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

Autor: Kohler, Paul

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742684

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: 12.07.2025

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

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

PAR

Paul KOHLER

(Avec 44 fig.)

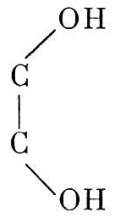
I. APERÇU HISTORIQUE

Il y a un siècle, Biot [1] [1] remarquait la modification que l'acide borique fait subir au pouvoir rotatoire de la mannite. Peu à peu, d'autres découvertes furent faites sur le même sujet. Vers la fin du siècle dernier, Jörgensen [2] utilisa la glycérine pour exécuter le dosage de l'acide borique par voie volumétrique: on sait que la glycérine a la propriété d'augmenter la force de l'acide borique.

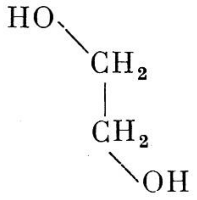
Ces phénomènes attirèrent l'attention des chercheurs. Vers 1910, Boeseken [3] entreprit une longue série de recherches en vue d'étudier l'effet de substances organiques sur l'acide borique. Il recueillit les travaux publiés jusqu'alors, notamment ceux de Biot [1, 4], de Magnanini [5-9], de Vignon [10], de Bouchardat [11], de Klein [12, 13]; il étudia les idées de Van't Hoff à propos de l'acide borique [14] et chercha à expliquer les phénomènes par lesquels se manifestent les propriétés observées. Il s'attacha surtout à l'étude de la variation de conductibilité qu'une substance pouvait provoquer sur une solution d'acide borique. Il émit la supposition qu'il fallait

[1] Les numéros entre crochets renvoient à la liste bibliographique, à la fin du texte.

qu'une substance remplît les conditions suivantes pour qu'elle modifiât les propriétés conductrices de l'acide borique: posséder deux groupes hydroxyle voisins situés dans le même plan que les atomes de carbone qui les portent et du même côté dans ce plan (position « cis » [15]). Le schéma rend compte de cette dis-



position spatiale. Ces conditions sont remplies, par exemple, par les groupes — OH des cyclo-alcanes-cis-diols-1-2 (position α — ω), par les o-diphénols, par certains sucres; dans ces cas, des noyaux pentatomiques peuvent se former aux dépens de l'acide borique et de la molécule organique. Les molécules cycliques qui en résultent présentent encore une fonction acide libre sur l'atome de bore. En outre, Boeseken fit remarquer que lorsque deux groupes hydroxyles sont voisins et mobiles autour



de l'axe joignant les atomes de carbone qui les portent (cas de l'éthylène-glycol), la répulsion que ces groupes exercent l'un sur l'autre empêche toute formation de complexe [15, 16].

A la suite de Boeseken, de nombreux auteurs se sont attachés au problème de l'acide borique. Des complexes de plusieurs types furent reconnus et diverses hypothèses émises à leur sujet. De très nombreux travaux ont été exécutés [1]. On a pu isoler quelques complexes [2].

[1] Voir notamment: Hermans [17, 18], Rosenheim et Vermehren [19], Kolthoff [20, 21], Yeu-Ki-Heng [22], Darmois [23-27], Britton [28], Kahlenberg et Schreiner [29], Krantz, Beck et Carr [30, 31], Bancroft et Davis [32], etc.

[2] Voir notamment: Darmois [27].

Les méthodes électrométrique et polarimétrique servirent principalement aux recherches. On observait des modifications de propriétés plus ou moins fortes.

Etant données la régularité et l'intensité des phénomènes observés sur l'acide borique, on pouvait se demander si les espèces chimiques analogues à ce dernier les présenteraient également. De telles propriétés sont, en effet, partiellement connues pour certains éléments trivalents (arsenic, antimoine, bismuth, fer, aluminium, chrome, etc.); c'est ce qui nous a incité à entreprendre nos recherches.

II. SUBSTANCES ÉTUDIÉES — LEUR ORIGINE LECTURES ET CALCULS

SUBSTANCES ÉTUDIÉES.

1. *Hydroxyde d'aluminium.* — Certains travaux ont déjà paru concernant les complexes dérivant de l'aluminium, notamment ceux qu'on obtient à partir de sels d'aluminium et d'acide tartrique (Harms et Quadrat [33]), de glucose et de mannite (Traube et Kuhbier [34] [1]).

L'oxyde d'aluminium hydraté présente deux variétés cristallisées et une amorphe. Cette dernière se rencontre à l'état d'hydrogel et d'hydrosol. Dans une suspension d'hydrogel, le liquide qui filtre ne contient pas d'hydrosol. Nous n'avons eu affaire, dans nos travaux, qu'à la variété amorphe, l'hydrogel d'oxyde d'aluminium hydraté, que nous appellerons, pour simplifier, hydroxyde d'aluminium.

Les propriétés sont variables suivant l'origine (teneur en eau, en particulier). Selon Pascal [35], l'hydroxyde proprement dit n'existerait pas sous une forme nettement définie au moment de sa précipitation. Il évoluerait, dès cet instant, vers une variété cristalline (vieillissement).

[1] Voir aussi: Weigand et Forkel [36].

C'est un amphotère, se comportant comme une base faible ou un acide encore plus faible, selon le schéma indiqué par Carrara et Ruperti [37, 38]:

$$3\,OH^{-1} + Al^{+3} \rightleftarrows (OH)_3Al \rightleftarrows AlO_2^{-1} + H^{+1} + OH_2$$

Voir aussi: Pfeiffer [39] et Thorpe et Norst [40]. Les constantes de dissociation (Wood [41]) sont $6{,}3.10^{-13}$ (acide) et environ 1.10^{-10} (base).

L'hydrogel possède un pouvoir adsorbant considérable.

2. *Acide borique.* — Le tableau comparatif ci-dessous en rappelle brièvement quelques propriétés. Notons que la solubilité indiquée augmente sensiblement en présence des substances polyhydroxylées qui élèvent la conductibilité électrique. La dissociation a lieu (solutions diluées) selon le schéma suivant qui indique le comportement d'un acide faible:

$$BO_3H_3 \rightleftarrows BO_3H_2^{-1} + H^{+1}$$

La constance de dissociation est de $2{,}3.10^{-9}$ (Barth et Hantzsch [43]) ou inférieure (jusqu'à $5{,}7.10^{-10}$ [44]).

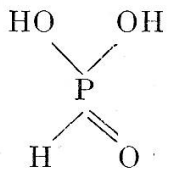
TABLEAU I.

Comparaison de l'acide borique et de l'hydroxyde d'aluminium.

Propriétés	Acide borique	Hydroxyde d'aluminium
Etat physique	Cristallin	Amorphe (colloïdal)
Caractère chimique	Acide	Amphotère à tendance électropositive
Solubilité 20°	4,9% (21°)	0,00006%
» 100°	28,1%	0,00012% [37]
Constante de dissociation électrolyt.	$2{,}3.10^{-9}$ (acide)	$6{,}3.10^{-13}$ (acide) env. 10^{-10} (base)
Nature des solutions	Pratiquement inaltérables	Vieillissement caractéristique
Conductibilité électrique	31 mho.10^{-6}	5 mho.10^{-6}

3. *Acide phosphoreux.* — L'acide phosphoreux est bibasique (Wurtz [45-47], Cornec [48, 49]). Sa constante de dissociation

atteint 5.10^{-2} (premier stade) et $2{,}4.10^{-5}$ (deuxième stade) (Blanc [50]). Toutefois, Arbusow [51, 52] a préparé des esters trivalents. Carré [53] a étudié les dérivés qu'il forme avec la mannite, le glycol et l'érythrite. L'ensemble de ces propriétés



tendent à lui assigner la formule développée ci-dessus. Toutefois son comportement à l'égard de l'iode, du chlorure mercurique et des alcools [1] contredit cette interprétation et semble confirmer l'hypothèse de A. D. Mitchell [54, 55] selon laquelle les deux formes di- et tribasiques coexisteraient en solution, dans diverses proportions selon l'âge: le vieillissement transforme la forme trihydroxylée en forme bibasique correspondant au schéma indiqué.

4. *Acide arsénieux.* — L'anhydride arsénieux existe sous trois formes (deux cristallisées et une amorphe). Lorsqu'on précipite l'anhydride par l'acide chlorhydrique et par l'ammoniaque [58], on obtient une variété octaédrique, de formule As_4O_6 (Blitz [59], Rimini et Olivieri [60]). Cet anhydride donne, en solution, l'acide arsénieux, très faible (const. de dissoc. acide $= 6{,}3.10^{-10}$) (Wood [41]), avec un caractère amphotère (cte. dissoc. basique $=$ env. 10^{-14}).

Dans ses sels, l'acide est le plus souvent bibasique, fréquemment monobasique et rarement tribasique.

5. *Acide antimonieux.* — Il s'agit plutôt d'un hydrate d'oxyde colloïdal que d'un acide proprement dit (Rémy [63]); il se présente sous trois formes analogues à celles de l'acide arsénieux. Causse [66-68], Feigl [69], Duckert [70] et Blancpain [77] ont

[1] Voir travaux de A. D. Mitchell [54, 55], Steele [56], Rosenheim et Shapiro [57].

signalé et étudié les complexes que forme l'acide antimonieux avec la pyrocatéchine et le pyrogallol.

6. *Substances organiques.* — Elles contiennent toutes plusieurs groupes hydroxyle (polyols), tout au moins en solution [1]. Dans la série aliphatique, nous avons choisi un sucre, un ester de céto-acide (deux groupes C = O), un α-hydroxy-acide et un α-céto-acide; comme composés aromatiques, nous avons retenu un o-diphénol, un 1-2-3-triphénol. En outre, notre choix s'est étendu, pour des essais avec l'hydroxyde d'aluminium, à la glycérine, au glycol, à la mannite et à l'acide salicylique.

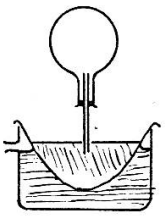


Fig. 1.
Dialyseur pour l'hydroxyde d'aluminium (grand. $^1/_{12}$).

Origine des réactifs.

a) L'hydroxyde d'aluminium doit être fraîchement préparé. On part du sulfate [72] que l'on précipite par l'ammoniaque. Pour cela, on fait couler de l'ammoniaque à 10% dans une solution de sulfate d'aluminium à 10% jusqu'à réaction alcaline, puis on rajoute un peu de solution diluée de sulfate jusqu'à neutralisation. Pour débarrasser le précipité des ions étrangers, on dialyse [2] ou on centrifuge de multiples fois. Dans les deux cas, on contrôle l'élimination de l'ion sulfurique [3] et de l'ammoniaque [4]. Le procédé par centrifugation, moins long, donne des produits de propriétés constantes et de conductibilité électrique satisfaisante.

b) Autres substances. Le tableau II groupe une série d'indications relatives à celles-ci.

[1] Où les groupes C = O sont hydratés selon le schéma $R - CO - X + OH_2 = R - C(OH)_2 - X$ (Boeseken [71]).
[2] Voir fig. 1.
[3] Par le chlorure de baryum; limite de sensibilité 0,01 γ (détermination personnelle).
[4] Par le réactif de Nessler; limite de sensibilité; 0,01 γ [73].

TABLEAU II.

Réactifs	Origine	Purifications, contrôle	Remarques
Ac. borique . .	Merck	Recristallisations	$\varkappa = 30$ mho.10^{-6}
Ac. phosphoreux	»	Titrages acidimétrique et iodométrique	—
Ac. arsénieux . .	»	Dissol. dans ClH et reprécipitation	Contrôles sur produit non desséché
Ac. antimonieux.	»	»	»
Glycérine . . .	Siegfried	—	Qual. « bidist. »
Glycol	Prép. selon [74]	Redistillation	Eb. = 195-196°
Mannite	Siegfried	—	—
Glucose	Merck	—	—
Acétylacétate d'éthyle	Siegfried	Redistillation	Eb. 171-174°
Ac. lactique . .	»	Titrage acidimétrique	Solutions stables
Ac. pyruvique .	»	» »	» » Eb. 163-164°
Pyrocatéchine	Merck	Recristallisations successives	—
Pyrogallol . . .	»	»	—
Ac. salicylique .	»	Recristallisation	—

Les solutions des réactifs du type RO_3H_3 sont toujours 0,5 molaires; celles des réactifs organiques sont échelonnées de 0,1 à 2,0 molaires (l'acétylacétate d'éthyle forme des suspensions dès la concentration de 0,5 mole par litre).

EXÉCUTION DES MESURES.

Nous avons déterminé pour chaque expérience (voir fig. 2 à 4):

1. La *conductibilité initiale* de chaque substance entrant en réaction, en diluant les solutions à examiner d'un volume d'eau [1]. Nous avons noté l'influence du temps, fréquemment nulle. Les conductibilités initiales de réactifs inorganiques sont désignées par $\varkappa_1$ et celle de réactifs organiques par $\varkappa_2$.

[1] Ceci correspond à la dilution provoquée, pour chaque mesure d'un mélange, par l'adjonction d'un second constituant au premier.

2. La *conductibilité théorique* ou *calculée* du mélange, obtenue par la somme $\varkappa_1 + \varkappa_2$ des conductibilités initiales des constituants. Elle représente la conductibilité qu'on observerait si aucune interaction n'avait lieu, ou si des réactions simultanées se compensaient.

3. La *conductibilité expérimentale* ou *observée*, $\varkappa_0$, par mesure directe sur le mélange envisagé (un volume de chaque constituant).

4. La *variation de conductibilité*, différence entre la conductibilité expérimentale et la conductibilité théorique. On voit

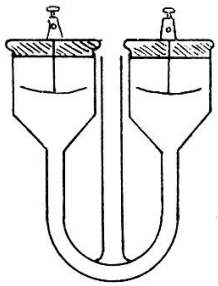


Fig. 2.

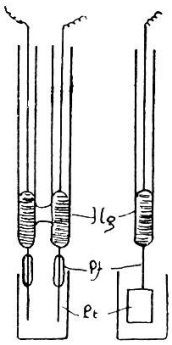


Fig. 3.

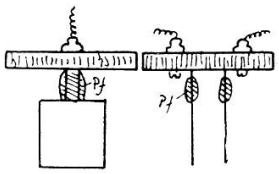


Fig. 4.

FIG. 2. — Cuve à électrodes platinées (grand. $^1/_3$).
FIG. 3. — Micro-cuve (grand. $^1/_2$). Pf = paraffine; Pt = platine; Hg = mercure.
FIG. 4. — Cuve à constante réglable (grand. $^1/_3$). Pf = paraffine.

que si $\Delta\varkappa$ est positif, il y a *augmentation* de conductibilité et que si $\Delta\varkappa$ est négatif, il y a diminution ou *rétrogradation* de conductibilité.

Notations et graphiques. — Les chiffres des tableaux et ceux des graphiques sont toujours désignés par les lettres que nous venons d'indiquer. Une même espèce de trait représente toujours la même variable (à moins que la légende spécifie une modification). Ainsi nous retrouvons:

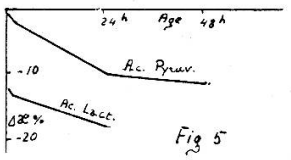
en traits gras pleins, les conductibilités expérimentales ($\varkappa_0$);
en traits fins, les sommes $\varkappa_1 + \varkappa_2$ théoriques;
en traits discontinus, les conductibilités initiales, souvent omises par simplification.

Enfin, les lettres suivantes se retrouvent dans les tableaux: C_1 = concentration des réactifs minéraux; C_2 = concentration des réactifs organiques; t = âge du milieu; $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_0$, $\Delta\varkappa$, voir ci-dessus; $\Delta\%$ = variation de conductibilité exprimée en pour-cent de la conductibilité théorique.

III. VARIATION DE CONDUCTIBILITÉ DE MÉLANGES D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM AVEC QUELQUES RÉACTIFS ORGANIQUES POLYHYDROXYLÉS

SOLUTIONS SATURÉES D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM.

Nous avons vu plus haut par quelles méthodes on peut obtenir des solutions saturées d'hydroxyde d'aluminium, en filtrant une suspension. En raison de la très grande dilution, on admet que les molécules y sont totalement dissociées; on peut ainsi prévoir l'absence de toute augmentation de conductibilité aux dépens de l'hydroxyde d'aluminium; s'il devait toutefois s'en produire une, elle ne pourrait provenir que d'une action excitatrice de l'aluminium sur la substance ajoutée (exaltation). Cette éventualité paraît improbable; les essais le confirment.



Variations de conductibilité de mélanges d'acides lactique et pyruvique avec l'hydroxyde d'aluminium, selon le temps (solution saturée d'Al $(OH)_3$).

Le tableau III indique quelques résultats de mesures faites sur des solutions saturées d'hydroxyde d'aluminium. On peut porter dans un graphique la variation de $\Delta\varkappa$ en fonction du temps et de la concentration du réactif mélangé: c'est ce que nous avons fait, pour les mélanges contenant des acides lactique et pyruvique (fig. 5).

$\Delta\varkappa$ est toujours nul ou négatif, jamais élevé en valeur absolue; en pour-cent, il atteint parfois un taux appréciable (mélanges contenant du glycol ou l'un des acides lactique ou pyruvique).

Suspensions d'hydroxyde d'aluminium.

Nous avons répété quelques-uns des essais précédents, dans les mêmes conditions de concentration (réactifs organiques), de température, de temps.

La conductibilité initiale des suspensions d'hydroxyde d'aluminium n'est pas supérieure à celle des solutions saturées, mais l'intérêt des suspensions consiste dans le fait que le précipité constitue en quelque sorte une réserve capable de former des ions aluminiques, au fur et à mesure que les premiers sont engagés dans une réaction.

Tableau III.

Conductibilité de quelques mélanges de solutions saturées d'hydroxyde d'aluminium et de divers réactifs organiques.

Réactifs organiques	C_2	Age	$\varkappa_0$	$\varkappa_1+\varkappa_2$	$\Delta\varkappa$	Δ %	Remarques
Glycérine . . .	0,1	0	7,02	7.27	— 0,25	— 3	—
		1	6,90	7,09	— 0,11	— 1,5	
Glycol	0,1	0	10,5	12,05	— 1,55	—12	—
		1	10,9	12,30	— 1,40	— 11	
Mannite . . .	0,1	0	16,50	16,45	+ 0,05	—	sans
		1	16,70	16,75	— 0,05	—	signific.
Ac. lactique . .	0,001	0	9,00	10,30	— 1,30	— 12	—
		1	9,70	11,05	— 1,35	— 13	
		24	8,70	10,60	— 1,90	— 18	
Ac. pyruvique .	0,1	0	4860	4850	+ 10	0	—
		1	4750	»	— 100	— 2	
		24	4400	»	— 450	— 10	
		48	4350	»	— 500	— 11,5	

Nous avons obtenu des suspensions de concentration déterminée en dosant [1] une suspension très riche et homogène et en

[1] Par calcination et pesée du résidu.

TABLEAU IV.

Conductibilité de quelques mélanges de suspensions d'hydroxyde d'aluminium et de divers réactifs organiques.

Réactifs organiques	C_2	Age	$\varkappa_0$	$\varkappa_1+\varkappa_2$	$\Delta\varkappa$	Δ %	Remarques
Glycérine . . .	0,1	0	12,5	20	— 7,5	— 37,5	—
		1	16,0	»	— 4,0	— 20	
Ac. lactique . .	0,1	0	1050	1050	—	—	—
		48	630	»	— 420	— 40	
Ac. pyruvique .	0,1	0	4390	4725	— 335	— 7,5	—
		1	3670	»	— 1055	— 22,5	
		24	1710	»	— 3015	— 64	
		48	1245	»	— 3480	— 74	
Mannite . . .	0,1	0	16,1	16,4	— 0,3	— 1,8	—
		1	16,5	16,5	0		
Glucose . . .	0,1	0	6,5	6,9	— 0,4	— 6	—
		1	6,4	7,1	— 0,7	— 10	
Pyrocatéchine .	0,1	0	6,9	9,7	— 2,8	— 3	—

la diluant jusqu'à la concentration de 0,5 mole par litre, en général. L'âge des liqueurs est identique d'une expérience à l'autre.

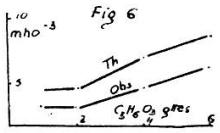
Les résultats (reproduits dans le tableau IV) donnent lieu aux remarques suivantes:

Hydroxyde d'aluminium et glycérine. — On constate une rétrogradation assez importante en valeur relative.

Hydroxyde d'aluminium et acides lactique et pyruvique. — Comportement sensiblement le même des deux acides. Faible variation au début, positive ou négative, tendant avec le temps vers une rétrogradation très marquée (72% pour l'acide pyruvique) illustrée par les figures 6 et 7. Nous donnons plus loin (pp. 170 et suiv.) des descriptions et des graphiques plus détaillés.

* * *

Le comportement de l'hydroxyde d'aluminium et celui de l'acide borique à l'égard des polyols organiques présentent une certaine analogie (modification de la conductibilité électrique par les mêmes substances dans les deux cas), mais aussi une différence essentielle (sens de cette variation). Il y a donc réceptivité dans les deux cas, mais de signe opposé.



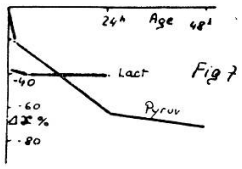
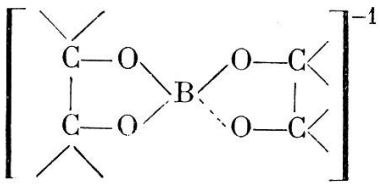


FIG. 6. — Conductibilité des mélanges d'acide lactique et de suspension d'hydroxyde d'aluminium, suivant la concentration de l'acide.

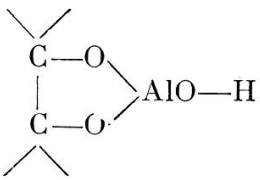
FIG. 7. — Variations de conductibilité de mélanges d'acides lactique et pyruvique avec l'hydroxyde d'aluminium, selon le temps (suspension d'$Al(OH)_3$).

L'aluminium et le bore, éléments constitutifs des deux hydroxydes minéraux envisagés, possèdent d'ailleurs eux-mêmes simultanément des caractères de parenté et d'opposition. Leur situation dans le système périodique des éléments les rapproche; les propriétés de nombreux dérivés les différencient. En particulier, l'oxyde hydraté de chacun d'eux est opposé en plusieurs points: caractère cristalloïde et électronégatif de l'un, colloïdal et amphotère à tendance électropositive de l'autre, par exemple (voir tabl. p. 160). Aussi l'explication comparative des phénomènes observés doit-elle s'appuyer sur ces divers faits dans leur ensemble.

Nous avons dit que les mélanges organo-boriques présentaient toujours une augmentation de conductibilité et les mélanges organo-aluminiques une rétrogradation. On admet généralement (voir note bibliographique citée, p. 158, et Weinland [75]) que l'augmentation de conductibilité de l'acide borique est due à la formation de complexes bicycliques (I)



I



II

caractérisant des acides forts; par contre, la forme monocyclique (II) définirait des acides faiblement dissociés. La nature de l'affinité réciproque des réactifs polyhydroxylés et de l'atome minéral central détermine l'existence et la forme de ces complexes, dont la conductibilité électrique est une fonction directe; les rétrogradations observées sur les mélanges d'hydroxyde d'aluminium et de réactifs polyhydroxylés permettent donc d'exclure, par analogie, la formation de complexes bicycliques, et d'envisager, par contre, l'existence de complexes monocycliques.

Nous attribuons ces comportements opposés aux différences (indiquées plus haut) caractérisant le bore et l'aluminium, ainsi que leurs dérivés respectifs.

Les complexes monocycliques à noyau pentatomique dérivant de l'aluminium sont, en effet, connus dans le cas des « alizarinates », par exemple (voir entre autres: Babko [76]).

On ne saurait invoquer, pour expliquer la diminution de la conductibilité électrique, la formation de sels neutres (cas des acides) qui sont hydrolysables, ou de dérivés basiques (du type O = Al — R) puisque les effets augmentent généralement avec la concentration du réactif organique.

Nous avons donc admis l'hypothèse qu'il se forme, en solution, des complexes monocycliques, à noyau pentatomique, chaque fois qu'une rétrogradation de conductibilité est observable. Le noyau contient l'atome d'aluminium. Il caractérise des acides très faibles, très peu ionisés, dont la présence est la cause des rétrogradations de conductibilité observées.

IV. VARIATION DE CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE OBSERVÉE SUR LES MÉLANGES SUIVANTS:

Acide borique Hydroxyde d'aluminium Acide phosphoreux » arsénieux » antimonieux	+	Acide lactique » pyruvique Glucose Acétylacétate d'éthyle Pyrocatéchine Pyrogallol

Ayant constaté l'intérêt de l'hydroxyde d'aluminium, nous nous sommes préoccupé de savoir si d'autres éléments, donnant

des oxydes hydratés de formule RO_3H_3, présenteraient également de telles particularités. Nous avons choisi (famille V du système périodique des éléments) les acides phosphoreux, arsénieux et antimonieux. Le premier, bien que différant des deux autres par sa structure (loc. cit.), nous parut intéressant et les pages qui suivent montrent à quel point nous avons été heureux dans notre choix; par contre, les acides arsénieux et antimonieux sont moins actifs dans les conditions d'expérience.

Parallèlement à ces mesures, nous avons reproduit, d'une part, les expériences de Boeseken sur l'acide borique et, d'autre part, nos premiers essais sur l'hydroxyde d'aluminium (suspensions).

Sur des solutions 0,5 molaires des cinq dérivés hydroxylés minéraux énumérés, nous avons fait réagir les composés organiques à des concentrations croissantes (0,1 à 2,0 molaires), et noté l'influence du temps. Sauf dans certains cas, mentionnés par la légende, les graphiques se rapportent aux mesures faites une heure après le mélange; les concentrations y sont portées en abscisses et les conductibilités en ordonnées; quand le temps intervient, il est porté en ordonnées.

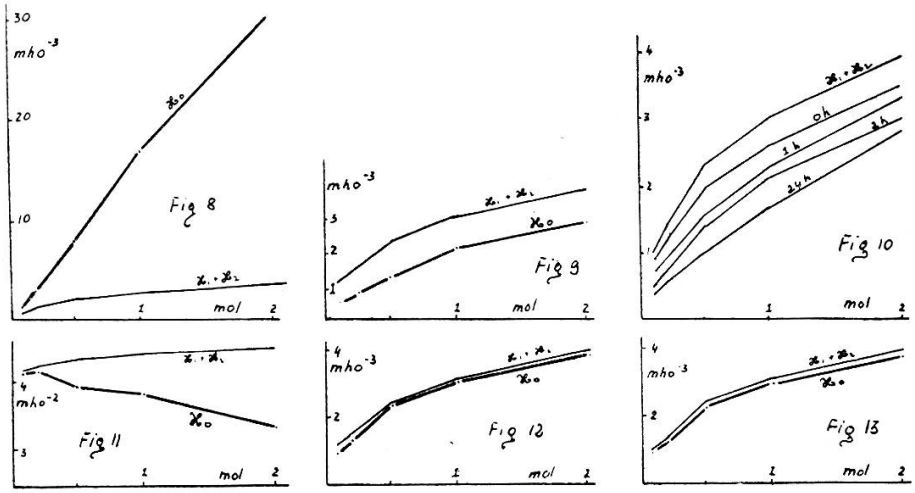
Le symbole mho^{-n} signifie $mho.10^{-n}$; mol exprime les concentrations moléculaires.

Mélanges contenant de l'acide lactique (tableaux V et VI).

a) *Ac. lactique + ac. borique.* — Nous avons reproduit sans difficulté les expériences de Boeseken, avec une concordance satisfaisante: augmentation de conductibilité remarquable (640%), presque proportionnelle à la concentration du réactif organique (fig. 8); on peut se demander jusqu'à quelle limite cette augmentation croît.

b) *Ac. lactique + hydroxyde d'aluminium.* — Effet fortement négatif, variable en fonction du temps. Après une heure, la conductibilité est déjà réduite de moitié en solution 0,1 molaire et d'un tiers en solution dimolaire; après 24 heures, réduction de 65% (fig. 9 et 10).

Cette rétrogradation ne peut être attribuée au vieillissement de l'hydroxyde d'aluminium qui n'occasionne, en effet, que des variations mille fois moindres, et intervient lentement.



Variations de conductibilité de mélanges contenant de l'acide lactique à diverses concentrations.

FIG. 8. — Mélanges avec l'acide borique.
FIG. 9-10. — Mélanges avec l'hydroxyde d'aluminium.
FIG. 11. — Mélanges avec l'acide phosphoreux.
FIG. 12. — Mélanges avec l'acide arsénieux.
FIG. 13. — Mélanges avec l'acide antimonieux.

N. B. — Dans la figure 10, on observe les conductibilités mesurées à divers instants après le mélange des constituants: 1 minute (o h), 1, 2 et 24 heures après.

Nous avons développé (p. 168) de quelle manière on peut interpréter ces résultats.

c) *Ac. lactique + ac. phosphoreux* (fig. 11). — L'acide phosphoreux provoque, dans des solutions d'acide lactique, une rétrogradation considérable, notablement plus forte lorsque augmente le rapport L/P des concentrations de ces acides. On connaît des complexes dans lesquels l'acide phosphoreux participe à la formation de cycles pentatomiques (Carré [53]), ce qui justifie la supposition que, dans notre cas, de tels complexes se forment (éventuellement un mélange de dérivés mono- et

bicycliques, vu la conductibilité encore relativement forte du mélange):

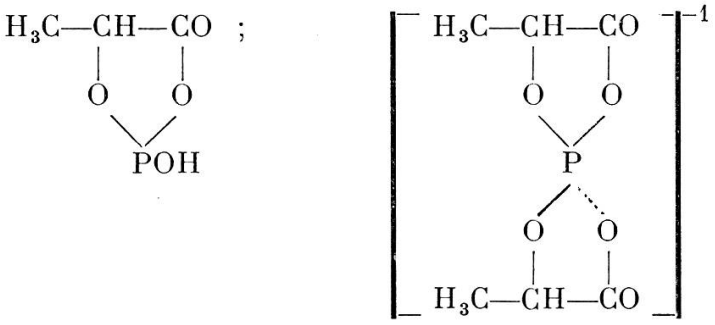


TABLEAU V.
Conductibilité de mélanges d'acide lactique.

Substance mélangée avec $\varkappa_1$ et t	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration de l'acide lactique (mho.10^{-6})				
C_1 = 0,5 mol	C_2 (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
1 vol. d'eau	$\varkappa_2$	1.090	1.420	2.360	3.120	3.950
Acide borique $\varkappa_1 = 27$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	1.117	1.437	2.387	3.157	3.977
	$\varkappa_0$	2.450	4.460	9.800	19.800	30.400
	$\Delta\varkappa$	1.333	3.023	7.413	16.643	26.423
	$\Delta\%$	120	211	312	525	640
Hydroxyde d'aluminium (voir tab. VI) $\varkappa_1 = 4$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	1.094	1.414	2.364	3.124	3.954
	$\varkappa_0$	500	730	1.400	2.160	2.860
	$\Delta\varkappa$	– 594	– 684	– 964	– 964	– 1.094
	$\Delta\%$	– 54	– 48,5	– 40,5	– 30,5	– 27,5
Acide phosphoreux $\varkappa_1 = 41.500$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	42.590	42.910	43.860	44.620	45.450
	$\varkappa_0$	41.800	41.650	39.400	38.350	33.500
	$\Delta\varkappa$	– 790	– 1.260	– 4.460	– 6.270	– 11.950
	$\Delta\%$	– 1,8	– 3,2	– 10,1	– 13,0	– 26,5
Acide arsénieux $\varkappa_1 = 80$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	1.170	1.500	2.440	3.200	4.030
	$\varkappa_0$	965	1.370	2.375	3.090	3.845
	$\Delta\varkappa_1$	– 205	– 130	– 65	– 110	– 185
	$\Delta\%$	– 17,5	– 8,6	– 2,6	– 3,4	– 4,5
Acide antimonieux $\varkappa_1 = 44$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	1.134	1.464	2.404	3.164	3.994
	$\varkappa_0$	1.009	1.270	2.335	2.960	3.780
	$\Delta\varkappa$	– 125	– 194	– 69	– 204	– 214
	$\Delta\%$	– 11	– 13,2	– 2,8	– 6,5	– 5,4

La première forme indiquée ci-dessus correspond à un acide faible, dont la dissociation semble être liée aux mêmes lois que celle de l'acide phosphoreux lui-même (troisième hydrogène). La seconde forme exprime un acide fortement dissocié. Le mélange des deux complexes pourrait expliquer la valeur encore relativement élevée de la conductibilité finale; on pourrait

TABLEAU VI.

Mélanges d'acide lactique et d'hydroxyde d'aluminium : Effet du temps et de la concentration.

Age en heures	Grandeurs	Variation de la conductibilité en fonction de la concentration de l'acide lactique (mho.10^{-6})				
	C_2 (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
0	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	1.094	1.414	2.364	3.124	3.954
0	$\varkappa_0$	843	1.195	1.995	2.643	3.640
	$\Delta\varkappa$	− 251	− 219	− 369	− 481	− 314
	$\Delta\%$	− 23	− 15,2	− 15,8	− 15,6	− 8,8
0,5	$\varkappa_0$	695	960	1.620	2.300	2.860
	$\Delta\varkappa$	− 399	− 454	− 744	− 824	− 1.096
	$\Delta\%$	− 37	− 32	− 31,5	− 26,5	− 27,5
1	$\varkappa_0$	500	730	1.400	2.160	2.580
	$\Delta\varkappa$	− 594	− 684	− 964	− 964	− 1.374
	$\Delta\%$	− 55	− 48	− 41	− 31	− 34,5
24	$\varkappa_0$	387	540	1.025	1.705	2.360
	$\Delta\varkappa$	− 717	− 874	− 1.339	− 1.419	− 1.594
	$\Delta\%$	− 65	− 61	− 57	− 45,5	− 40,5

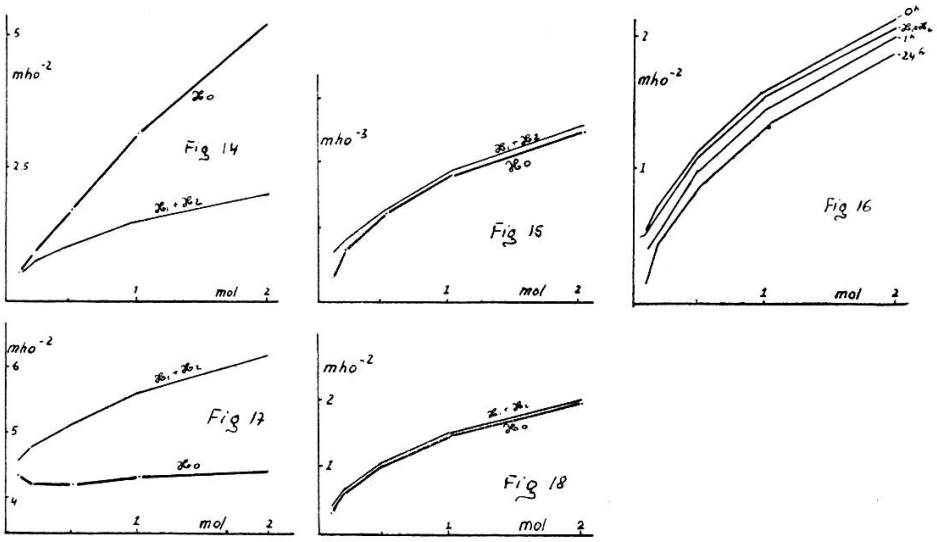
toutefois invoquer également l'équilibre de formation des complexes.

d) *Ac. lactique + ac. arsénieux.* — Pas de variation marquée de conductibilité; $\Delta\varkappa$ est toujours faiblement négatif (fig. 12).

e) *Ac. lactique + ac. antimonieux.* — Même comportement que le précédent; même ordre de grandeur (fig. 13).

Mélanges contenant de l'acide pyruvique (tableaux VII et VIII).

a) *Ac. pyruvique + ac. borique.* — Les phénomènes sont les mêmes que dans les mélanges lactoboriques, mais proportionnellement moins marqués. En valeur absolue, l'effet est plus prononcé. En extrapolant du côté des faibles teneurs en acide



Variations de conductibilité de mélanges contenant de l'acide pyruvique.

Fig. 14, — Mélanges avec l'acide borique.
Fig. 15-16. — Mélanges avec l'hydroxyde d'aluminium.
Fig. 17. — Mélanges avec l'acide phosphoreux.
Fig. 18. — Mélanges avec l'acide arsénieux.

N. B. — Dans la figure 16 sont représentées les conductibilités au moment du mélange (o h), une heure après et 24 heures après.

pyruvique, on constate un changement de signe de $\Delta\varkappa$; l'augmentation semble par contre s'accentuer encore à l'autre extrémité de la courbe (fig. 14).

b) *Ac. pyruvique + hydroxyde d'aluminium.* — La conductibilité est, au premier instant, légèrement augmentée, et diminue ensuite rapidement, sur toute l'échelle de concentrations étudiée; l'instant qui marque le changement de signe de $\Delta\varkappa$

varie entre 1 et 5 minutes suivant la concentration de l'acide pyruvique (fig. 15 et 16).

Que penser de ce phénomène ? Existe-t-il, au début, un acide complexe plus fortement dissocié que l'acide pyruvique qui, peu à peu, se transforme en une substance nouvelle, par un processus tel qu'une transposition intramoléculaire, une cycli-

TABLEAU VII.

Conductibilité de mélanges d'acide pyruvique.

Substance mélangée avec $\varkappa_1$ et t	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration de l'acide pyruvique (mho.10^{-6})				
C_1 = 0,5 mol	C_2 (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
1 vol. d'eau	$\varkappa_2$	4.850	7.000	11.000	15.200	20.500
Acide borique $\varkappa_1 = 35$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	4.885	7.035	11.035	15.235	20.535
	$\varkappa_0$	5.200	9.050	17.200	31.500	52.500
	$\Delta\varkappa$	315	2.015	6.165	16.265	31.965
	$\Delta\%$	6,5	28,5	56,5	107	155
Hydroxyde d'aluminium $\varkappa_1 = 4$ $t = 1$ h. Voir tab. VIII	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	4.854	7.004	11.004	15.204	20.504
	$\varkappa_0$	2.940	5.625	10.000	14.500	19.900
	$\Delta\varkappa$	−1.914	−1.379	−1.004	−704	−604
	$\Delta\%$	−39,5	−19,7	−9,1	−4,6	−3,0
Acide phosphoreux $\varkappa_1 = 41.400$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	46.250	48.400	52.400	56.600	61.900
	$\varkappa_0$	43.500	42.500	42.500	43.800	44.300
	$\Delta\varkappa$	−2.750	−5.900	−9.900	−12.800	−17.600
	$\Delta\%$	−6,0	−12,2	−18,9	−22,6	−28,5
Acide arsénieux $\varkappa_1 = 81$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	4.931	7.681	11.081	15.281	20.581
	$\varkappa_0$	4.050	6.260	10.750	15.000	20.050
	$\Delta\varkappa$	−881	−821	−331	−281	−531
	$\Delta\%$	−16,9	−11,5	−2,8	−1,8	−2,5
Acide antimonieux $\varkappa_1 = 36$ $t = 1$ h.	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	4.886	7.036	11.036	15.236	20.536
	$\varkappa_0$	4.970	7.050	11.000	15.550	20.750
	$\Delta\varkappa$	84	14	−36	314	220
	$\Delta\%$	1,7	2,0	−0,3	2,1	1,0

TABLEAU VIII.

Mélanges d'hydroxyde d'aluminium et d'acide pyruvique. Effet du temps et de la concentration.

Age en heures	Grandeurs	Variation de conductibilité en fonction de la concentration de l'acide pyruvique (mho.10^{-6})				
	C_2 (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
0	$\varkappa_1+\varkappa_2$	4.854	7.004	11.004	15.204	20.504
30″	$\varkappa_0$	5.150	7.230	11.880	15.900	21.100
	$\Delta\varkappa$	+296	+226	+876	+696	+596
	$\Delta\%$	+ 6,1	+ 3,2	+ 7,7	+ 4,5	+ 2,8
1′	$\varkappa_0$	5.150	7.330	11.400	15.800	20.900
	$\Delta\varkappa$	+296	+326	+396	+596	+396
	$\Delta\%$	+ 6,1	+ 4,6	+ 3,6	+ 3,9	+ 2,0
2′	$\varkappa_0$	4.810	6.940	11.150	15.500	20.550
	$\Delta\varkappa$	−44	−64	+146	+296	+46
	$\Delta\%$	− 0,9	− 0,9	+ 1,3	+ 2,0	+ 0,3
6′	$\varkappa_0$	4.650	6.600	10.900	15.200	20.300
	$\Delta\varkappa$	−204	−404	−104	−4	−204
	$\Delta\%$	−4,2	−5,8	−1,0	0	−1,0
1 h.	$\varkappa_0$	2.940	5.625	10.000	14.500	19.900
	$\Delta\varkappa$	−1.914	−1.379	−1.004	−704	−604
	$\Delta\%$	− 39	− 19,8	− 9,1	−4,6	−3,0
2 h.	$\varkappa_0$	2.804	4.810	8.810	13.250	18.800
	$\Delta\varkappa$	−2.050	−2.194	−2.194	−1.954	−1.704
	$\Delta\%$	−42	− 31,4	− 20,0	− 12,8	− 8,3
3 h.	$\varkappa_0$	1.890	4.250	8.750	13.250	18.900
	$\Delta\varkappa$	−2.964	−2.754	−2.254	−1.954	−1.604
	$\Delta\%$	− 61	− 39,5	− 20,5	− 12,8	− 7,8
4 h.	$\varkappa_0$	1.600	3.990	8.600	13.300	18.900
	$\Delta\varkappa$	−3.254	−3.024	−2.404	−1.904	−1.604
	$\Delta\%$	− 67	− 43	− 22	− 12,5	− 7,8
24 h.	$\varkappa_0$	1.100	3.600	9.050	12.600	18.900
	$\Delta\varkappa$	−3.754	−3.404	−1.954	−2.604	−1.604
	$\Delta\%$	− 77	− 49	− 18	− 17,8	− 7,8

sation, ou bien par une hydrolyse ? En définitive, on observe deux phénomènes, dont le second est beaucoup plus marqué et qui paraît conduire aux complexes monocycliques envisagés plus haut (voir p. 168 et suiv.).

c) *Ac. pyruvique + ac. phosphoreux.* — Le comportement est le même que celui des mélanges lactophosphoreux. Nous en donnons la même interprétation (voir fig. 17).

d) *Ac. pyruvique + ac. arsénieux.* — Effet insignifiant en valeurs absolues, qui possède néanmoins une appréciable valeur relative, surtout aux faibles concentrations d'acide pyruvique. En 24 heures, le temps n'apporte pas de modifications (fig. 18).

e) *Ac. pyruvique + ac. antimonieux.* — Valeurs expérimentales et théoriques sont pratiquement identiques; autant dire qu'il n'existe aucun effet visible. La courbe, sans intérêt, n'est pas représentée.

MÉLANGES CONTENANT DU GLUCOSE (tableau IX).

La conductibilité propre des solutions de glucose est faible et varie parallèlement à la mutarotation. Les mesures que nous avons faites sont comprises dans un court intervalle, de sorte que nous ne leur apporterons pas de correction. Elles sont exécutées dès la minute qui suit la dissolution du glucose; celles de nos graphiques se rapportent à la cinquième minute après le mélange.

a) *Glucose + ac. borique.* — Dès le début, il y a une rétrogradation de conductibilité, présentant un minimum pour les concentrations équimoléculaires des constituants, et n'atteignant jamais une valeur élevée (fig. 19).

b) *Glucose + hydroxyde d'aluminium.* — Influence pratiquement nulle (fig. 20).

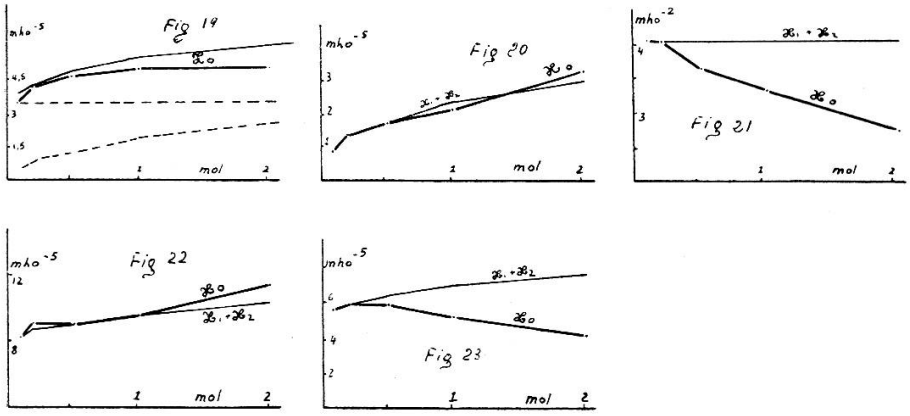
c) *Glucose + ac. phosphoreux* (fig. 21). — Dès que la concentration du glucose atteint la moitié de celle de l'acide phospho-

TABLEAU IX.

Conductibilité des mélanges de glucose.

Substance mélangée avec $\varkappa_1$ et t	Grandeurs	Conductibilité des mélanges suivant la concentration du glucose (mho.10^{-8})				
$C_1 = 0,5$ mol	C_2 (mol/l)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
1 vol. d'eau	$\varkappa_2$	5,0	8,0	12,5	18,0	25
Acide borique $\varkappa_1 = 35$ $t = 5'$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	40	43	47,5	53	60
	$\varkappa_0$	35	40	46,5	49	49
	$\Delta\varkappa$	−5	−3	−1	−4	−11
	$\Delta\%$	−12,5	−7	−2,1	−7,5	−19
Hydroxyde d'aluminium $\varkappa_1 = 5,3$ $t = 5'$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	10,3	13,3	17,8	23,3	30,3
	$\varkappa_0$	9,0	13,2	17,8	21,0	32,0
	$\Delta\varkappa$	−1,3	−0,1	0	−2,3	−1,7
	$\Delta\%$	Variations pratiquement nulles				
Acide phosphoreux $\varkappa_1 = 40.900$ $t = 5'$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	40.905	40.908	40.912	40.918	40.925
	$\varkappa_0$	40.500	40.500	36.700	33.600	27.700
	$\Delta\varkappa$	−405	−408	−4.212	−7.318	−13.225
	$\Delta\%$	−1,0	−1,0	−10,3	−17,8	−32,3
Acide arsénieux $\varkappa_1 = 79$ $t = 5'$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	84	87	91,5	97	104
	$\varkappa_0$	82	89	89	96	114,5
	$\Delta\varkappa$	−2	+2	−2,5	−1	+10,5
	$\Delta\%$	Erreurs relatives trop grandes pour ce calcul				
Acide antimonieux $\varkappa_1 = 55$ $t = 5'$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	60	63	67,5	73	80
	$\varkappa_0$	58	61,5	60,5	54	43,5
	$\Delta\varkappa$	−2	−1,5	−7,0	−19	−36,5
	$\Delta\%$	−3,3	−2,4	−10,4	−26,0	−45,5

reux, la conductibilité rétrograde fortement, comme dans le cas de l'acide lactique. Il y a vraisemblablement formation d'un cycle pentatomique sur les atomes de carbone 2-3.



Variations de conductibilité de mélanges contenant du glucose.

FIG. 19. — Mélanges avec l'acide borique.
FIG. 20. — Mélanges avec l'hydroxyde d'aluminium.
FIG. 21. — Mélanges avec l'acide phosphoreux.
FIG. 22. — Mélanges avec l'acide arsénieux.
FIG. 23. — Mélanges avec l'acide antimonieux.

d) *Glucose + ac. arsénieux.* — Aucune réaction visible (fig. 22).

e) *Glucose + ac. antimonieux.* — Ceux-ci présentent une forte rétrogradation, augmentant avec la concentration du glucose. Toutes proportions gardées, on constate une similitude frappante avec les mélanges gluco-phosphoreux. On a vraisemblablement affaire à un complexe de même type (voir fig. 23).

(à suivre)