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

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

**Band:** 26 (1944)

Artikel: Sur la conductibilité de quelques mélanges d'acides minéraux RO3H3

et de dérivés polyhydroxylés organiques [suite et fin]

Autor: Kohler, Paul

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-742685

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 03.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

## Sur la conductibilité de quelques mélanges d'acides minéraux RO<sub>3</sub> H<sub>3</sub> 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.  $\Delta \varkappa$  change deux fois de signe et prend des valeurs considérables en pour-cent (fig. 25).

$$C-CH_2-C$$
 $O-Al-O$ 
 $OH$ 

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  $\Delta \varkappa$  en valeur absolue (voir fig. 26). On peut envisager un complexe à noyau hexatomique prenant naissance

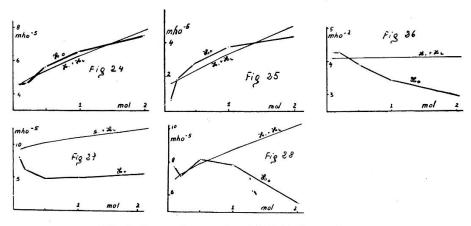
Tableau X.

Conductibilité des mélanges d'acétylacétate d'éthyle.

	* N	1		8 1			
Substance mélangée avec $\varkappa_1$ et $t$	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration de l'ester acétylacétique (mho 10 <sup>-6</sup> )					
$C_1 = 0.5 \text{ mol}$	C <sub>2</sub> (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	
1 vol. d'eau	χ <sub>2</sub>	11,5	15,0	21,0	30,0	45,0	
$A cide\ borique \ egin{aligned} egin{aligned} A cide\ borique \ eta_1 = 33 \ t = 1\ \mathrm{h.} \end{aligned}$			48,0 47,0		,	78,0 75,0	
	$\Delta_{ec{\varkappa}}^{0}$		-1,0			-3,0	
	$\Delta\%$	3,5	-2	+3	3,1	-4	
Hydroxyde $d$ 'aluminium	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	16	,		51.9	50,5 46,0	
	$egin{array}{c} arkappa_0 \ \Delta arkappa \end{array}$	-9,3	$19,0 \\ -0,5$	3,0		-4.5	
	$\Delta\%$	- 58	-2,5	11,5	11,5	-9,0	
Acide phosphoreux	$\varkappa_1 + \varkappa_2$				40.930		
	$\Delta_{arkappa}$		$42.500 \\ 1.585$	38.500 - 2.420		$30.400 \\ -10.545$	
	$\Delta\%$	3,9	3,9	-5,9	-14,5	-26,7	
$A cide \ arsénieux \ arkappa_1 = 80 \ t = 1 \ h.$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	91,5				125	
	$egin{array}{c} egin{array}{c} eta_{f lpha} \end{array}$	$\begin{array}{c} 78,5 \\ -13 \end{array}$	$\frac{60}{-35}$			56 - 69	
	$\Delta\%$	-14	-36,5	-54,5	$-56,\!5$	-55,5	
A cide $antimonieux$	$ \varkappa_1 + \varkappa_2$	69,5	73	79	88	103	
	$lpha_{f 0} \ \Delta f arkappa$	76 $6,5$	$\begin{array}{c} 71 \\ -2 \end{array}$	$\frac{81}{2}$	77 - 11	55 - 48	
	$\Delta\%$	W 1878		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 ( $\Delta \varkappa = -55\%$ ; 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.

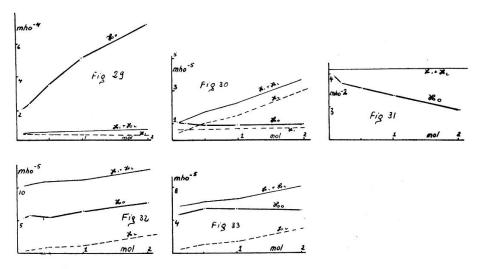
Fig. 28. — Mélanges avec l'acide antimonieux.

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) Pyrocatéchine + 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) Pyrocatéchine + 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 pyrocatéchine.

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) Pyrocatéchine + acide phosphoreux. La conductibilité rétrograde progressivement lorsque la concentration de la pyrocatéchine augmente. Le composé qui prend naissance doit avoir une structure semblable au précédent (fig. 31).
- d) Pyrocatéchine + 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) Pyrocatéchine + acide antimonieux. La conductibilité rétrograde progressivement lorsque la concentration de la pyrocatéchine augmente, ce que nous expliquons par formation du complexe monocyclique (fig. 33).

Tableau XI.

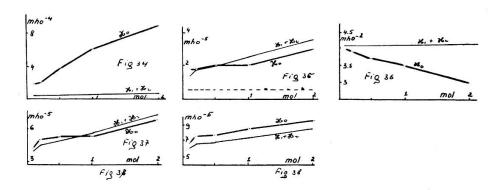
Conductibilité des mélanges de pyrocatéchine.

Substance mélangée avec × <sub>1</sub> et <i>t</i>	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration de la pyrocatéchine (mho.10 <sup>-6</sup> )					
$C_1 = 0.5 \text{ mol}$	C <sub>2</sub> (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	
1 vol. d'eau	$\varkappa_2$	4,1	5,8	10,3	14,3	28,7	
	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	45,1	46,8			69,7	
$Acide\ borique$	$\varkappa_0$	192	218	342	500	702	
$ \begin{array}{c} \varkappa_1 = 4\overline{1} \\ t = 30^{"} \end{array} $	Δκ	146,9	171,2	290,7	444,7	632,3	
	$\Delta\%$	325	365	565	805	905	
Hydroxyde $d$ 'aluminium	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	11,1	12,8	17,3	21,3	35,3	
	<b>ν</b> <sub>0</sub>	10,8	10,1	9,3	9,3	8,9	
	Δκ	-0,3	-2,7	-8,0	-12,0	-26,4	
	$\Delta\%$	-2,5	-21,1	-47	- 57	<b>- 75</b>	
$Acide \\ phosphoreux \\                                    $	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	41.300				41.330	
	$\varkappa_0$	13-011	37.000		33.400	28.350	
	$\Delta arkappa$	-2.400 $-$	4.310 -	- 5.610 -	- 7.920 -	- 12.980	
	$\Delta\%$	- 5,8	-10,2	-13,6	-19,1	- 31,4	
$Acide \\ arsénieux \\ arkappa_1 = 101 \\ t = 30''$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$				115,3	129,7	
	$\varkappa_0$	54,5			$65,\!5$		
	Δκ	-50,6	-46,3	-53,8	-49,8	-53.3	
	$\Delta\%$	-49	-40	-48	-43	- 41	
Acide	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	56,1	57,8	62,3	66,3	80,7	
antimonieux	$\varkappa_0$	45,5	55,5	54,5	53,2	49,1	
$\begin{array}{c c} antimonteux \\ \varkappa_1 = 52 \\ t = 30^{\prime\prime} \end{array}$	Δκ	-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'accentuant 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 mélangée avec ×1 et t	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration du pyrogallol (mho.10 <sup>-6</sup> )					
$C_1 = 0.5 \text{ mol}$	C <sub>2</sub> (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	
1 vol. d'eau	× <sub>2</sub>	8,0	12	15	20	31	
Acide borique $ \begin{aligned} \varkappa_1 &= 35 \\ t &= 30" \end{aligned} $	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	43	47	50	55	66	
	κ <sub>0</sub> Δκ	180 137	$\frac{207}{160}$	$\begin{array}{c} 370 \\ 320 \end{array}$	$\frac{603}{548}$	$\begin{array}{c} 890 \\ 824 \end{array}$	
	$\Delta\%$	320	340	640	980	1.240	
$Hydroxyde$ $d'aluminium$ $\varkappa_1 = 5$ $t = 30''$	$\varkappa_1 + \varkappa_2 $ $\varkappa_0$	13 17	17 17	20 20	25 20	36 30	
	Δκ	4	0	0	<b>-</b> 5	-6	
	$\Delta\%$	Sans signification					
$A cide \\ phosphoreux \\ arkappa_1 = 41.000 \\ t = 30''$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	41.010		41.015		41.030	
	κ <sub>0</sub> Δκ	$40.150 \\ -860$		$37.250 \\ -3.765$	$34.800 \\ -6.220$	$29.150 \\ -11.880$	
	$\Delta\%$	-2,1	-4,	9 - 9,	3 -15,1	- 29	
$Acide \\ arsénieux \\ \varkappa_1 = 54 \\ t = 30''$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	62	66	69	74	85	
	κ <sub>0</sub> Δκ	66	75 9	76 7	85 11	$\frac{95}{10}$	
	Δ%	6	14	10	15	12	
$Acide \ antimonieux \ arkappa_1 = 28 \ t = 30''$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	36	40	43	48	59	
	χ <sub>0</sub> Δχ	$\begin{array}{c} 38 \\ 2 \end{array}$	43 3	$\begin{array}{c} 45 \\ 2 \end{array}$	45 -3	55 - 4	
	$\Delta^{0/}_{0}$	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 antimonieux. Au début, très légère augmentation de conductibilité; puis  $\Delta \varkappa$  change de signe, mais reste toujours faible en valeur absolue (fig. 38).

### V. CONCLUSIONS

### Comportement des réactifs RO<sub>3</sub> H<sub>3</sub>.

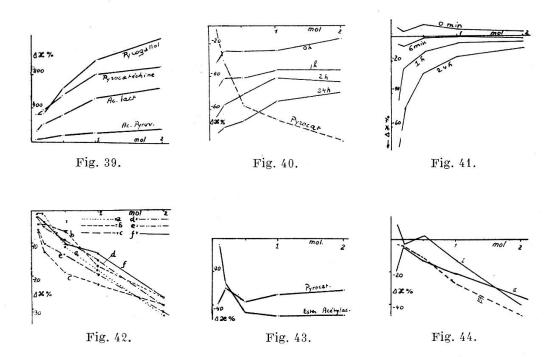
Acide borique. — La figure 39 illustre les faits, qui sont particulièrement probants. Remarquons que les augmentations ne semblent pas s'arrêter au maximum atteint dans les limites de concentrations fixées. La concordance avec les mesures établies par Boeseken est satisfaisante.

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 pyrocatéchine).

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).



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 pyrocatéchine.
- 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 pyrocatéchine; f = avec l'acide lactique.
- Fig. 43. Mélanges d'acide arsénieux avec l'acétylacétate d'éthyle et la pyrocatéchine.
- Fig. 44. Mélanges d'acide antimonieux avec l'acétylacétate d'éthyle (I), la pyrocatéchine (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 pyrocatéchine 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 pyrocatéchine 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. KAHLENBERG 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. Preiffer, 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. Вавко, С., **1938**-II, 4105.
- 77. Blancpain, thèse, Univ. de Genève (1937).