

L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale

par **Jean Lemerle**

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S., Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75230 Paris Cédex 06)

Mise au point par Svedberg, l'ultracentrifugation analytique a surtout été utilisée initialement à l'étude de sols métalliques et de protéines avant de devenir l'équipement de base des laboratoires de biochimie. Parfois supplantée aujourd'hui dans ces mêmes laboratoires par l'électrophorèse sur gel de polyacrylamide, elle est depuis peu de plus en plus utilisée pour l'étude des substances minérales. L'exposé suivant des méthodes et des exemples ne se veut pas exhaustif mais a pour but de donner un aperçu de ce que peut apporter l'ultracentrifugation analytique à la chimie minérale, et dans de nombreux cas renverra à la littérature spécialisée dont un résumé bibliographique figure en fin de texte.

A. Principe de l'ultracentrifugation

1. Flux de particules durant la centrifugation

Pendant l'ultracentrifugation d'une solution, le flux des particules est défini par l'équation :

$$J_i = C_i \vec{v}_i = C_i B_i \sum_k \vec{F}_i^k = \frac{C_i}{f_i} \sum_k \vec{F}_i^k \quad [1]$$

C_i concentration des ions ou particules i

\vec{v}_i vitesse des ions ou particules i .

Elle est égale au produit de leur mobilité B_i par la résultante des forces appliquée à l'ion i .

f_i coefficient de friction de translation = $\frac{1}{B_i}$.

Au cours de la centrifugation, différentes forces interviennent.

1.1. Des forces centrifuges (forces de sédimentation)

$$\vec{F}_i^{sed} = m_i \omega^2 r \quad [2]$$

m_i masse de la particule i

ω vitesse angulaire

r distance de la particule i à l'axe de la rotation.

La vitesse de la particule i est alors déterminée par l'équation

$$\vec{V}_i = \frac{m_i \omega^2 r}{f_i} \quad [3]$$

et le flux de sédimentation :

$$J_i^{\text{sed}} = \frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r \quad [4]$$

1.2. Des forces de poussée hydrostatique

$$\vec{F}_i^{\text{hydro}} = -\rho V_i \omega^2 r \quad [5]$$

V_i volume de la particule i
 ρ masse volumique du solvant

$$J_i^{\text{hydro}} = -\frac{C_i}{f_i} \rho V_i \omega^2 r \quad [6]$$

ou en faisant intervenir le volume spécifique partiel du soluté i (\bar{V}_i)

$$J_i^{\text{hydro}} = -\frac{C_i}{f_i} \rho \bar{V}_i m_i \omega^2 r \quad [7]$$

1.3. Des forces de gradient de potentiel chimique (forces de diffusion)

$$J_i^{\text{diff}} = -D_i \text{grad } C_i = -\frac{C_i}{f_i} \text{grad } \mu_i \quad [8]$$

avec

D_i coefficient de diffusion de l'espèce i

μ_i potentiel chimique de la particule i

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \text{Log } C_i \gamma_i \quad [9]$$

k constante de Boltzman

μ_i^0 potentiel chimique standard de l'espèce i

γ_i son coefficient d'activité

T température absolue

$$J_i^{\text{diff}} = -\frac{C_i kT}{f_i} \frac{\text{grad } C_i}{C_i} = -\frac{C_i}{f_i} kT \frac{d(\text{Log } \gamma_i)}{dC_i} \text{grad } C_i \quad [10]$$

En combinant [8] et [10], on obtient :

$$D_i = \frac{kT}{f_i} \left[1 + C_i \frac{d(\text{Log } \gamma_i)}{dC_i} \right] \quad [11]$$

1.4. Des forces coulombiennes

Elles sont dues au champ électrique créé au cours de la centrifugation, l'ion le plus lourd migrant plus vite que l'ion le plus léger.

$$\vec{F}_i^{\text{el}} = e_i \vec{E} \quad [12]$$

e_i est la charge de l'ion en solution

\vec{E} est le champ électrique créé

$$\vec{J}_i^{\text{el}} = \frac{C_i}{f_i} e_i \vec{E} \quad [13]$$

Le flux des particules i est donc défini par l'équation :

$$J_i = J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} + J_i^{\text{diff}} + J_i^{\text{el}} \quad [14]$$

$$J_i = \frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r (1 - \bar{V}_i \rho) - \frac{kT}{f_i} \text{grad } C_i \left[1 + \frac{d(\text{Log } \gamma_i)}{dC_i} \right] + \frac{C_i}{f_i} e_i \vec{E} \quad [15]$$

II. Simplification de l'équation du flux des particules et détermination des masses molaires

Les conditions expérimentales sont choisies de manière que $J_i^{\text{el}} = 0$. Pour cela, dans toutes les expériences, un excès d'électrolyte indifférent est introduit de manière qu'à tout instant le polyion (qui migre le plus vite), soit entouré d'un nombre suffisant d'ions de signes contraires. Néanmoins, il faut veiller à ce que l'électrolyte indifférent choisi n'introduise pas un champ électrique secondaire au cours de la centrifugation [1]. Par ailleurs, les vitesses de centrifugation sont choisies de manière à simplifier au maximum l'équation [14]. On peut ainsi avoir :

$$\text{II.1. } J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} + J_i^{\text{diff}} = 0$$

Ces conditions sont réalisées à l'équilibre de sédimentation, à vitesse moyenne après un temps assez long de centrifugation. (A haute vitesse l'équilibre est atteint quand tout le soluté est au fond de la cellule). L'équation [15] devient :

$$\frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r - \frac{C_i}{f_i} \rho \bar{V}_i \omega^2 m_i r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad [16]$$

en intégrant :

$$\text{Log } C_i = (1 - \bar{V}_i \rho) \frac{M_i \omega^2}{2 N f_i D_i} r^2 + \text{cte} \quad [17]$$

M_i masse molaire

N nombre d'Avogadro.

Le temps pour atteindre l'équilibre est parfois très long (plusieurs jours). Il est d'autant plus grand que la colonne de liquide est longue [26].

Archibald (2) a montré qu'il est possible de déterminer les masses molaires d'après des expériences en cours de sédimentation tant qu'il reste du soluté au ménisque de la cellule de centrifugation. On peut alors considérer que le système est en équilibre au ménisque et au fond de la cellule.

Trautman (4, 5) a mis au point une méthode de calcul élégante permettant dans certains cas de déterminer la masse moyenne M_z . Dans le cas de systèmes paucidisperses, la composition du système peut être déterminée (9, 56).

$$\text{II.2. } J_i^{\text{diff}} = 0$$

L'équation [14] devient :

$$J_i = J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} \quad [18]$$

Ces conditions sont réalisées à haute vitesse.

Les expériences sont alors appelées « vitesses de sédimentation ».

Elles permettent de déterminer un « coefficient de sédimentation » caractéristique d'un couple soluté-solvant.

$$J_i = \frac{C_i}{f_i} m_i (1 - \bar{V}_i \rho) \omega^2 r = S_i \omega^2 r C_i \quad [19]$$

S_i coefficient de sédimentation de l'espèce i

$$S_i = \frac{dr/dt}{\omega^2 r} = (1 - \bar{V}_i \rho) \frac{m_i}{f_i} = (1 - \bar{V}_i \rho) \frac{M_i}{N f_i} \quad [20]$$

La détermination de la position du front de sédimentation en fonction du temps de centrifugation permet de déterminer la vitesse de sédimentation, donc S_i . S_i est fonction de f_i qui peut varier avec la concentration du soluté. Il est donc nécessaire d'extrapoler à dilution infinie pour obtenir S_i^0 .

Il est possible, s'il existe une relation univoque entre S_i et M_i de déterminer la répartition des masses molaires à partir de la répartition des coefficients de sédimentation (G 3, 16, 22, 56, 57).

Plus récemment, Vinograd (25) a mis au point une technique (centrifugation de bande) permettant de mesurer les coefficients de sédimentation avec une meilleure résolution dans le cas de systèmes paucidisperses.

$$\text{II.3. } J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} = 0$$

Pour réaliser ces conditions, il faut que :

$$\frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r - \frac{C_i}{f_i} \rho \bar{V}_i m_i \omega^2 r = 0 \quad [21]$$

Ceci est réalisé pour $\omega = 0$ ou $(1 - \bar{V}_i \rho) = 0$.

a) $\omega \rightarrow 0$

Ces conditions sont pratiquement réalisées à basse vitesse où ω est très faible.

$$J_i = J_i^{\text{diff}} \quad [22]$$

Ces expériences permettent donc de déterminer le coefficient de diffusion de translation du soluté (3, 6, 7, 8). Le développement limité du 2^e membre de l'équation [11] conduit à :

$$D_i = \frac{kT}{f_i} [1 + 2 A_2 M_i C_i + \dots] \quad [23]$$

avec

A_2 second coefficient du viriel

M_i masse molaire du soluté i .

On remarque que D_i est une fonction de la concentration. Pour obtenir D_i^0 , il faut donc extrapoler D_i à dilution infinie ou opérer en solvant θ , c'est-à-dire en solvant dont la composition et la température θ sont tels que A_2 est nul. Si A_2 est positif, le solvant est dit un bon solvant.

b) $(1 - \bar{V}_i \rho) = 0$

Pour réaliser ces conditions, il faut que le soluté soit dissout dans un solvant de densité convenable. Les particules ne migrent plus lorsqu'elles sont dans un tel solvant. De telles centrifugations sont dites isopycniques et peuvent être réalisées à l'équilibre ou non.

α) A l'équilibre

Le soluté est dissout dans un solvant concentré en sel. A l'équilibre de sédimentation, un « gradient de densité » stable s'est formé, les particules sont toutes concentrées dans une bande dont la position dans la cellule est fonction de leur propre densité (13, 27, 28, 29, 32).

β) Non à l'équilibre (13)

Un gradient de densité est établi au remplissage de la cellule. Les particules sédimentent et s'arrêtent toutes à l'endroit de la cellule correspondant à leur propre densité.

II.4. Détermination des masses molaires

D'une manière générale, la combinaison des équations [19] et [22] conduit à l'équation de Svedberg (G 1)

$$M_i = \frac{RT}{1 - \bar{V}_i \rho} \frac{S_i}{D_i} \quad [24]$$

La masse molaire peut aussi être calculée en admettant que la loi de Stokes est applicable

(molécules sphériques non solvatées). La valeur obtenue n'est souvent qu'une estimation minimum de la masse molaire.

$$M_i = 9 \sqrt{2} \frac{N\pi}{\bar{V}_i} \left[\frac{\eta S_i^0 \bar{V}_i}{1 - \bar{V}_i \rho} \right]^{3/2} \quad [25]$$

η viscosité du solvant.

Si la particule a la forme d'un ellipsoïde aplati, la masse molaire peut être déterminée par la relation suivante :

$$M_i = 469 \frac{S_i^{0.3/2} [\eta_i]^{1/2}}{(1 - \bar{V}_i \rho)^{3/2}} \quad [26]$$

$[\eta_i]$ viscosité intrinsèque.

Pour des molécules fibrillaires, une relation semblable peut être utilisée.

Quand le soluté est isomoléculaire, la masse obtenue expérimentalement est la masse molaire du soluté. Dans le cas de systèmes polydisperses, on obtient alors des moyennes pondérées.

III. Réalisation technique de l'ultracentrifugation analytique (G 1, G 2) (20, 21)

Les centrifugeuses actuelles permettent d'obtenir des vitesses de rotation de 68 000 tr/mn. Les rotors sont à l'intérieur de chambres thermostatées où l'on a fait le vide. Les cellules de centrifugation ont la forme de secteurs cylindriques pour éviter les mouvements de convection. Suivant les solutions utilisées, la partie centrale est en aluminium, en épon ou en Kel F. Des cellules spéciales existent :

des cellules double secteur (l'un rempli de solvant servant de référence) ;

des cellules à frontière synthétique permettant de déposer en cours de centrifugation une couche solvant sur la solution ;

des cellules de Vinograd (25) pour réaliser la centrifugation de bande ;

des cellules d'Yphantis (23, 24) à courte colonne pour atteindre rapidement l'équilibre de sédimentation.

La migration des particules dans la cellule est suivie à l'aide de systèmes optiques. La grandeur mesurée est soit l'absorption dans l'U.V. ou l'indice de réfraction de la solution.

III.1. Système optique à absorption

La densité optique de la solution de macromolécules est mesurée soit par l'intermédiaire d'une plaque photographique qui est microdensitométrée par la suite, soit à l'aide d'un lecteur photoélectrique rapide, qui sort directement la courbe sur un enregistreur ou peut même être relié directement à un ordinateur (12, 21).

On obtient alors une courbe $(d) = f(r)$ (r distance à l'axe de rotation) identique à une courbe $C = f(r)$.

III.2. Systèmes optiques permettant de mesurer l'indice de réfraction

Pour ces deux systèmes, les mesures sont effectuées sur des plaques photographiques. Dans le système optique interférentiel (15, G 1, G 2) un interféromètre permet, en comptant le nombre de franges déviées au passage de la solution, de déterminer la courbe $n = f(r)$ identique à la courbe $C = f(r)$.

Dans le système optique Schlieren, on obtient la dérivée de l'indice de réfraction. C'est donc une courbe assimilable à $dc/dr = f(r)$ qui est obtenue sur la plaque photographique (30, G 1, G 2).

l'optique Schlieren pourra toujours être utilisée pour les concentrations suffisamment élevées ($C \geq 0,1 \%$). Pour des concentrations plus faibles, il faudra employer l'optique interférentielle ($C \geq 0,01 \%$) ou à absorption ($C \geq 0,001 \%$).

B. Applications de l'ultracentrifugation analytique

Dans les équations [17, 20, 21, 25] qui proviennent de l'équation [15] figurent les termes M_i , \bar{V}_i , γ_i , D et η . On pourra donc expérimentalement déterminer ces paramètres par ultracentrifugation analytique. En outre, celle-ci pourra être utilisée pour étudier la cinétique des réactions. D'autre part, la conception même de l'appareil (systèmes optiques permettant la mesure très précise d'indices de réfraction) fait que la centrifugeuse pourra accessoirement être utilisée pour déterminer l'incrément d'indice de réfraction d'un soluté, grandeur nécessaire par exemple pour les mesures de diffusion de la lumière (G 3, 56).

En ce qui concerne les déterminations de \bar{V}_i , D et η , peu d'exemples de chimie minérale existent dans la littérature. Les techniques seront citées pour mémoire comme exemples d'applications pouvant même être développées.

I. Détermination de masses molaires en chimie minérale

I.1. Aspect qualitatif (fig. 1)

L'étude de solutions inconnues à la concentration voisine de 1 % en vitesse de sédimentation (cellule à

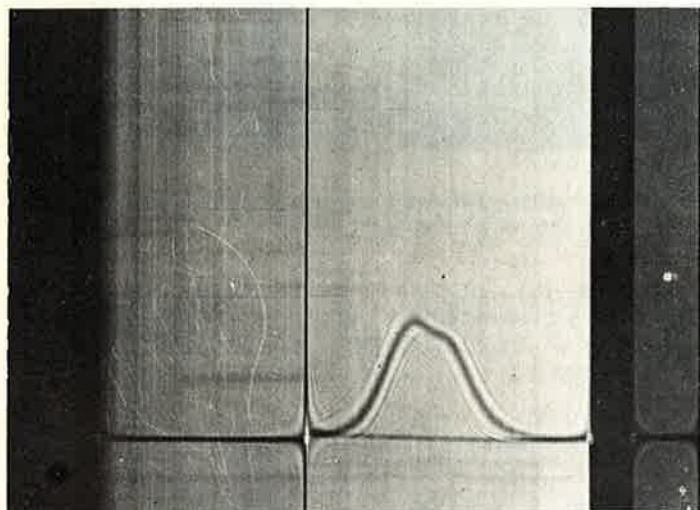


Figure 1. Test d'homogénéité en cellule double secteur à frontière synthétique : le système étudié est hétérogène moléculairement (polyantimonates).

remplissage homogène ou à frontière synthétique) permet de donner une idée de l'homogénéité moléculaire du soluté. Toutefois, il faut être assez prudent quant à l'interprétation de telles expériences. Des pics s'élargissant très vite peuvent être dus aussi bien à un grand coefficient de diffusion qu'à une certaine polymolécularité. D'autre part, un pic peut fort bien rester symétrique sans que le soluté soit isomoléculaire, si le coefficient de sédimentation est une fonction linéaire de la concentration.

I.2. Le système est isomoléculaire

a. Polyanions W et V

O. Glemser et coll. ont étudié les solutions d'isopolyvanadates (33, 38) et d'isopolytungstates (34, 35). Plus récemment, M. Boyer et P. Souchay (53) ont

montré que les quatre polytungstates : Ψ métatungstate, tungstate Y et X et para B sont des dodécaturngstates. A partir de ces résultats, ils ont pu proposer une formule à tous ces polyanions (tableau I).

Tableau I

Isopolytungstate	Masse molaire (exp.)	Formule
Paratungstate A	1 600	$(HW_6O_{21})Na_5 \cdot 14 H_2O$
Paratungstate B	3 200	$(W_{12}O_{41})Na_{10} \cdot 28 H_2O$
Ψ méta	2 700	$(W_{12}O_{39})HM_5 \cdot 17 H_2O$
Tungstate Y	2 800	$(HW_{12}O_{39})K_5 \cdot 4 H_2O$
Tungstate X	2 800	$(W_{12}O_{39})KCs_5 \cdot 16 H_2O$

d'après M. Boyer et P. Souchay
(*Rev. Chim. Minér.*, 1971, **8**, 591)

Les déterminations ont été faites selon la méthode d'Archibald. Malgré les grandes précautions à prendre avec cette technique (extrapolations au ménisque, concentration constante et égale à la concentration initiale dans la zone plateau) elle présente ici l'avantage d'être plus rapide qu'un équilibre de sédimentation et d'éviter ainsi une dégradation possible des produits (fig. 2).

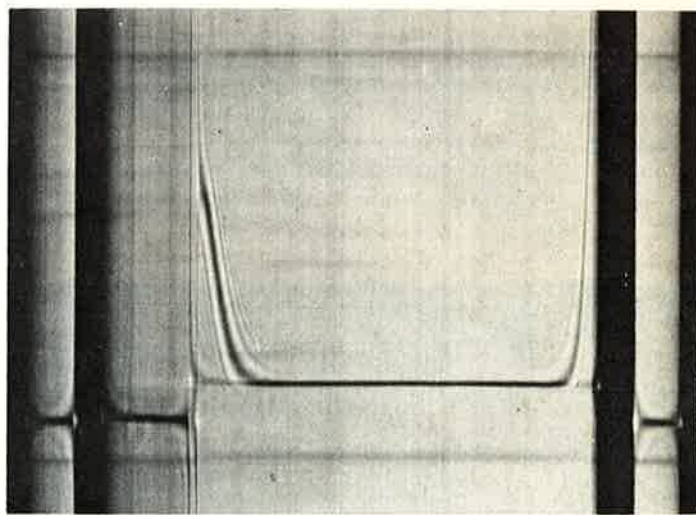


Figure 2. Méthode d'Archibald en cellule double secteur (solution de polytungstate).

b. Composés de coordination

L'ultracentrifugation analytique a permis de confirmer, par la mesure des masses molaires des composés, des résultats fournis par d'autres techniques (potentiométrie, polarographie, spectrophotométrie, etc...). C'est ainsi que B. Viossat (54, 55), a montré l'hexacondensation du molybdotartrate de sodium $(MoO_3T)_6^{12-}$ et que Mlle Devaud (59) a prouvé l'existence de composés condensés de formule $(C_2H_5Sn)_4Ac_5(OH)_4^{3+}$ et $(C_2H_5Sn)_4Ac_2(OH)_9^+$.

I.3. Le système est hétéromoléculaire

Différents types d'hétéromolécularité peuvent se produire suivant que la distribution des masses molaires est continue (polymolécularité) ou que le nombre d'espèces différentes est restreint (paucimolécularité) ou encore que le système est composé d'un nombre restreint d'espèces polymoléculaires différentes (paucipolymolécularité).

Les acides siliciques tendent à former des espèces polymoléculaires (49). L'antimoine (V), quant à lui, peut former des polymères correspondant à tous les types de distributions.

a. Espèces condensées dans les solutions d'antimonate de potassium

Par centrifugations selon la méthode Archibald, nous avons montré que pour des concentrations supérieures à 0,10 M en Sb, il existe des espèces condensées en proportion croissante, responsables de certaines anomalies de réactivité des solutions (52). La composition du système et les masses molaires des différentes espèces ont été déterminées dans le domaine de concentration allant de $3 \cdot 10^{-2}$ M à $3 \cdot 10^{-1}$ M en antimoine (tableau II).

Tableau II

C_{Sb}	M_z	M_w	M_1	M_2	% (2)
0,272	673	420	262	1 960	19
0,172	476	332	260	3 140	10
0,119	265	265	265		
0,05	293	293	293		
0,0294	293	293	293		

J. Lemerle et J. Lefebvre
(C.R. Acad. Sci., 1971, 273, 1389)

b. Acide antimonique et polyantimonates (50, 51, 56, 58)

L'évolution des solutions d'acide antimonique permet de caractériser trois familles de polymères (56) différentes par leur masse molaire :

l'acide α , qui se forme rapidement dès l'acidification d'une solution d'antimonate, a une condensation voisine de 50 (56) (fig. 3) :

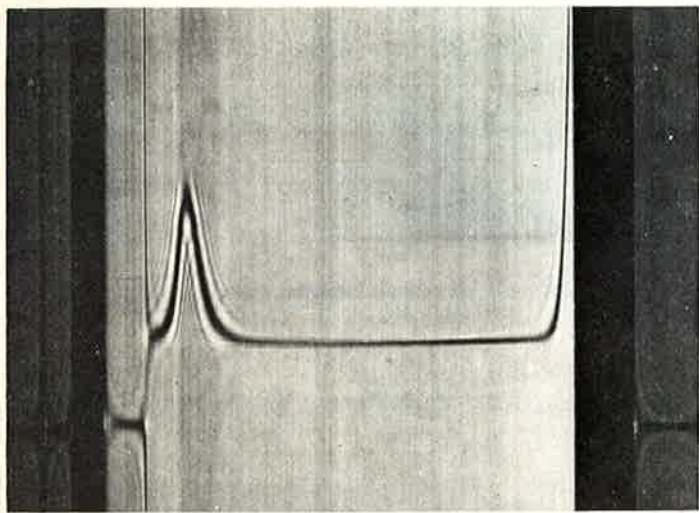


Figure 3.
Vitesse de sédimentation.
Acide antimonique α .

l'acide β (51) qui se forme lentement à partir du précédent est hautement polymérisé ($N \approx 10^6$) et assez polydispersé :

l'acide γ (50) faiblement condensé est très polydispersé. C'est d'abord grâce à l'ultracentrifugation analytique que l'on a pu caractériser chacune des familles de ce système paucipolydispersé.

Pour ces différentes espèces, la détermination des coefficients de sédimentation et de leur répartition a conduit à la masse molaire moyenne et à l'écart type de

distribution. Certains résultats inattendus ont ainsi pu être obtenus : l'espèce la moins réactive vis-à-vis des iodures ne correspond pas aux hauts polymères mais à l'espèce la moins condensée qui est par ailleurs la plus polymoléculaire. Les lois de dilution des coefficients de sédimentation de l'acide établies à différentes époques de l'évolution ont montré que des variations de réactivité étaient dues à des associations intermoléculaires.

c. Composés condensés des acides mercapto-carboxyliques et de l'argent (fig. 4)

Le problème posé est ici de connaître la nature des liaisons dans ces composés condensés ainsi que les facteurs influant sur la stabilité de celles-ci. Des expériences en vitesse de sédimentation ont fourni des répartitions de masses molaires des composés les plus lourds alors que des centrifugations à l'équilibre ou en transition vers l'équilibre ont fourni les masses moyennes. Ces expériences effectuées à différentes dilutions dans différents solvants (eau, DMF, DMSO) et

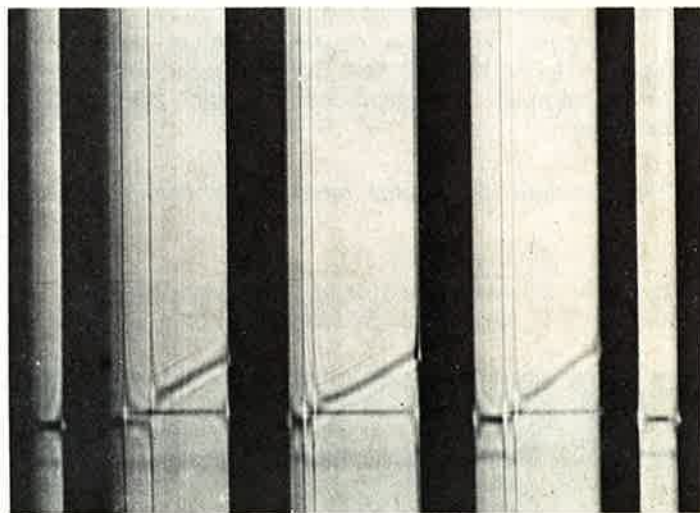


Figure 4.
Équilibre de sédimentation en cellule d'Yphantis : complexes des acides mercapto-carboxyliques et de l'argent.

à différents pH ont permis de caractériser des composés octocondensés s'associant par liaison hydrogène en milieu acide et se dépolymérisant en milieu basique (73).

II. Mesures d'activité

S. Johnson, K. A. Kraus, T. F. Young et G. Scatchard ont déterminé les activités de nombreux ions par ultracentrifugation à l'équilibre (39 à 45). Ainsi, pour l'acide silicotungotique $H_4SiW_{12}O_{40}$ (44) les résultats ont été trouvés en accord avec la théorie de Debye Hückel pour un électrolyte 1-4 avec une distance d'approche de 7,6 Å. En ce qui concerne les solutions de fluorure d'uranyle (UO_2F_2) Johnson, Kraus et Young ont pu faire une estimation de la constante de dimérisation (43)



et montrer qu'un excès de KF en solution augmente considérablement la stabilité du dimère.

III. Détermination de volumes spécifiques partiels (61, 62, 63)

En comparant les résultats obtenus en centrifugeant des macromolécules en solution aqueuse et ceux obtenus

à partir de solutions dans l'eau lourde, ou dans le glycérol, W. G. Martin, W. H. Cook et C. A. Winkler (63) ont pu déterminer des volumes spécifiques partiels très comparables à ceux obtenus par les méthodes conventionnelles (tableau III).

Tableau III

	H ₂ O	D ₂ O
S ₂₅	4,78	2,97
η ₂₅	0,912	1,117
ρ ₂₅	1,005	1,112
$\bar{V}_{\text{albumine}}$	0,74	
$\bar{V}_{\text{albumine conventionnel}}$	0,73	

d'après W. G. Martin, W. H. Cook, C. A. Winkler (*Canadian Jour. of Chem.*, 1956, **34**, 809)

IV. Mesures de viscosité

Pour déterminer la viscosité de solutions, H. K. Schachman et W. Harrington (60) ont mis au point une méthode élégante à partir de mesures d'ultracentrifugation. Ils comparent le coefficient de sédimentation S₀ de particules (par exemple du polystyrène) dans un solvant donné, avec le coefficient de sédimentation S des mêmes particules dans le même solvant contenant des quantités croissantes du composé visqueux dont on veut déterminer [η] (viscosité intrinsèque) (tableau IV).

Tableau IV

Viscosité de solutions (fibrinogène)

Concentration g %	η/η ₀	S ₀ /S
1	1,23	1,22
2	1,55	1,64
3	2,16	2,10

d'après H. K. Schachman et W. F. Harrington (*J.A.C.S.*, 1952, **78**, 3965)

V. Détermination des coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion est relié par l'intermédiaire du coefficient de friction à la forme des molécules. Néanmoins, étant donné les théories existantes, il est encore impossible de calculer le coefficient de friction de molécules quelconques, c'est-à-dire de molécules à distribution non gaussienne de segments ou de pelotes déroulées.

Quand de grosses molécules (par exemple des polysaccharides) sont susceptibles de s'associer à des ions minéraux, même en faible concentration, la mesure de coefficient de diffusion par ultracentrifugation en présence de ces ions (Ca²⁺, Sr²⁺) a permis de mettre en évidence des interactions réciproques et la comparaison aux mesures d'autodiffusion de Ca²⁺ et Sr²⁺ a permis d'obtenir des renseignements sur les sites d'associations (68, 69) (fig. 5).

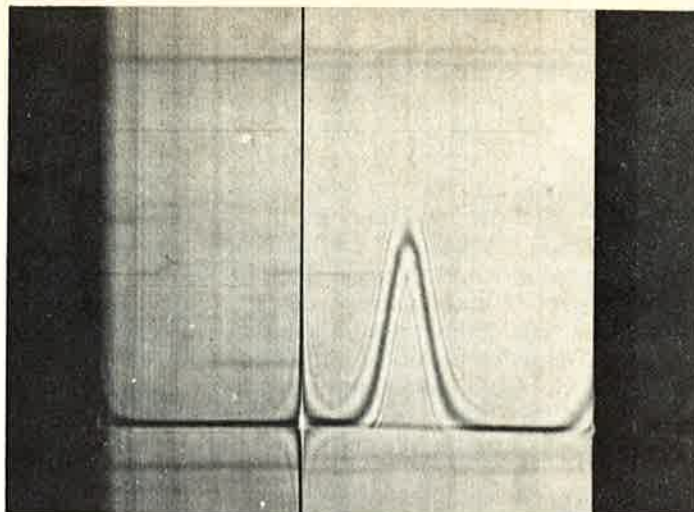


Figure 5.

Mesures de coefficient de diffusion de polysaccharide en cellule double secteur à frontière synthétique.

VI. Cinétique de réactions

Dans le cas de systèmes évolutifs, la mesure des masses molaires des espèces et de leurs répartitions à différentes étapes de l'évolution permet quelquefois de déterminer un processus réactionnel. C'est ce qui a été fait pour les polyantimonates (56, 58). Dès l'acidification même partielle d'un antimonate, la centrifugation analytique (étude en frontière préformée en vitesse de sédimentation) montre que toutes les espèces sont condensées (58). Des différences de réactivité étant sensibles au cours de l'évolution, la détermination de la répartition des masses molaires a pu fournir une explication. Au cours de l'évolution, le système devient paucipolymoléculaire. Il y a formation de hauts polymères (N = 75500) relativement polydispersés, pendant que la distribution des masses molaires des espèces moins condensées se translate vers les grandes valeurs. Par la suite, alors que la quantité de hauts polymères est presque constante, il y a modification des espèces moins condensées et formation de monomère (fig. 6).

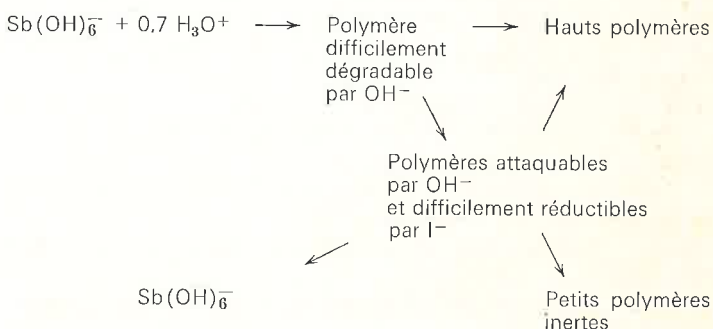


Figure 6.

Mécanisme de formation de polyantimonates en milieu faiblement acide.

D'autres techniques de centrifugation peuvent être utilisées pour des cinétiques de réaction. Par une variante de la centrifugation de bande (65), on a pu montrer que des espèces condensées existaient dès l'acidification. Pour cela, en cours de centrifugation, on ajoute une mince bande d'antimonate en solution sur une solution d'acide de densité supérieure. A l'interface, la réaction a lieu et l'espèce ne migre que si elle est condensée. On peut ainsi déterminer son coefficient de sédimentation (66).

Conclusion

Étant donné la diversité des méthodes d'ultracentrifugation analytique, le large éventail de masses molaires mesurables (de quelques centaines à plusieurs millions) et le nombre important de paramètres mesurables, cette technique est d'un intérêt primordial pour le chimiste minéraliste en solution. Il est néanmoins nécessaire que l'utilisateur soit conscient des limites de l'ultracentrifugation analytique. Les grandeurs mesurées sont le plus souvent des grandeurs apparentes qui doivent être extrapolées à dilution infinie (ou les conditions expérimentales doivent être données avec précision). Il faut néanmoins remarquer que ces limites sont plus dues aux propriétés des solutions qu'à la méthode de mesure elle-même.

Bibliographie

Ouvrages généraux traitant de l'ultracentrifugation analytique

- (G 1) The Svedberg et K. O. Pedersen : *The Ultracentrifugation*, Johnson Reprint Co, N.Y. 1960.
(G 2) H. K. Schachman : *Ultracentrifugation in Biochemistry*, Academic Press, N.Y. 1959.
(G 3) H. G. Elias : *Méthodes de l'ultracentrifugation analytique*, Beckman Instruments International.
(G 4) G. Champetier : *Chimie macromoléculaire*, Hermann.

Articles généraux traitant des techniques de centrifugation analytique

- (1) K. O. Pedersen, *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1282.
(2) W. J. Archibald, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 1947, **51**, 1204.
(3) K. E. Van Holde, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1582.
(4) R. Trautman, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1211.
(5) R. Trautman et F. Crampton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4036.
(6) H. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3598.
(7) H. Fujita, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1084.
(8) H. Fujita, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1092.
(9) S. R. Erlander et J. F. Foster, *J. Polymer. Sci.*, 1959, **37**, 103.
(10) D. A. Yphantis, *Biochemistry*, 1972, **11**, 2925.
(11) J. D. Swicker, *Powder Technol.*, 1972, **6**, 133.
(12) R. H. Crepeau et S. J. Edelstein, *Anal. Biochem.*, 1972, **50**, 213.
(13) S. J. Dirks, Beckman International.
(14) N. G. Anderson dans *Physical techniques in biological Research*, Academic Press.
(15) J. S. Johnson, G. Scatchard et K. A. Kraus, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 787.
(16) J. E. Blair et J. W. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 161.
(17) A. Kotera et H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, **42**, 3093.
(18) D. R. Wiff et M. Gehatia, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1972, **B 6** (2), 287.
(19) J. Ifft et J. Vinograd, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 1990.
(20) H. K. Schachman, *Biochemistry*, 1963, **2**, 887.
(21) S. Hanlon et H. K. Schachman, *Archives of Biochemistry and biophysics*, 1962, **99**, 157.
(22) V. N. Schumaker et H. K. Schachman, *Biochimica Biophysica Acta*, 1957, **23**, 628.
(23) D. A. Yphantis, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1960, **88**, 586.
(24) D. A. Yphantis, *Biochemistry*, 1964, **3**, 297.
(25) J. Vinograd, R. Bruner, R. Kent et J. Weigle, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1963, **49**, 902.

- (26) K. E. Van Holde et R. L. Baldwin, *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 734.
(27) M. Meselson, F. W. Stall et J. Vinograd, *J. Phys. Chem.*, 1957, **43**, 581.
(28) R. L. Baldwin, *Proceed. Nat. Acad. Sci.*, 1959, **45**, 939.
(29) J. Vinograd, R. Bruner, R. Kent et J. Weigle, *Biopolymers*, 1966, **4**, 131.
(30) E. G. Richards, J. Bell Clark, Kirschner et H. K. Schachman, *Analytical Biochemistry*, 1972, **46**, 295.
(31) M. A. McCallum, *Biochem. J.*, 1972, **128**, 389.
(32) J. Lamprecht et J. Dayantis, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 1971, **68**, 148.

Articles traitant des applications de l'ultracentrifugation analytique

Chimie minérale

- (33) O. Glemser et E. Preisler, *Naturwissenschaften*, 1959, **46**, 474.
(34) O. Glemser et W. Holznagel, *Angewandte Chem.*, 1960, **72**, 918.
(35) O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtse et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 1965, **206**, 492.
(36) R. I. Gustafson et A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5610.
(37) K. E. Van Holde, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1574.
(38) E. Preisler et O. Glemser, *Z. anorg. Chem.*, 1960, **303**, 316.
(39) J. S. Johnson et K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1569.
(40) J. S. Johnson, K. A. Kraus et G. Scatchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5506.
(41) J. S. Johnson et K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 26.
(42) J. S. Johnson et K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3937.
(43) J. S. Johnson, K. A. Kraus et T. F. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1436.
(44) J. S. Johnson, K. A. Kraus et G. Scatchard, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1867.
(45) K. A. Kraus et J. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5769.
(46) A. Audsley et J. Aveston, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2320.
(47) J. Lefebvre et J. Lemerle, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1201.
(48) J. Lemerle et J. Lefebvre, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1280.
(49) J. Lemerle et J. Lefebvre, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1389.
(50) M. Boyer et P. Souchay, *Rev. Chim. Miner.*, 1971, **8**, 591.
(51) B. Viossat, M. Cadiot et Volfovsky, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1637.
(52) B. Viossat, *Thèse*, Paris, 1971.
(53) J. Lemerle, *Thèse*, Paris, 1971 et *Revue Chimie minérale* (sous presse) (1973).
(54) M. Boyer, *Thèse*, Paris, 1972.
(55) J. Lemerle et J. Lefebvre, Communication assemblée annuelle S.C.F., 1973.
(56) Devaud, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 1971, **68**, 1043.

Viscosité

- (60) H. K. Schachman et W. Harrington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3965.

Mesure de volumes spécifiques partiels

- (61) P. Y. Cheng et H. K. Schachman, *J. Polymer. Sci.*, 1955, **16**, 19.
(62) S. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 300.

(63) W. G. Martin, W. H. Cook et C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, 1956, **34**, 809.

Cinétique de réactions

(64) J. W. Williams, K. E. Van Holde, R. L. Baldwin et H. Fujita, *Chem. Revs.*, 1958, **58**, 715.

(65) R. Cohen, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 3519.

(66) J. Lemerle, résultats non publiés. :

(67) Stauff et Barthel, *Kolloid Zeitschrift*, 1961, **179**, 1.

Applications diverses

(68) H. Magdelenat et P. Turq, à paraître (*Biopolymers*).

(69) J. Lemerle, H. Magdelenat et J. Lefebvre, à paraître.

(70) N. G. Anderson, *Fractions*, 1965, **1** (Beckman).

(71) P. A. Poon et Schumaker, *Biopolymers*, 1971, **10**, 1365.

(72) Berg, *Analyst* (London), 1972, **97**, 585.

(73) F. Sécheresse, *Thèse 3^e cycle*, Paris (à paraître).

