

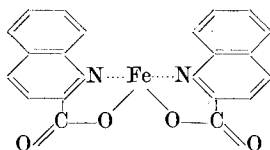
74. Étude analytique de l'acide quinaldique III¹).
Étude d'un complexe interne de l'acide quinaldique:
le quinaldate de fer

par **Paul-E. Wenger, Denys Monnier et Liliane Epars.**

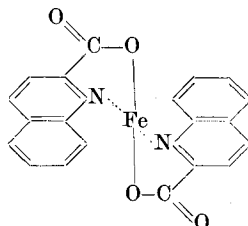
(25 I 52)

Nous nous proposons d'étudier ici un complexe de l'acide quinaldique. Nous aurons recours, pour ce faire, à la colorimétrie.

Considérons les différents complexes de l'acide quinaldique. Parmi les éléments courants, seuls le cuivre(II), le nickel(II) et le fer(II) forment, avec l'acide quinaldique, des complexes colorés; ceux du cuivre et du nickel, très peu colorés et presque insolubles, sont inutilisables en colorimétrie. Par contre, le fer bivalent forme avec l'acide quinaldique un complexe très coloré dont on signale deux formes²): l'une d'elles instable, rouge foncé, très soluble, se transforme, avec le temps, par chauffage, en un composé bleu-violet beaucoup moins soluble. *Ray & Bose* attribuent à ces deux formes les structures suivantes:



Forme instable, forme cis
Rouge foncé



Forme stable, forme trans
Bleu violet

Nous avons choisi, pour la présente étude colorimétrique, le complexe ferreux instable et rouge de l'acide quinaldique. Nous déterminerons la dissociation éventuelle de ce complexe et nous en mesurerons la constante de dissociation.

I. Partie expérimentale.

Nous utilisons un colorimètre à cellules photoélectriques *Specker-Hülger* n° H 560, avec cuves de 4 cm de longueur n° H 581, de 31 cm³ de capacité, et un filtre violet 601.

Nous avons tout d'abord effectué l'étude de la variation de la densité optique en fonction de la concentration de l'acide quinaldique, la concentration de fer restant constante, et nous suivons les variations de la densité optique *D* au moyen du colorimètre.

¹) I: *Helv.* **35**, 396 (1952); II: *Helv.* **35**, 561 (1952).

²) *Ray & Bose*, *Z. anal. Ch.* **95**, 400, 412 (1933).

Conditions d'expérience. Nous utilisons une solution aqueuse de sel de *Mohr* contenant 1% de chlorhydrate d'hydroxylamine et une solution aqueuse d'acide quinaldique 0,05-m. De ces deux solutions, nous faisons des prises que nous diluons avec de l'eau distillée à un volume constant de 50 cm³.

Tableau I.

cm ³ Fe ⁺² 0,01-m.	cm ³ QH 0,05-m.	D	pH
2	0,2	0,018	4
2	0,4	0,035	4
2	0,8	0,069	3,85
2	2	0,175	3,5
2	4 A	0,235	3,45
2	8 B	0,358	3,4
2	15 C	0,480	3,35
2	20 D	0,530	3,3
2	30	0,580	3,2
2	40	0,600	3,15

Remarque: Bien que les trois premiers résultats se trouvent dans une région moins précise du colorimètre, ils sont très reproductibles.

Ce n'est qu'à partir de 40 cm³ d'acide quinaldique pour 2 cm³ de solution de fer dans un volume total de 50 cm³ que la courbe fléchit et tend vers une asymptote. En d'autres termes, il faut que la concentration d'acide quinaldique soit au moins égale à cent fois celle du fer pour qu'on obtienne une intensité maximum de coloration.

Courbe d'étalonnage du fer. Nous maintenons la concentration de l'acide quinaldique constante et au moins égale à cent fois celle du fer, et nous suivons les variations de la densité optique D au moyen du colorimètre.

Les conditions d'expérience sont les mêmes que les précédentes.

Tableau II.

cm ³ Fe ⁺² 0,01-m.	cm ³ QH 0,05-m.	D	pH
0,2	20	0,090	3,3
0,4	20	0,151	3,3
0,6	20	0,220	3,3
0,8	20	0,260	3,3
1	20	0,310	3,3
1,5	30	0,490	3,2
2	40	0,650	3,15

Nous complétons cette partie expérimentale par une étude de la variation de la densité optique en fonction du pH.

Pour ce faire, nous ajoutons des quantités croissantes d'acide chlorhydrique dans des solutions dont la concentration en fer et en acide quinaldique reste constante.

Conditions de l'expérience. 0,4 cm³ solution fer 0,01-m. contenant 1% de NH₂OH, HCl; 10 cm³ sol. QH 0,05-m.; x cm³ HCl ou HCl 0,1-n. selon le pH.

Le tout est dilué avec de l'eau distillée à un volume constant de 50 cm³.

Tableau III.

Variations de la densité optique en fonction du pH.

pH	2	2,5	3,15	3,6	4,05	4,7
Densité optique D	0	0,04	1,08	1,1	1,13	1,15

Remarques. Nous observons:

1. L'intensité de la coloration est fonction du pH de la solution, ce qui s'explique en considérant les équations suivantes:



L'acide quinaldique étant un acide faible ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-5}$) (loc. cit.) à partir du pH 3 et jusqu'au pH 5, les variations de la densité optique sont faibles. Les mesures colorimétriques portées dans les tableaux I et II ont été faites à des pH compris entre 3,15 et 4.

Théoriquement, le maximum de coloration est atteint lorsque la concentration en ions H^+ tend vers 0. Mais les ions fer en solution s'hydrolysent avec précipitation d'hydroxyde ferreux. Le pH ne doit pas dépasser 5,58, si l'on veut éviter la précipitation de l'hydroxyde ferreux, la concentration maximum de fer étant $4 \cdot 10^{-4}$ et le produit de solubilité $4,8 \cdot 10^{-16}$.

2. Le fer bivalent n'est pas stable et s'oxyde facilement en fer trivalent. En présence de l'acide quinaldique, ce fer(III) précipite et provoque la formation d'un trouble, qui est une cause d'erreur importante en colorimétrie. Pour y remédier, nous ajoutons à la solution de sel de Mohr, 1% de chlorhydrate d'hydroxylamine qui retarde la formation du fer (III).

3. Le complexe subit une dissociation sensible. On peut mettre en évidence la présence des ions Fe^{+2} au moyen d'un réactif sensible: l'o-phénanthroline. Ces déterminations ont été faites sur des solutions équivalentes, c'est-à-dire contenant 2 Q^- pour 1 Fe^{+2} , et sur des solutions dans lesquelles l'acide quinaldique est en excès par rapport au fer(II).

4. Il est donc nécessaire, d'après ce qui précède, d'utiliser des solutions de fer relativement peu concentrées afin d'atteindre une concentration en acide quinaldique égale au moins à cent fois celle du fer, pour éviter d'être gêné par l'instabilité de la solution qui devient plus marquée à mesure que la concentration augmente.

C'est en tenant compte de ces considérations que nous avons fait les essais qui précèdent, afin de nous trouver dans les conditions d'expérience les plus favorables.

II. Calcul de la constante de dissociation du quinaldiate de fer(II).

Ce calcul se base sur les équilibres suivants:

$$K_c = \frac{|Fe^{+2}| |Q^{-2}|}{|FeQ_2|} \quad (1)$$

Selon l'étude faite dans un article précédent (loc. cit.) l'acide quinaldique a une constante de dissociation égale à $1,1 \cdot 10^{-5}$.

Etablissons le bilan de l'acide quinaldique: soient (Q_t) la concentration de l'acide quinaldique en solution, sous toutes ses formes, (Q^-) la concentration de l'acide quinaldique dissocié, (FeQ_2) la concentration du complexe et (QH) la concentration de l'acide quinaldique non dissocié; (Fe_t) représentant la concentration du fer total mis en solution, (Fe^{+2}) la concentration des ions fer libres.

Outre l'expression ci-dessus, nous avons les équations suivantes:

$$(Q_t) = (Q^-) + 2 (FeQ_2) + (QH), \quad (2)$$

$$(Fe_t) = (Fe^{+2}) + (FeQ_2), \quad (3)$$

$$\frac{|Q^-| |H^+|}{|QH|} = K_a. \quad (4)$$

Partant de l'équation (1) et remplaçant Q^- par les valeurs données dans les équations (2), (3) et (4), nous obtenons, pour la constante du complexe:

$$K_c = \left[\frac{K_a f_{Q^-} [(Q_t) - 2(FeQ_2)]}{K_a + [H^+] f_{Q^-}} \right]^2 \frac{(Fe^{+2}) f_{Fe^{+2}}}{(FeQ_2)} \quad (5)$$

Nous représentons les concentrations par () et les activités par | |. Nous posons $f_{QH} = f_{FeQ_2} = 1$. f_{Q^-} est le coefficient d'activité de l'ion Q^- . Le pHmètre donne directement l'activité du ion $|H^+|$.

Calcul de la constante K_c aux points A, B, C et D.

Nous donnons ci-dessous un tableau des valeurs utilisées pour le calcul de la constante K_c aux points A, B, C et D, et les résultats obtenus par application de la formule (5).

Tableau III.
Valeurs tirées des tableaux I et II.

Points	A	B	C	D
(Fe _t)	4 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴
(FeQ ₂)	1,3 · 10 ⁻⁴	2,2 · 10 ⁻⁴	2,8 · 10 ⁻⁴	3,26 · 10 ⁻⁴
(Fe ⁺²)	2,7 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻⁴	0,74 · 10 ⁻⁴
(Q _t)	4 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻²
(Q _e)	2,6 · 10 ⁻⁴	4,4 · 10 ⁻⁴	5,6 · 10 ⁻⁴	6,52 · 10 ⁻⁴
(Q ⁻)	1,37 · 10 ⁻⁴	2,22 · 10 ⁻⁴	3,38 · 10 ⁻⁴	4,52 · 10 ⁻⁴
H ⁺	10 ^{-3,5}	10 ^{-3,4}	10 ^{-3,3}	10 ^{-3,3}
K _a	1,1 · 10 ⁻⁵	1,1 · 10 ⁻⁵	1,1 · 10 ⁻⁵	1,1 · 10 ⁻⁵
(SO ₄ ⁻²)	8 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴
(NH ₄ ⁺)	8 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴
(Cl ⁻)	5,6 · 10 ⁻⁴	5,6 · 10 ⁻⁴	5,6 · 10 ⁻⁴	5,6 · 10 ⁻⁴

Tableau IV.

Force ionique, coefficients d'activité et valeurs de la constante K_c aux quatre points choisis.

Points	A	B	C	D
$\sqrt{\mu}$	7,77 · 10 ⁻²	7,4 · 10 ⁻²	7,85 · 10 ⁻²	7,85 · 10 ⁻²
$f_{Fe^{+2}}$	0,71	0,70	0,71	0,71
f_{Q^-}	0,918	0,915	0,918	0,918
K_c	2,33 · 10 ⁻⁸	2,35 · 10 ⁻⁸	2,9 · 10 ⁻⁸	2,75 · 10 ⁻⁸

Les erreurs sont dues:

1° à la détermination de la densité optique, dont l'erreur absolue est estimée à $\pm 0,005$, en tenant compte des erreurs dues à la préparation des solutions. Si l'on ajoute à celle-ci une erreur d'extrapolation, on peut estimer l'erreur absolue de FeQ_2 à $\pm 0,03$.m.;

2^0 à la détermination du pH dont l'erreur absolue est de $\pm 0,02$ pH.

Nous refaisons les calculs en remplaçant, dans la formule (5), (FeQ_2) et le pH, par les valeurs suivantes:

$$\left(x \pm \frac{\alpha}{2}\right) \quad \left(y \pm \frac{\beta}{2}\right)$$

soit x la valeur de (FeQ_2)

y la valeur du pH

α l'erreur absolue de (FeQ_2)

β l'erreur absolue du pH.

Tableau V.

Valeurs minima et maxima aux points A, B, C et D.

Points	A	B	C	D
(FeQ_2) max	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$
(FeQ_2) min	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$3,23 \cdot 10^{-4}$
$ \text{H}^+ $ max	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$
$ \text{H}^+ $ min	$3,31 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$
Nous obtenons pour K_c les résultats suivants:				
K_c max	$2,43 \cdot 10^{-8}$	$2,45 \cdot 10^{-8}$	$3,05 \cdot 10^{-8}$	$2,91 \cdot 10^{-8}$
K_c min	$2,23 \cdot 10^{-8}$	$2,25 \cdot 10^{-8}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$	$2,60 \cdot 10^{-8}$
K_c moyen	$2,33 \cdot 10^{-8}$	$2,35 \cdot 10^{-8}$	$2,90 \cdot 10^{-9}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$
ΔK_c	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$

Nous constatons, ici, que les erreurs dues au pH provoquent les variations les plus grandes de la constante K_c , variations qui sont d'autant plus sensibles que le pH est voisin de 7.

De plus, la variation maximum de la constante K_c entre les points A, B, C et D est d'environ $0,6 \cdot 10^{-8}$, c'est-à-dire qu'elle est supérieure à la limite d'erreur. Cependant, les résultats obtenus sont suffisamment rapprochés pour n'envisager la présence que d'une seule constante de dissociation du quinaldate ferreux.

Nous pouvons donc conclure à l'existence d'une seule forme du complexe $|\text{FeQ}_2|$ rouge, dans les conditions où nous travaillons, complexe faiblement dissocié, dont la valeur moyenne de sa constante de dissociation peut être admise comme étant égale à:

$$K_c = 2,6 \cdot 10^{-8}$$

SUMMARY.

This paper completes the preceding one by a colorimetric study of iron quinaldate. The dissociation constant of this compound has been determined by calculation based on colorimetric data.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique
et de Microchimie de l'Université.