ce qui concerne l'ion HRH , nous avons adopté, en première approximation et en nous basant sur les dimensions d'un modèle stéréochimique, la valeur moyenne de 5 \AA .

Le tableau 2 représente un exemple de calcul de la constante K_a à cinq points de la courbe 2 de la figure 1.

Tableau 2.
Calcul de la constante K_a .

point	a	b	c	d	e
pH	2,50	2,75	3,04	3,32	3,70
$V_t^*)$ en ml	106,5	107,0	107,5	108,0	108,5
$C_T - C_{Cl} + C_{Na}$ mole/l	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,395 \cdot 10^{-2}$	$0,925 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$
$C_{Cl} - C_{Na}$ mole/l	$0,47 \cdot 10^{-2}$	$0,935 \cdot 10^{-2}$	$1,395 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
$f_{H'}$	0,831	0,836	0,834	0,837	0,837
f_{HRH}	0,794	0,795	0,794	0,796	0,796
I	0,0866	0,085	0,084	0,083	0,083
\sqrt{I}	0,294	0,292	0,290	0,288	0,288
pK_a	2,91	2,81	2,87	2,91	2,87
*) V_t = volume total de la solution.					

¹¹⁾ B. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier, Amsterdam 1952.

Nous obtenons donc pour pK_a la valeur de $2,87 \pm 0,05$.

Il est bien entendu que cette valeur dépend en partie du paramètre r de l'équation *Debye-Hückel*. C'est pour cette raison que nous avons entrepris par la suite une nouvelle détermination de la constante, dans des solutions de force ionique inférieure à 0,02. Pour ces solutions, l'on peut appliquer la formule simplifiée de *Debye-Hückel*, qui élimine le paramètre r : $-\log f_i = 0,506 z_i^2 \sqrt{I}$. Dans ces conditions, nous avons $f_{HRH} = f_H$, ce qui simplifie les calculs.

Détermination de la constante K_a en solution diluée. Pour nos mesures, nous avons préparé une série de cinq solutions renfermant toutes deux molécules de DAG par molécule d'acide chlorhydrique, à des concentrations différentes. Le tableau 3 indique les pH de ces solutions, mesurés à 20°. On remarquera que, pour ces solutions, nous avons $C_T = 2 C_{Cl'}$. Si nous calculons la constante pK_a d'après les données du tableau 3, nous trouvons cette fois-ci la valeur de $2,95 \pm 0,05$. Nous constatons que cette valeur n'est pas très éloignée de celle qui a été trouvée lorsque nous avons admis $r = 5 \text{ \AA}$.

Par la suite, nous avons voulu évaluer le paramètre r de la DAG et dans ce but, nous avons préparé une série de solutions $3 \cdot 10^{-3}$ -m en réactif et $1,5 \cdot 10^{-3}$ -m en acide chlorhydrique, avec des quantités variables de chlorure de sodium afin de fixer la force ionique. Le tableau 4 reproduit les résultats des mesures du pH de ces solutions.

Tableau 3.

Sol. n°	C_{DAG}	C_{HCl}	I	\sqrt{I}	pH à 20°	pK_a
1	10^{-3}	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,0009	0,03	3,41 ??	2,60 ??
2	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,00314	0,056	3,22	2,96
3	10^{-2}	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,00575	0,0758	3,16	2,99
4	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0,0111	0,105	3,06	2,92
5	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,015	0,121	3,05	2,93

Tableau 4.

Sol. n°	C_{DAG}	C_{HCl}	C_{NaCl}	I	\sqrt{I}	pH à 20°
1	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	0,315	0,561	3,10
2	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,215	0,464	3,09
3	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,165	0,406	3,08
4	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,115	0,339	3,07
5	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,065	0,255	3,07

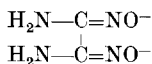
Connaissant K_a et le paramètre r de l'ion hydrogène, nous pouvons maintenant calculer le paramètre r de la DAG. Le calcul nous donne pour les cinq solutions du tableau 4:

Sol. n° 1: 14,4 Å; 2: 17,5 Å; 3: 15,1 Å; 4: 12,1 Å; 5: 11,7 Å.

Sans doute, ces valeurs sont-elles assez éloignées de celle de 5 Å que nous avons adoptée pour notre première détermination de la constante K_a . Néanmoins il est à remarquer qu'une grande erreur commise lors de l'évaluation du paramètre r n'exerce qu'une faible influence sur la valeur finale de la constante de dissociation du système étudié.

Remarquons enfin que r semble diminuer lorsque la force ionique augmente. Cependant, les erreurs expérimentales sont beaucoup trop grandes pour que nous puissions tirer des conclusions valables.

b) *En milieu alcalin*, nous sommes en présence des ions suivants: R' , H' , Na' , Cl' , OH' et aussi de la forme non ionisée HR (théoriquement l'ion HRH' existe aussi, mais il est négligeable dans les calculs). Quant à la forme



entièrement ionisée (voir page 1458), nous avons déjà vu qu'elle peut également être négligée dans les calculs sans qu'il en résulte des erreurs appréciables.

Nous pouvons donc poser les équations suivantes, valables pour la région CD de la courbe 2 (fig. 1):

$$a_{H'} \cdot a_{R'} / a_{HR} = K_b \quad (5) \quad C_{HR} + C_{R'} = C_T \quad (6)$$

$$C_{H'} + C_{Na'} = C_{Cl'} + C_{OH'} + C_{R'} \quad (\text{équation d'électroneutralité}) \quad (7)$$

Dans la région de nos calculs, nous pouvons négliger $C_{H'}$ dans l'équation (7) et l'écrire

$$C_{Na'} = C_{Cl'} + C_{OH'} + C_{R'} \quad (7a)$$

En remplaçant dans l'équation (5) a_R et a_{RH} par leurs équivalents tirés de (6) et de (7), nous obtenons:

$$K_b = a_{H'} \cdot f_{R'} \cdot \frac{(C_{Na'} - C_{Cl'}) f_{OH'} - a_{OH'}}{(C_T + C_{Cl'} - C_{Na'}) f_{OH'} + a_{OH'}} \quad (8)$$

Pour le calcul de la constante K_b du couple R'/RH (tableau 5), nous avons admis que le paramètre r de l'ion R' vaut 15 Å, celui de l'ion OH' 3,5 Å¹¹), et le produit ionique de l'eau, $10^{-13,94}$ ¹²).

Nous trouvons donc pour pK_b la valeur moyenne de $11,37 \pm 0,07$.

IV. *Détermination spectrophotométrique des constantes de dissociation.* Considérons le cas général d'un acide AH et de la base correspondante A' , dont chacun possède un spectre d'absorption déterminé. Il est évident qu'une solution aqueuse renfermant l'acide et la base aura un spectre d'absorption qui sera une résultante des spectres des deux constituants et dont la forme dépendra des quantités respectives d'acide et de base présentes dans cette solution.

¹²) G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. **30**, 1798 (1947).

Tableau 5.
Calcul de la constante K_b .

points (fig. 1)	f	g	h	i	j
V_t (ml)	109,5	110	110,5	111	111,5
$C_T + C_{Cl'} - C_{Na'}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$0,90 \cdot 10^{-2}$	$0,448 \cdot 10^{-2}$
$C_{Na'} - C_{Cl'}$	$0,457 \cdot 10^{-2}$	$0,910 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
$f_{OH'}$	0,777	0,775	0,775	0,773	0,772
$f_{R'}$	0,869	0,868	0,866	0,866	0,865
I	0,0868	0,0908	0,095	0,0992	0,103
\sqrt{I}	0,294	0,301	0,308	0,315	0,321
pH	10,56	10,93	11,18	11,40	11,55
pK _b	11,38	11,33	11,38	11,41	11,37

Soit $C_T = C_{AH} + C_{A'}$, la quantité initiale d'acide mise en solution et x le degré de dissociation de cet acide. Selon la loi classique d'action de masse, nous avons :

$$a_H \cdot a_{A'}/a_{AH} = K, \quad (1)$$

qui peut aussi s'écrire :

$$a_H \cdot C_T x f_{A'}/C_T (1-x) f_{AH} = K. \quad (2)$$

D'autre part, si nous considérons les absorptions pour une longueur d'onde donnée, nous avons :

$$D = E_s C_T = E_{AH} C_T (1-x) + E_{A'} C_T x, \quad (3)$$

où D est la densité optique de la solution mesurée et E_s , E_{AH} et $E_{A'}$ sont respectivement les coefficients moléculaires d'extinction de la solution examinée, de l'acide pur et de la base pure. De cette dernière équation, nous obtenons :

$$x = (E_s - E_{AH})/(E_{A'} - E_{AH}) \quad (4)$$

Il est à signaler que, lorsque nous posons l'équation (3), nous admettons que la loi de *Beer* est valable, ce qui correspond assez bien à la réalité dans notre cas où les mesures sont effectuées sur des solutions de force ionique constante d'une part, et dans lesquelles d'autre part la concentration du corps à étudier est de l'ordre de 10^{-4} -m.

Si dans l'équation (2), on remplace x par sa valeur tirée de (4), on obtient finalement :

$$K = a_H \cdot \frac{f_{A'}}{f_{AH}} \cdot \frac{E_s - E_{AH}}{E_{A'} - E_s} \quad (5)$$

Ce sont *Stenström & Goldsmith*¹³⁾ qui, en 1926, furent les premiers à préconiser la méthode spectrophotométrique pour la détermination

¹³⁾ W. Stenström & N. Goldsmith, J. phys. Chemistry **30**, 1683 (1926).

des constantes de dissociation des acides. La formule proposée par ces auteurs, selon laquelle $K = |H^+| (E_s - E_{AH}) / (E_A - E_s)$ se distingue de la nôtre par le fait qu'ils ne tiennent pas compte des coefficients d'activité.

Nous tenons à signaler que *Banks & Carlson*¹⁴), dans une publication récente, admettent que la constante déterminée par la méthode spectrophotométrique est la constante apparente et que la constante thermodynamique est donnée par la relation:

$$pK = pH + 0,509 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + \log_{10} ([acid]/[salt]).$$

Pourtant cette formule ne nous semble pas correcte. C'est pourquoi nous utiliserons pour nos calculs la formule (5) que nous avons établie en tenant compte des activités d'une façon rigoureuse.

Appareillage. Spectrophotomètre Unicam SP 500. Cuves de quartz de 10 mm. Nous avons contrôlé l'appareil en prenant le spectre du nitrate et du chromate de potassium¹⁵). D'autre part, une courbe de correction a été établie pour les cuves, car elles présentent une différence d'absorption sensible pour la région de 200 à 260 m μ .

Mesures. Nous avons effectué quelques essais préliminaires avec la DAG afin de nous assurer de la stabilité de ses solutions. Celles-ci restent parfaitement stables pendant plusieurs jours, même en milieu très acide ou très alcalin, et leurs spectres ne varient pas.

Les mesures ont été effectuées sur une série de solutions 10⁻⁴-m en DAG et à 26 pH, couvrant toute la gamme de 1 à 13. De plus, ces solutions étaient additionnées de quantités variables de chlorure de sodium, afin que leur force ionique restât constante et égale à 0,1. (Il est évident que les solutions de pH 1 et 13 ont d'elles-mêmes une force ionique égale à 0,1.)

Les solutions ayant un pH compris en 5 et 10 n'acquièrent un pH stable qu'après un temps prolongé. Nous avons contrôlé leur pH avant et après chaque détermination du spectre afin de nous assurer qu'il n'avait pas varié au cours des mesures. Les résultats, corrigés pour la différence d'absorption des cuves entre 200 et 260 m μ , sont représentés par la figure 2. La densité optique des solutions a été mesurée par rapport à une solution renfermant tous les autres constituants (ClNa, ClH, ou NaOH) sauf le réactif.

Discussion générale des résultats. L'ensemble des courbes de la figure 2 nous permet d'avoir une idée assez concrète des différentes étapes d'ionisation de la DAG en milieu aqueux. En milieu acide et jusqu'à un pH d'environ 4,5, on observe une évolution continue du spectre constitué par une seule bande d'absorption dans l'UV. L'intensité de cette bande augmente avec le pH et simultanément son maximum se déplace vers le visible. En outre, toutes les courbes d'absorption passent par un point isobestique¹⁶) situé à 256 m μ , ce qui implique que la solution ne renferme que deux espèces absorbantes¹⁷); il s'agit sans doute de la DAG non ionisée et de l'ion HRH⁺. Le spectre de la DAG dissoute dans l'acide chlorhydrique normal ne

¹⁴) Ch. V. Banks & A. B. Carlson, *Analyt. chim. Acta* **7**, 291 (1952).

¹⁵) H. von Halban & K. Siedentopf, *Z. physikal. Chem.* **100**, 208 (1922); G. Rössler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **59**, 2606 (1926); G. Scheibe, *ibid.* **59**, 1321, 2616 (1926).

¹⁶) Le terme isobestique serait plus correct au point de vue étymologique et c'est ce terme que les anglo-saxons emploient dans leurs publications (isobestic).

diffère pas sensiblement de celui obtenu à un pH 1. Il en ressort que, jusqu'à un pH 0, l'ion HRH_2^{++} (III, page 1458) ne se forme pas en quantités appréciables.

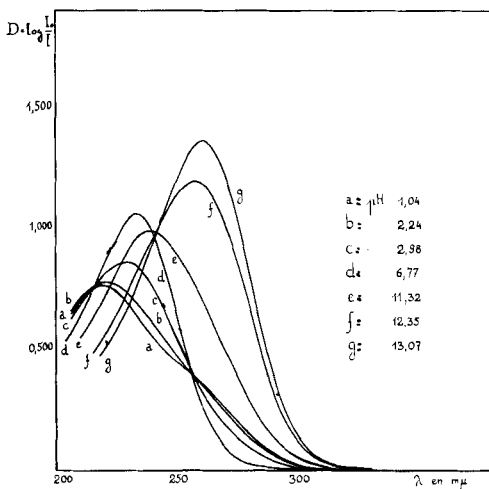
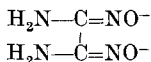


Fig. 2.

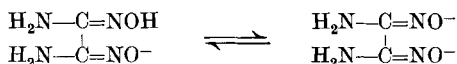
Dans la région de pH comprise entre 4,5 et 9,5, il n'y a pratiquement aucune variation du spectre. La forme neutre du réactif prédomine et les très faibles quantités de HRH^+ ou de R' qui se forment en vertu de la loi d'action de masse sont sans influence sur l'allure générale du spectre d'absorption.

Par contre, en milieu plus alcalin, la bande se déplace de nouveau vers le visible et les courbes d'absorption ne passent plus par le point isobestique situé à $250 \text{ m}\mu$; une nouvelle espèce absorbante prend naissance: la DAG se comporte ici comme une véritable oxime et fournit l'ion R' . En même temps, il apparaît un nouveau point isobestique à $240,5 \text{ m}\mu$.

A partir du pH 12,35, les courbes ne passent plus par ce second point isobestique. Néanmoins, l'intensité des bandes augmente et leur maximum continue à se déplacer vers le visible. C'est la formation de l'ion



provenant de la DAG dont les 2 protons ont été arrachés. Le spectre continue à évoluer jusqu'au pH 14 (essai qualitatif avec une solution de DAG dans la soude caustique n. La constante de dissociation du couple



¹⁷⁾ G. Charlot & R. Gauguin, Les méthodes d'analyse des réactions en solution, Masson et Cie, Paris 1951.

est donc en tout cas plus petite que 10^{-13} . Aussi n'en tiendrons-nous pas compte dans nos calculs.

Calcul des constantes. a) *En milieu acide* nous sommes en présence du couple acide-base HRH^+/HR . La formule (5) nous donne (si nous faisons $f_{\text{HR}} = 1$):

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{HRH}^+}} \cdot \frac{E_s - E_{\text{HRH}^+}}{E_{\text{HR}} - E_s} \quad (6)$$

Il est évident que, pour avoir une précision satisfaisante, il faut se placer à une longueur d'onde telle que les coefficients d'extinction de l'acide et de la base soient aussi différents que possible. L'examen du spectre d'absorption nous montre que ce maximum se trouve au voisinage de $232,5 \text{ m}\mu$. C'est pour cette raison que nous avons fait nos calculs en nous basant sur les mesures effectuées à $232,5 \text{ m}\mu$.

La courbe $\log I_0/I = f(\text{pH})$ tracée pour cette longueur d'onde présente deux paliers horizontaux qui correspondent aux absorptions de l'acide pur (HRH^+) et de la base pure (HR) (fig. 3). Elle nous permet donc de calculer les coefficients moléculaires d'extinction de ces derniers: $E_{\text{HRH}^+} = 645$ et $E_{\text{HR}} = 1065$.

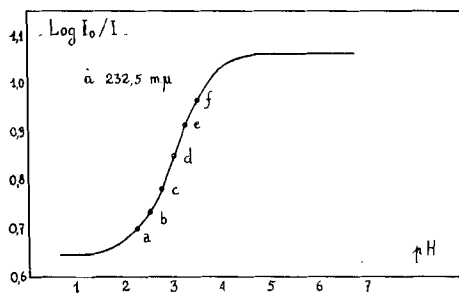


Fig. 3.

Le tableau 6 représente le calcul de la constante K_a effectué à six points de la courbe (fig. 3).

Tableau 6.

Point	a	b	c	d	e	f
pH	2,24	2,50	2,75	2,98	3,24	3,53
E_s	699	735	783	851	917	973
$\text{p}K_a$	3,01	3,00	3,00	2,94	2,92	2,92
(pour $I = 0,1$, $f_{\text{HRH}^+} = 0,865$) $\text{p}K_a$ moyenne = $2,96 \pm 0,05$.						

b) *En milieu alcalin*, le calcul se complique un peu par le fait que le coefficient d'extinction de la base pure ne peut être mesuré directement. En effet, il n'est pas possible de tracer en entier la courbe $\log I_0/I = f(\text{pH})$, car le second palier s'amorce seulement aux en-

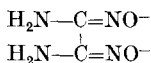
virus du pH 12,5 (fig. 4). Néanmoins, dans un cas pareil, il est encore possible de déterminer la constante du couple acide-base en se basant sur le fait que, pour le point d'inflexion de la courbe

$$E_s = \frac{1}{2} (E_{AH} + E_{A'}) \quad (7)$$

et par conséquent

$$K = a_H \cdot f_{A'} / f_{AH} \quad (8)$$

Le point d'inflexion de la courbe est déterminé au moyen des dérivées. Les calculs sont représentés par le tableau 7. Nous avons préféré choisir la longueur d'onde de 250 m μ , région pour laquelle nous sommes certains que l'ion



n'interfère pratiquement pas.

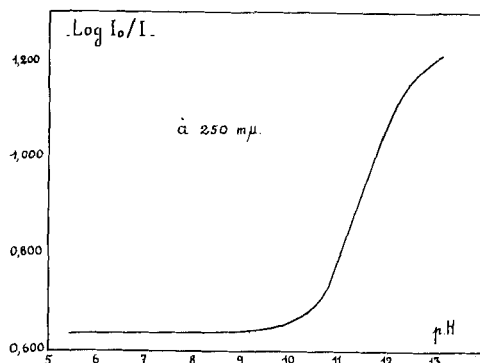


Fig. 4.

Tableau 7.

pH	D ₂₅₀	$\frac{\Delta \log I_0/I}{\Delta \text{pH}}$	$\frac{\Delta^2 \log I_0/I}{\Delta \text{pH}^2}$
10	0,657		
10,25	0,670	52	192
10,50	0,695	100	240
10,75	0,735	160	368
11	0,798	252	144
11,25	0,870	288	0
11,50	0,942	288	-64
11,75	1,010	272	-128
12	1,070	240	-80
12,25	1,125	220	-288
12,50	1,162	148	-224
12,75	1,185	92	-48
13	1,205	80	

Ainsi que le calcul nous le montre, le point d'inflexion se trouve donc à 11,25. Cette valeur remplacée à la formule (8) nous permet de calculer la constante pK_b ($f_{HR} = 1$, et $f_{R'} = 0,865$): $pK_b = 11,31 \pm 0,20$.

On remarquera que l'accord entre les résultats des mesures spectrophotométriques et des mesures pH-métriques est tout à fait satisfaisant: par pH-métrie: $pK_a = 2,95 \pm 0,05$; $pK_b = 11,37 \pm 0,07$; par spectrophotométrie: $pK_a = 2,96 \pm 0,05$; $pK_b = 11,31 \pm 0,20$.

V. *Solubilité de la diaminoglyoxime dans l'eau.* A notre connaissance, la solubilité du réactif dans l'eau n'a pas encore été déterminée. Nous l'avons mesurée d'après la méthode simple que voici:

Un grand excès de DAG finement pulvérisée est placé dans de l'eau bidistillée. Le système, se trouvant dans une cuve thermostatée, est agité 48 h à l'aide d'un agitateur magnétique, après quoi on titre au pH-mètre avec de l'acide chlorhydrique n des prises de 50 ml du liquide saturé. Le saut n'étant pas très marqué, le point final est calculé au moyen des dérivées. Comme chaque molécule de DAG fixe un proton, un ml d'acide chlorhydrique n correspond à 0,1181 g de réactif.

Dans les conditions de notre travail (pH de la solution saturée $\cong 6,5$) et pour la température de 21,5°, la solubilité a été trouvée égale à $15,6 \pm 0,16$ g/l, soit à 0,132 mole/l.

Ce résultat a été confirmé par évaporation à sec d'un volume connu du liquide saturé et pesée directe du résidu ($15,69 \pm 0,16$ g/l).

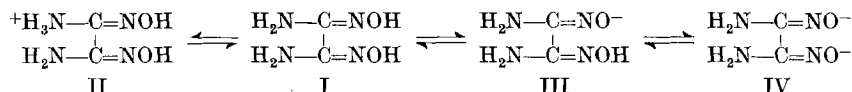
Enfin, il est à signaler que le coefficient de solubilité varie d'une façon appréciable avec la température.

SUMMARY.

A study of the preparation and the analytical properties of diaminoglyoxime (DAG) has been made.

The method of preparation proposed by *E. Fischer* was modified and the yield increased.

The spectrophotometric study has shown that DAG can exist in the following forms in aqueous solution:



The determination of the dissociation constants gave the following results (at $20^\circ \pm 1^\circ$ C):

	system	
	II/I	I/III
pH-metry	$2,95 \pm 0,05$	$11,37 \pm 0,07$
spectrophotometry	$2,96 \pm 0,05$	$11,31 \pm 0,20$

The constant of the system III/IV is of the order of 10^{-13} or lower.

The solubility of this compound in water has been found to be $15,6 \pm 0,16$ g/l (at 21,5° C).

Laboratoires de chimie minérale, de chimie analytique
et de microchimie, Université, Genève.