

### 3. Solubilité et dissociation de la quinhydrone

par A. Berthoud et Suzanne Kunz.

(S. XI. 37.)

La solubilité de la quinhydrone dans l'eau pure ou additionnée de quinone ou d'hydroquinone a été étudiée, à 25°, par *Luther et Leubner*<sup>1)</sup>. Ces expériences ont montré que la quinhydrone dissoute est fortement dissociée en quinone et hydroquinone. Certaines circonstances nous ont amenés à reprendre ces mesures et à les étendre à 15° et à 35°.

Nous avons tout d'abord opéré comme les auteurs précités. Le dissolvant et la quinhydrone, contenus dans un tube scellé, étaient agités dans un thermostat. Après un temps convenable, la solution était rapidement filtrée et titrée. A chaque prise d'essai (ordinairement 10 cm<sup>3</sup>), on ajoutait 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 2-n. et 10 cm<sup>3</sup> d'iodure de potassium 0,5-n. Il y a libération d'iode, d'après l'équation :



L'iode était titré par le thiosulfate de sodium.

Dans la suite, les tubes scellés ont été remplacés par des flacons fermés simplement par des bouchons de liège, ce qui permet de suivre la marche de la dissolution par des titrages successifs. Des précautions ont été prises pour que la concentration de la solution ne change pas sensiblement pendant la filtration qui précède immédiatement le titrage.

Dans la dissolution de la quinhydrone et surtout dans les expériences faites en vue de déterminer sa solubilité en partant de solutions sursaturées, on obtient souvent, après filtration même répétée, une solution opalescente ou franchement trouble qui se comporte comme une solution colloïdale relativement stable. Elle peut être conservée plusieurs jours sans qu'il y ait sédimentation, et l'addition d'un électrolyte provoque la précipitation. Celle-ci est produite en une ou deux heures par de l'acide chlorhydrique 0,02-n. ou du chlorure de calcium 0,001-m. Le chlorure de potassium et l'acide sulfurique ont à peu près la même activité que l'acide chlorhydrique. La précipitation est donc imputable aux cations, ce qui indique que les particules en suspension sont chargées négativement.

En raison de ces faits, l'eau employée comme dissolvant a été additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique (concentration ne dépassant pas 0,001-n.). Les solutions filtrées sont alors parfaitement

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 85, 314 (1912).

claires et, en outre, elles sont tout à fait incolores après titrage, tandis qu'elles restent jaunâtres si l'on emploie de l'eau pure. On obtient le même effet en chassant l'air contenu dans le flacon, par du gaz carbonique. La présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique n'a pas d'influence sur la solubilité.

Au cours de ces expériences, d'autres constatations qui ne manquent pas d'intérêt ont été faites. D'après *Luther* et *Leubner*, la concentration de la solution saturée de quinhydrone à 25° est égale à 0,0180-m. Comme nous le verrons, nous avons trouvé un nombre un peu plus élevé soit 0,0186-m. Cependant, en opérant avec de la quinhydrone pour analyse, de *Kahlbaum*, cette concentration n'a pu être atteinte, même après une agitation prolongée. Voici, par exemple, quelques-uns de nos résultats :

Poids de quinhydrone solide employé . . .	0,4	0,8	1,2 gr.
Conc. $\times 10^3$ après 1 heure d'agitation . . .	16,2	16,9	17,2-m.
„ „ 2 „ „ . . .	16,6	17,1	17,3-m.
„ „ 5 „ „ . . .	17,1	17,3	17,6-m.

Dans ces essais, comme dans tous les autres, la quantité de dissolvant était de 50 à 60 cm<sup>3</sup>. On voit que la dissolution, rapide au début, s'arrête ensuite presque complètement, avant que la saturation soit atteinte. Les résultats sont à peu près les mêmes si l'on opère à l'abri de l'air remplacé par du gaz carbonique. Ils ne sont pas sensiblement meilleurs si la quinhydrone est très finement pulvérisée.

Une solution saturée n'a pu être obtenue qu'après recristallisation de la quinhydrone dans l'alcool ou dans l'éther acétique. Quatre expériences faites avec de la quinhydrone ainsi recristallisée, finement ou grossièrement pulvérisée, ont donné, après deux heures, des concentrations concordantes dans la limite des erreurs de mesures (0,01867, 0,01860, 0,01850, 0,01867), et dont la moyenne était 0,01861. Après quatre heures et demie, les concentrations étaient pratiquement les mêmes. Elles n'avaient subi, en moyenne, aucun accroissement.

Si la quinhydrone recristallisée est séchée soigneusement dans une étuve ou par longue exposition à l'air, elle ne s'altère pas ensuite ou seulement très lentement. Après plusieurs semaines, elle permet encore d'obtenir facilement des solutions saturées. Si elle n'a pas été séchée soigneusement, elle se comporte, après quelques jours, comme la quinhydrone non recristallisée employée dans nos premiers essais. Cette dernière, d'après les indications de la maison *Kahlbaum*, avait été purifiée par cristallisation dans l'éther acétique et elle en contenait encore des traces reconnaissables à l'odeur. C'est sans doute cette impureté qui a provoqué une altération de la quin-

hydrone, probablement par action de l'oxygène. Par elle même, la présence d'une petite quantité d'éther acétique ou d'alcool n'empêche nullement la dissolution.

On pourrait penser qu'il se forme, dans la quinhydrone humide, une petite quantité d'un corps insoluble qui finit par constituer, à la surface des cristaux qui se dissolvent, une pellicule qui empêche la dissolution. Cependant, de la quinhydrone non recristallisée a été agitée dans de l'eau jusqu'à ce que la dissolution soit presque arrêtée, bien que la saturation ne soit pas atteinte. La quinhydrone non dissoute a été ensuite séparée de la solution et agitée de nouveau avec de l'eau. Elle s'est alors dissoute aussi rapidement et a conduit sensiblement au même état presque stationnaire que si elle n'avait pas été ainsi traitée. L'hypothèse envisagée semble donc inadmissible.

Nous avons tenté en vain d'obtenir une solution saturée en agitant dans un thermostat, à 25°, une solution concentrée obtenue à température plus élevée. La cristallisation s'arrête pratiquement quand la solution est encore sursaturée. Voici quelques-uns des résultats obtenus, en employant comme dissolvant de l'eau pure ou additionnée d'acide chlorhydrique.

Durée de l'agitation .	Concentrations $\times 10^3$			
	0	1	4	6 h.
Quinhydrone non recristallisée . . .	27,8	27,06	26,57	26,37-m.
„ recristallisée . . . . .	28,8	28,4	27,30	26,90-m.
„ „ . . . . .	39,2	27,5	26,85	26,75-m.
„ „ + 2 cm <sup>3</sup> ClH-n.	28,2	24,3	23,64	23,64-m.
„ „ + 2 „ „	37,6	23,2	23,25	23,11-m.
„ „ (absence d'air).	31,8	—	—	23,75-m.
„ „ } légèrement { . .	27,1	26,2	—	26,08-m.
„ „ } humide { . .	33,8	27,5	—	25,0-m.
„ „ } . .	52,6	25,5	—	23,70-m.

On voit qu'en l'absence d'acide chlorhydrique et en présence d'air, la valeur limite à laquelle la concentration s'arrête presque entièrement est à peu près invariable. Elle ne croît pas, et même parfois diminue, quand la concentration initiale augmente. Elle reste sensiblement la même que la quinhydrone soit ou non recristallisée, mais diminue nettement en présence de l'acide chlorhydrique ou quand l'air est remplacé par le gaz carbonique. Enfin, il a été constaté qu'elle ne décroît presque pas quand on continue l'agitation après avoir ajouté une nouvelle quantité de quinhydrone.

Puisque la recristallisation de la quinhydrone est sans influence sur le phénomène, il semble avoir une autre cause que l'arrêt de la dissolution avant que la saturation soit atteinte.

Une solution relativement concentrée de quinhydrone obtenue à chaud a été refroidie à 13° environ, en présence de la quinhydrone non dissoute, pour qu'une partie de la quinhydrone dissoute se sépare. Après titrage de la solution diluée ainsi obtenue, celle-ci a été agitée dans le thermostat à 25° avec la quinhydrone précipitée, puis titrée après différents intervalles de temps. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Durée de l'agitation	Concentrations $\times 10^3$				
	0	0,5	1,5	4	6 h.
Dissolvant: eau pure . . . . .	15,6	18,80	19,05	19,30	19,60-m.
„ solut. de ClH 0,002-n. . .	14,30	18,33	18,50	18,83	19,13-m.

On voit qu'on obtient ainsi des concentrations supérieures à 0,0186-m., sans atteindre cependant les concentrations auxquelles la cristallisation d'une solution sursaturée est presque arrêtée (environ 0,026). Si, réellement, la concentration 0,0186 correspond à la saturation, ces résultats indiquent que l'arrêt de la cristallisation n'est pas dû à une simple résistance passive résultant, par exemple, de la formation, à la surface des cristaux, d'une pellicule inerte.

On pourrait penser que le phénomène est imputable aux faibles dimensions des cristaux qui se séparent d'une solution aqueuse agitée, lesquelles auraient pour effet d'augmenter la solubilité. Cette hypothèse rendrait compte de l'influence de l'acide chlorhydrique qui, d'une part, comme nous l'avons vu, provoque la précipitation des fines particules de quinhydrone et, d'autre part, abaisse la concentration de la solution sursaturée à laquelle la cristallisation s'arrête. Cependant ces petits cristaux de quinhydrone sont pour la plupart facilement visibles à l'oeil nu. Ce sont de fines aiguilles dont l'épaisseur est ordinairement de l'ordre du dixième de millimètre. Il est donc peu vraisemblable que leurs dimensions aient une influence sensible sur leur solubilité. En outre, même dans les cas dont il a été question où la solution contenait de fines particules en suspension et donnait par filtration un liquide opalescent, la solubilité restait normale et très voisine de 0,0186-m. L'hypothèse envisagée est donc peu vraisemblable.

Ainsi, d'après ce qui précède, il semble que les cristaux de quinhydrone qui se séparent d'une solution aqueuse n'ont pas exactement la même solubilité que ceux qui se forment dans d'autres dissolvants, mais nous ne voyons pas la cause de cette différence, et il est inutile pour l'instant de formuler des hypothèses. Pour résoudre la question qui est intéressante, car elle se rattache au problème encore obscur des faux équilibres, des recherches plus approfondies seraient nécessaires.

Puisqu'une solution saturée de quinhydrone ne peut être obtenue dans les deux sens (par dissolution et par cristallisation d'une solution sursaturée), la preuve certaine qu'on atteint vraiment la saturation en dissolvant la quinhydrone recristallisée, fait défaut. Cependant la question ne peut guère être mise en doute, puisque les expériences répétées plusieurs fois, dans des conditions variées, ont toujours donné des résultats concordants et que, si l'on prolonge la durée de l'agitation au delà de deux heures, la concentration reste tout à fait constante.

Notons enfin que, pour une même concentration des ions  $H^+$ , des électrodes à quinhydrone, préparées avec de la quinhydrone recristallisée ou non, ont le même potentiel, dans la limite des erreurs de mesures pouvant s'élever à 0,0002 à 0,0003 volt.

En vue de calculer la constante de dissociation de la quinhydrone, des mesures de solubilité ont été faites (avec de la quinhydrone recristallisée), dans de l'eau et dans des solutions d'hydroquinone contenant de très petites quantités d'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas utilisé des solutions de quinone pour lesquelles les erreurs de mesures ont une grande influence dans le calcul de la constante de dissociation.

Désignons respectivement par  $S$  et  $s$  la solubilité de la quinhydrone dans l'eau pure et dans une solution d'hydroquinone de concentration égale à  $h$ , par  $a$  la concentration de la quinhydrone non dissociée et par  $K$  la constante de dissociation. D'après la loi d'action de masse, on a :

$$\frac{(S-a)^2}{a} = K \quad \text{et} \quad \frac{(s-a)(s+h-a)}{a} = K$$

On en déduit :

$$a = \frac{sh + s^2 - S^2}{2s + h - 2S}$$

En fait, les valeurs de  $a$ , données par cette formule, sont peu concordantes, car elles sont très sensibles aux erreurs de mesures. Nous avons donc choisi comme valeur de  $a$ , pour chaque température, celle qui donne, pour  $K$ , les valeurs les plus concordantes. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

$h$	$t = 15^\circ \quad a = 0,00060$		$t = 25^\circ \quad a = 0,00122$		$t = 35^\circ \quad a = 0,00230$	
	$s \times 10$	$K$	$s \times 10$	$K$	$s \times 10$	$K$
0	12,24	0,225	18,70	0,252	27,88	0,284
0,00781	8,93	0,224	—	—	—	—
0,01562	6,75	0,223	12,71	0,255	21,54	0,292
0,03125	4,47	0,226	9,45	0,266	17,11	0,297
0,0625	2,73	0,230	6,06	0,266	11,60	0,291
0,125	1,60	0,210	3,775	0,266	7,37	0,288
0,250	—	—	2,425	0,250	4,96	0,293
Moyennes		0,223		0,259		0,291

Des variations de  $a$  et de  $K$  avec la température, on peut déduire la chaleur moléculaire de dissolution  $Q_a$  de la quinhydrone non dissociée et la chaleur de dissociation. Pour cette dernière, on a :

$$Q_{\text{dissoc.}} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2}$$

La chaleur de dissolution  $Q_d$  de la quinhydrone dissociée est naturellement égale à  $Q_a + Q_{\text{dissoc.}}$ . On trouve ainsi :

Intervalle de température	$Q_{\text{dissoc.}}$	$Q_a$	$Q_d$
15—25°	2000	12100	14100 cal.
25—35°	2700	11600	14300 cal.
Moyennes	2350	11850	14200 cal.

Remarquons que  $a$  et, par conséquent  $K$ , ne peuvent être déterminés aussi exactement que la concentration de la quinhydrone dissociée. On conçoit ainsi que les deux valeurs de  $Q_{\text{dissoc.}}$  et celles de  $Q_a$  soient moins concordantes que celles de  $Q_d$ . Il est clair que l'écart relatif particulièrement grand entre les deux valeurs de  $Q_{\text{dissoc.}}$  tient aussi à la faible valeur de cet effet thermique.

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université.

#### 4. Bemerkung zu der Arbeit: „Über einige thermische Eigenschaften des Vinylbromids“<sup>(1)</sup>

von A. Guyer, H. Schütze und M. Weidenmann.

(6. XII. 37.)

Durch ein Versehen wurden in der Literaturbesprechung die Arbeiten von *W. Mehl*<sup>(2)</sup> unerwähnt gelassen. Der genannte Verfasser bestimmte ebenfalls einige physikalische Eigenschaften des Vinylbromids, die z. T. gute Übereinstimmung zeigen mit den von uns erhaltenen Werten. Es sind dies die Sättigungsdrucke von Vinylbromid zwischen -66 und +12°, die Verdampfungswärme beim normalen Siedepunkt (15,6°)  $\lambda = 6200$  cal/Mol und die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei 15°  $C_p = 25,8$  cal/Mol, °C  $\pm 2\%$ .

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 936 (1937).

<sup>2)</sup> *Mehl, W.*, Z. physikal. Ch. [A] **169**, 312 (1934); Chem. Fabrik **7**, 240 (1934).