

Sur la conductibilité de quelques mélanges d'acides minéraux RO₃H₃ et de dérivés polyhydroxylés organiques [suite et fin]

Autor(en): **Kohler, Paul**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **26 (1944)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742685>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Sur la conductibilité de quelques mélanges d'acides minéraux RO_3H_3 et de dérivés polyhydroxylés organiques

PAR

Paul KOHLER

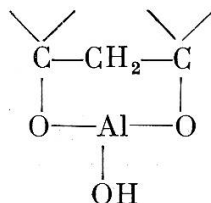
(Avec 44 fig.)

(suite et fin)

MÉLANGES CONTENANT DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE (ester)
(tableau X).

a) *Ester + acide borique*. — La courbe expérimentale est légèrement sinueuse et reste voisine de la courbe théorique qu'elle coupe trois fois dans l'intervalle considéré. On ne peut cependant pas tirer de conclusion (fig. 24).

b) *Ester + hydroxyde d'aluminium*. — La courbe de conductibilité des mélanges est sensiblement parabolique; elle rencontre en deux points la courbe théorique. $\Delta\kappa$ change deux fois de signe et prend des valeurs considérables en pour-cent (fig. 25).



Les points d'intersection correspondent aux rapports de concentration ester/aluminium égaux à 2/3 et 5/2. Le complexe

formé comporterait un noyau hexatomique contenant l'aluminium.

c) *Ester + acide phosphoreux*. — L'effet est encore analogue à celui des mélanges lacto-phosphoreux: augmentation progressive de $\Delta\kappa$ en valeur absolue (voir fig. 26). On peut envisager un complexe à noyau hexatomique prenant naissance

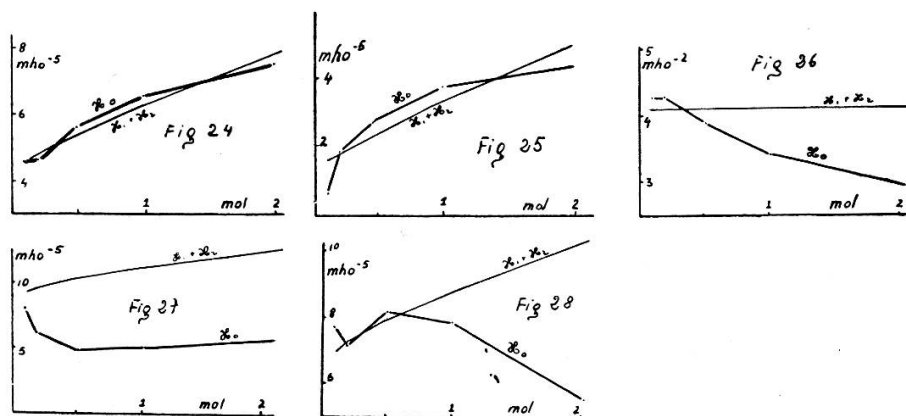
TABLEAU X.

Conductibilité des mélanges d'acétylacétate d'éthyle.

Substance mélangée avec κ_1 et t	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration de l'ester acétylacétique (mho.10 ⁻⁶)					
		$C_2 = 0,5$ mol	C_2 (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0
1 vol. d'eau	κ_2		11,5	15,0	21,0	30,0	45,0
<i>Acide borique</i> $\kappa_1 = 33$ $t = 1$ h.	$\kappa_1 + \kappa_2$		44,5	48,0	54,0	63,0	78,0
	κ_0		46,0	47,0	56,0	65,0	75,0
	$\Delta\kappa$		1,5	-1,0	2,0	2,0	-3,0
	$\Delta\%$		3,5	-2	+3	3,1	-4
<i>Hydroxyde d'aluminium</i> $\kappa_1 = 4,5$ $t = 1$ h.	$\kappa_1 + \kappa_2$		16	19,5	25,5	34,5	50,5
	κ_0		6,7	19,0	28,5	38,5	46,0
	$\Delta\kappa$		-9,3	-0,5	3,0	4,0	-4,5
	$\Delta\%$		-58	-2,5	11,5	11,5	-9,0
<i>Acide phosphoreux</i> $\kappa_1 = 40.900$ $t = 1$ h.	$\kappa_1 + \kappa_2$		40.910	40.915	40.920	40.930	40.945
	κ_0		42.500	42.500	38.500	34.000	30.400
	$\Delta\kappa$		1.590	1.585	-2.420	-5.930	-10.545
	$\Delta\%$		3,9	3,9	-5,9	-14,5	-26,7
<i>Acide arsénieux</i> $\kappa_1 = 80$ $t = 1$ h.	$\kappa_1 + \kappa_2$		91,5	95	101	110	125
	κ_0		78,5	60	46	49	56
	$\Delta\kappa$		-13	-35	-55	-62	-69
	$\Delta\%$		-14	-36,5	-54,5	-56,5	-55,5
<i>Acide antimonieux</i> $\kappa_1 = 58$ $t = 1$ h.	$\kappa_1 + \kappa_2$		69,5	73	79	88	103
	κ_0		76	71	81	77	55
	$\Delta\kappa$		6,5	-2	2	-11	-48
	$\Delta\%$		9,4	-2,7	2,5	-12,5	-46,5

dans ces conditions, ressemblant à celui des mélanges précédents.

d) *Ester + acide arsénieux*. — La conductibilité diminue rapidement et finit par prendre une valeur presque constante ($\Delta\kappa = -55\%$; concentration égale des constituants). Même interprétation que ci-dessus (fig. 27).



Variations de conductibilité de mélanges contenant de l'acétylacétate d'éthyle.

FIG. 24. — Mélanges avec l'acide borique.

FIG. 25. — Mélanges avec l'hydroxyde d'aluminium.

FIG. 26. — Mélanges avec l'acide phosphoreux.

FIG. 27. — Mélanges avec l'acide arsénieux.

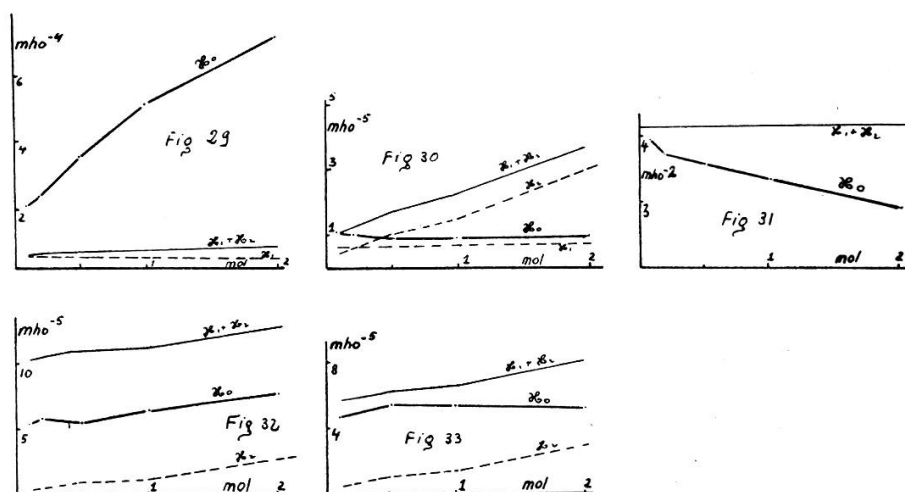
FIG. 28. — Mélanges avec l'acide antimonieux.

e) *Ester + acide antimonieux*. — Effet analogue à celui des mélanges contenant de l'acide borique, mais dans des proportions bien plus fortes (max. = 46%). Nous supposons un complexe à noyau hexatomique (fig. 28).

MÉLANGES CONTENANT DE LA PYROCATÉCHINE (tableau XI).

a) *Pyrocatechine + acide borique*. — L'augmentation de conductibilité observée par Boeseken atteint environ 1000% et se poursuit à la limite de concentration envisagée ici (voir fig. 29).

b) *Pyrocatechine + hydroxyde d'aluminium*. — On observe une rétrogradation de conductibilité qui ne cesse d'augmenter dans toute l'étendue de concentration étudiée (fig. 30). L'effet, énorme, atteint — 75%. L'interaction évidente donne naissance à un complexe auquel nous attribuons une structure à noyau pentatomique.



Variations de conductibilité de mélanges contenant de la pyrocatechine.

FIG. 29. — Mélanges avec l'acide borique.

FIG. 30. — Mélanges avec l'hydroxyde d'aluminium.

FIG. 31. — Mélanges avec l'acide phosphorique.

FIG. 32. — Mélanges avec l'acide arsénieux.

FIG. 33. — Mélanges avec l'acide antimonieux.

c) *Pyrocatechine + acide phosphoreux*. — La conductibilité rétrograde progressivement lorsque la concentration de la pyrocatechine augmente. Le composé qui prend naissance doit avoir une structure semblable au précédent (fig. 31).

d) *Pyrocatechine + acide arsénieux*. — On constate une rétrogradation de conductibilité à peu près constante à chaque concentration, indiquant la formation probable d'un complexe à cycle pentatomique (fig. 32).

e) *Pyrocatechine + acide antimonieux*. — La conductibilité rétrograde progressivement lorsque la concentration de la pyrocatechine augmente, ce que nous expliquons par formation du complexe monocyclique (fig. 33).

TABLEAU XI.

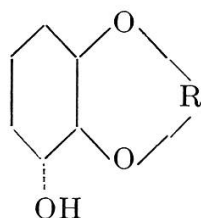
Conductibilité des mélanges de pyrocatechine.

Substance mélangée avec κ_1 et t	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration de la pyrocatechine (mho.10 ⁻⁶)					
		C ₁ = 0,5 mol	C ₂ (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0
1 vol. d'eau	κ_2		4,1	5,8	10,3	14,3	28,7
<i>Acide borique</i> $\kappa_1 = 41$ $t = 30''$	$\kappa_1 + \kappa_2$		45,1	46,8	51,3	55,3	69,7
	κ_0		192	218	342	500	702
	$\Delta\kappa$		146,9	171,2	290,7	444,7	632,3
	$\Delta\%$		325	365	565	805	905
<i>Hydroxyde d'aluminium</i> $\kappa_1 = 7$ $t = 30''$	$\kappa_1 + \kappa_2$		11,1	12,8	17,3	21,3	35,3
	κ_0		10,8	10,1	9,3	9,3	8,9
	$\Delta\kappa$		-0,3	-2,7	-8,0	-12,0	-26,4
	$\Delta\%$		-2,5	-21,1	-47	-57	-75
<i>Acide phosphoreux</i> $\kappa_1 = 41.300$ $t = 30''$	$\kappa_1 + \kappa_2$		41.300	41.310	41.310	41.320	41.330
	κ_0		38.900	37.000	35.700	33.400	28.350
	$\Delta\kappa$		-2.400	-4.310	-5.610	-7.920	-12.980
	$\Delta\%$		-5,8	-10,2	-13,6	-19,1	-31,4
<i>Acide arsénieux</i> $\kappa_1 = 101$ $t = 30''$	$\kappa_1 + \kappa_2$		105,1	106,8	111,3	115,3	129,7
	κ_0		54,5	60,5	57,5	65,5	76,4
	$\Delta\kappa$		-50,6	-46,3	-53,8	-49,8	-53,3
	$\Delta\%$		-49	-40	-48	-43	-41
<i>Acide antimonieux</i> $\kappa_1 = 52$ $t = 30''$	$\kappa_1 + \kappa_2$		56,1	57,8	62,3	66,3	80,7
	κ_0		45,5	55,5	54,5	53,2	49,1
	$\Delta\kappa$		-10,6	-2,3	-7,8	13,1	-31,6
	$\Delta\%$		-19	-4	-12,5	-20	-39

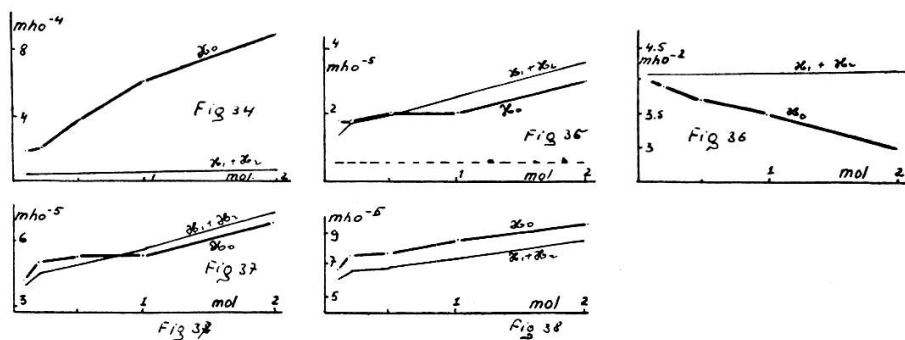
MÉLANGES CONTENANT DU PYROGALLOL

(tableau XII).

L'instabilité de la plupart des mélanges, due à l'oxydabilité du pyrogallol, ne nous a pas permis d'étudier l'influence du temps. Nous nous sommes borné à des mesures instantanées.



a) *Pyrogallol + acide borique.* — Augmentation de conductibilité de 1240%, s'accroissant encore à la limite de concentration (fig. 34).



Variations de conductibilité de mélanges contenant du pyrogallol.

FIG. 34. — Mélanges avec l'acide borique.

FIG. 35. — Mélanges avec l'hydroxyde d'aluminium.

FIG. 36. — Mélanges avec l'acide phosphoreux.

FIG. 37. — Mélanges avec l'acide arsénieux.

FIG. 38. — Mélanges avec l'acide antimonieux.

TABLEAU XII.

Conductibilité des mélanges de pyrogallol.

Substance mêlée avec x_1 et t	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration du pyrogallol (mho.10 ⁻⁶)					
		C ₁ = 0,5 mol	C ₂ (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0
1 vol. d'eau	x_2		8,0	12	15	20	31
<i>Acide borique</i> $x_1 = 35$ $t = 30''$	$x_1 + x_2$		43	47	50	55	66
	x_0		180	207	370	603	890
	Δx		137	160	320	548	824
	$\Delta\%$		320	340	640	980	1.240
<i>Hydroxyde d'aluminium</i> $x_1 = 5$ $t = 30''$	$x_1 + x_2$		13	17	20	25	36
	x_0		17	17	20	20	30
	Δx		4	0	0	-5	-6
	$\Delta\%$		Sans signification				
<i>Acide phosphoreux</i> $x_1 = 41.000$ $t = 30''$	$x_1 + x_2$		41.010	41.010	41.015	41.020	41.030
	x_0		40.150	39.000	37.250	34.800	29.150
	Δx		-860	-2.010	-3.765	-6.220	-11.880
	$\Delta\%$		-2,1	-4,9	-9,3	-15,1	-29
<i>Acide arsénieux</i> $x_1 = 54$ $t = 30''$	$x_1 + x_2$		62	66	69	74	85
	x_0		66	75	76	85	95
	Δx		4	9	7	11	10
	$\Delta\%$		6	14	10	15	12
<i>Acide antimonieux</i> $x_1 = 28$ $t = 30''$	$x_1 + x_2$		36	40	43	48	59
	x_0		38	43	45	45	55
	Δx		2	3	2	-3	-4
	$\Delta\%$		Sans signification				

b) *Pyrogallol + hydroxyde d'aluminium* (fig. 35). — Influence minime, négligeable.

c) *Pyrogallol + acide phosphoreux* (fig. 36). — La conductibilité rétrograde comme dans les mélanges pyrocatéchine + acide phosphoreux. Nous pensons que deux hydroxyles

voisins seulement du pyrogallol entrent en jeu et conduisent ainsi à une combinaison finale à noyau pentatomique (voir schéma page 188).

d) *Pyrogallol + acide arsénieux*. — Très légère augmentation de conductibilité, presque insensible, ne permettant aucune conclusion (fig. 37).

e) *Pyrogallol + acide antimoniaux*. — Au début, très légère augmentation de conductibilité; puis $\Delta\kappa$ change de signe, mais reste toujours faible en valeur absolue (fig. 38).

V. CONCLUSIONS

COMPORTEMENT DES RÉACTIFS RO_3H_3 .

Acide borique. — La figure 39 illustre les faits, qui sont particulièrement probants. Remarquons que les augmentations ne semblent pas s'arrêter au maximum atteint dans les limites de concentrations fixées. La concordance avec les mesures établies par Boeseken est satisfaisante.

Hydroxyde d'aluminium. — Comportement inverse de celui de l'acide borique. Ce dernier donne naissance à des acides complexes bicycliques forts, alors que l'hydroxyde d'aluminium conduit probablement à des acides complexes faiblement ou très faiblement dissociés monocycliques à noyau pentatomique (ou hexatomique: acétylacétate d'éthyle). Les figures 40 et 41 illustrent les cas les plus intéressants de rétrogradation (mélanges avec les *acides lactique et pyruvique* et la *pyrocatechine*).

Au point de vue analytique, ces résultats montrent clairement que la méthode de dosage de l'acide borique en présence de glycérine, fondée sur l'augmentation de la dissociation de l'acide par le triol, ne peut être étendue au dosage de l'hydroxyde d'aluminium, ce dernier ne fonctionnant pas comme un électrolyte fort lorsqu'on y ajoute une substance polyhydroxylée.

Acide phosphoreux. — Cet acide est très intéressant; bien que sa structure diffère de celle des corps précédents, on observe une

interaction marquée se présentant à *chaque expérience* et se traduisant par une rétrogradation de conductibilité qui augmente en même temps que la concentration de la substance organique quelle qu'elle soit (fig. 42).

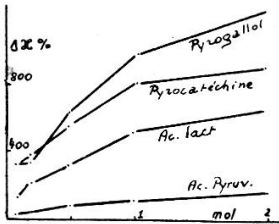


Fig. 39.

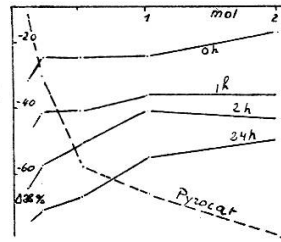


Fig. 40.

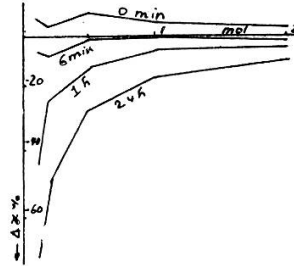


Fig. 41.

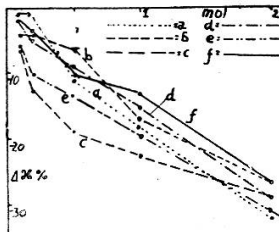


Fig. 42.

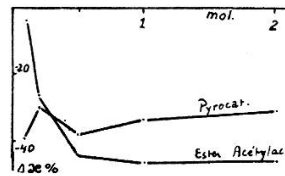


Fig. 43.

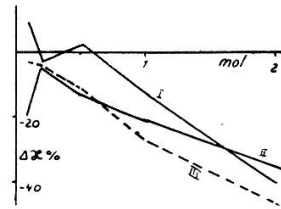


Fig. 44.

Variations de conductibilité les plus intéressantes.

FIG. 39. — Mélanges d'acide borique et de divers réactifs organiques.

FIG. 40. — Mélanges d'hydroxyde d'aluminium avec l'acide lactique (divers âges) et la pyrocatechine.

FIG. 41. — Mélange d'hydroxyde d'aluminium avec l'acide pyruvique.

FIG. 42. — Mélanges d'acide phosphoreux et des six réactifs organiques. Observer l'allure générale similaire des six courbes.

a = avec le glucose; *b* = avec l'acétylacétate d'éthyle; *c* = avec l'acide pyruvique; *d* = avec le pyrogallol; *e* = avec la pyrocatechine; *f* = avec l'acide lactique.

FIG. 43. — Mélanges d'acide arsénieux avec l'acétylacétate d'éthyle et la pyrocatechine.

FIG. 44. — Mélanges d'acide antimonieux avec l'acétylacétate d'éthyle (I), la pyrocatechine (II), et le glucose (III).

N. B. — Dans les figures 39-44 on note, en abscisse, les variations en % et, en ordonnée, les concentrations du réactif organique.

L'acide agit vraisemblablement à l'état dihydroxylé et conduit ainsi à des complexes, à noyau pentatomique; sous cette nouvelle forme, le troisième atome d'hydrogène peut se dissocier après isomérisation, pour conduire à un acide du même type que ceux que fournit l'hydroxyde d'aluminium.

Acide arsénieux. — L'acétylacétate d'éthyle et la pyrocatechine réagissent manifestement sur cet acide et conduisent probablement aux complexes monocycliques envisagés (avec un noyau de 6 atomes). Voir figure 43.

Par contre, les autres réactifs ne donnent pas lieu à des variations de conductibilité importantes.

Acide antimonieux. — Le glucose, l'acétylacétate d'éthyle et la pyrocatechine provoquent une rétrogradation notable de conductibilité (fig. 44). Nous attribuons celle-ci à la formation de complexes semblables aux précédents (monocycliques à noyau pentatomique).

* * *

Nous avons déjà décrit l'aspect analytique du problème étudié; d'autres applications intéressantes pourraient dériver de ces essais: atténuation de l'acidité d'un milieu; préparation et étude des complexes signalés (notamment ceux qui contiennent l'aluminium et le phosphore); méthode d'analyse organique. De plus, ces mesures ont permis de fixer quelques chiffres dans le domaine de la conductibilité électrique des solutions.

BIBLIOGRAPHIE

1. BIOT, *C. R.*, **14**, 49 (1842).
2. JÖRGENSEN, *Z. angew. Chem.*, **1866**, 549.
3. BOESEKEN, *Rec.*, **30**, 392 (1911).
4. BIOT, *Ann. Ch. Ph.*, [3]-**11**, 82 (1844).
5. MAGNANINI, *Gazz. chim. ital.*, **20-I-428** (1892).
6. — *Gazz. chim. ital.*, **21-II**, 134, 215 (1893).
7. — *Z. f. physik. Chem.*, **6**, 58 (1890).
8. — *Z. f. physik. Chem.*, **9**, 230 (1892).
9. — *Z. f. physik. Chem.*, **11**, 281 (1893).
10. VIGNON, *C. R.*, **78**, 148 (1894).

11. BOUCHARDAT, *C. R.*, **80**, 120 (1875).
12. KLEIN, *C. R.*, **86**, 816 (1878).
13. — *C. R.*, **99**, 144 (1883).
14. Voir réf. dans BOESEKEN, dès 1910, dans *Rec.* et:
15. BOESEKEN, *Rec.*, **40**, 553 (1921).
16. — *Rec.*, **34**, 96 (1915).
17. HERMANS, *Rec.*, **57**, 333 (1938).
18. — *Zschr. f. phys. Chem.*, **142**, 83 (1929).
19. ROSENHEIM et VERMEHREN, *B.*, **57**, 1357 (1924).
20. KOLTHOFF, *Rec.*, **46**, 180 (1927).
21. — *Rec.*, **45**, 394 (1926).
22. YEU-KI-HENG, *J. Chim. phys.*, **30**, 356 (1933).
23. DARMOIS, *C. R.*, **180**, 921 (1925).
24. — *C. R.*, **190**, 371 (1930).
25. — *C. R.*, **193**, 1182 (1931).
26. — *J. Chim. phys.*, **23**, 131 (1926).
27. — *J. Chim. phys.*, **27**, 179 (1930).
28. BRITTON, *Soc.*, **1934**, 1002.
29. KAHLBERG et SCHREINER, *Z. physik. Chem.*, **20**, 546 (1898).
30. KRANTZ, CARR, BECK et OAKLEY, *C.*, **1937-II**, 1151.
31. — *C.*, **1938-II**, 3527.
32. BANCROFT et DAVIS, *J. phys. Chem.*, **34**, 2478 (1930).
33. HARMS et QUADRAT, *Z. anorg. Chem.*, **63**, 306 (1909).
34. TRAUBE et KUHBIER, *B.*, **69**, 2655 (1936).
35. PASCAL, *C. R.*, **178**, 481 (1924).
36. WEIGAND et FORKEL, *B.*, **59-II**, 2243 (1926).
37. JANDER et RUPERTI, *Z. anorg. Chem.*, **153**, 253 (1926).
38. CARRARA et VESPAGNINI, *Gazz. chim. ital.*, **30**, 55 (1900).
39. PFEIFFER, *B.*, **40**, 4036 (1907).
40. THORPE et NORST, *Soc.*, **57**, 634 (1890).
41. WOOD, *Soc. (Trans.)*, **93**, 411 (1908).
42. MULLER et ABEGG, *Z. physik. Chem.*, **57**, 513 (1907).
43. BARTH et HANTZSCH, *B.*, **35**, 216 (1902).
44. MENZEL, *Z. physik. Chem.*, **100**, 276 (1922).
45. WURTZ, *Ann. Ch. Ph.*, [3]-**16**, 190 (1846).
46. — *C. R.*, **83**, 937 (1876).
47. — *C. R.*, **21**, 354 (1845).
48. CORNEC, *Ann. Ch. Ph.*, [8]-**29**, 491 (1913).
49. — *Ann. Ch. Ph.*, [8]-**30**, 63 (1913).
50. BLANC, *J. Chim. phys.*, **18**, 28 (1920).
51. ARBUSOW, *B.*, **38**, 117 (1905).
52. — *Z. russ. phys. Chem. Ges.*, **38**, 161, 293, 687 (1906); **45**, 79, 581 (1913); **46**, 291 (1914).
53. CARRÉ, *Ann. Ch. Ph.*, [8]-**29**, 491 (1913).
54. MITCHELL, *Soc.*, **125**, 1013 (1924).
55. — *Soc.*, **123**, 2241 (1923).
56. STEELE, *Soc.*, **93**, 2209 (1908).
57. ROSENHEIM et SHAPIRO, *Z. anorg. Chem.*, **129**, 196 (1923).
58. WÖHLER, *Ann.*, **101**, 365 (1857).
59. BLITZ, *Z. physik. Chem.*, **19**, 385 (1898).

60. RIMINI et OLIVIERI, *Gazz. chim. ital.*, **37**-II, 227 (1907).
 61. HANTZSCH, *B.*, **58**, 941 (1925).
 62. VANZETTI, *Gazz. chim. ital.*, **35**, 110 (1925).
 63. REMY, *Z. anorg. Chem.*, **149**, 68 (1925).
 64. TERREIL, *Ann. Ch. Ph.*, [4]-**7**, 380 (1866).
 65. ROSING, *C. R.*, **46**, 1140 (1858).
 66. CAUSSE, *Ann. Ch. Ph.*, [7]-**14**, 526, 550 (1898).
 67. ——— *C. R.*, **114**, 1072 (1892).
 68. CAUSSE et BAYARD, *C. R.*, **115**, 507 (1892).
 69. FEIGL, *Z. anal. Chem.*, **64**, 41 (1924).
 70. DUCKERT, *Helv.*, **20**, 362 (1937).
 71. BOESEKEN, *Rec.*, **39**, 187 (1920).
 72. KRANNT et HUMME, *B.*, **64**, 1702 (1931).
 73. FUCHS et FALKENHAUSEN, *Biochem. Z.*, **245**, 305 (1932).
 74. ZELLER et HÜFNER, *J. prakt. Chem.*, **11**, 229 (1875).
 75. WEINLAND, *Arch. Pharm.*, **255**, 204 (1917).
 76. BABKO, *C.*, **1938**-II, 4105.
 77. BLANCPAIN, thèse, Univ. de Genève (1937).
-