

## 6. Détermination de la deuxième constante de dissociation de quelques acides dérivés de l'acide phtalique

par **W. E. Berger.**

(16. XII. 39.)

Les acides dibasiques s'ionisent, comme on le sait, en deux phases. Ils ont donc deux constantes d'ionisation



Les conditions d'équilibre sont représentées par les égalités:

$$K_1 = \frac{[\text{AH}'] [\text{H}^{\cdot}]}{[\text{AH}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{A}''] [\text{H}^{\cdot}]}{[\text{AH}']}$$

dans lesquelles  $K_1$  et  $K_2$  sont respectivement les première et deuxième constante d'ionisation.

En général, pour les acides organiques, jusqu'aux dilutions de 1000 à 2000 litres, la seconde phase d'ionisation est pratiquement négligeable. Un acide dibasique peut alors être considéré comme monobasique et sa première constante d'ionisation déterminée par des mesures de conductibilité. Quand la dilution croît, les valeurs de  $K_1$  ainsi trouvées vont en augmentant, car la deuxième phase d'ionisation commence à apparaître, ainsi que l'a déjà mis en évidence *Ostwald*<sup>1)</sup>.

Pour déterminer  $K_2$ , *J. E. Trevor*<sup>2)</sup>, *A. A. Noyes*<sup>3)</sup> et *W. A. Smith*<sup>4)</sup> se sont basés sur la dissociation des sels acides d'acides polybasiques, tandis que *C. Drucker*<sup>5)</sup>, *R. Luther*<sup>6)</sup> ont utilisé des mesures de conductibilité du sel acide et du sel neutre d'acides dibasiques.

D'autre part, *H. N. Mac Coy*<sup>7)</sup>, *E. E. Chandler*<sup>8)</sup> ont calculé  $K_2$  à partir du coefficient de partage d'un mélange de sel acide et de sel neutre dans l'éther, l'acide libre non dissocié seul étant soluble dans l'éther.

En opérant à des dilutions suffisantes, de l'ordre de  $n/1000$  à  $n/2000$ , où  $K_2$  devient appréciable et en supposant  $K_1$  déterminé

<sup>1)</sup> *W. Ostwald*, Z. physikal. Ch. **3**, 280 (1889); **9**, 553 (1892).

<sup>2)</sup> *J. E. Trevor*, Z. physikal. Ch. **10**, 321 (1892).

<sup>3)</sup> *A. A. Noyes*, Z. physikal. Ch. **11**, 495 (1893).

<sup>4)</sup> *W. A. Smith*, Z. physikal. Ch. **25**, 144 (1898).

<sup>5)</sup> *C. Drucker*, Z. El. Ch. **11**, 211 (1905); **17**, 398 (1911); **19**, 797 (1913); **20**, 83 (1914); **26**, 364 (1920); Z. physikal. Ch. **38**, 602 (1902); **96**, 381 (1920).

<sup>6)</sup> *R. Luther*, Z. El. Ch. **13**, 296 (1907).

<sup>7)</sup> et <sup>8)</sup> *E. E. Chandler* et *Mac Coy*, Am. Soc. **30**, 688, 694 (1908).

préalablement, il est possible, ainsi que l'a montré *A. Wegscheider*<sup>1)</sup>, d'obtenir  $K_2$  par des mesures de conductibilité.

Plus récemment, *A. A. Noyes* et *Sherill*<sup>2)</sup>, étudiant la question à la lumière des théories dues à *Debye-Hückel* sur la dissociation électrolytique, applicables au cas particulier des acides modérément ionisés, ont établi les valeurs de  $K_1$  et de  $K_2$  en tenant compte des coefficients d'activité des ions. Dans ce même ordre d'idées, *E. Larsson*<sup>3)</sup> calcula l'activité des ions  $H^+$  au moyen de mesures potentiométriques dont il déduisit la valeur de  $K_2$ .

Comme on le voit, les travaux relatifs à la détermination de la deuxième constante de dissociation des acides dibasiques sont relativement nombreux, en revanche, les résultats parfois bien imprécis. Cette incertitude est telle qu'il est souvent impossible de discerner la valeur de  $K_2$  paraissant la plus exacte.

Les divergences dans la valeur de  $K_2$  sont en partie attribuables au fait que la formule de *Noyes* a été appliquée par ces auteurs, sans tenir exactement compte de ses limites de validité. D'après *M. Duboux*<sup>4)</sup>, celle-ci n'est théoriquement exacte qu'en solution très diluée où la dissociation du sel acide est complète.

En considérant les conditions d'équilibre dans une solution d'acide dibasique partiellement neutralisé, *Duboux* a été conduit à modifier la formule de *Noyes*:

$$K_2 = \frac{[H^+]^2 [C + K_1 + [H^+]]}{K_1 [C - H^+]}$$

dans laquelle  $K_1$  est la première constante de dissociation, supposée connue d'avance (et déterminée par des mesures de conductibilité selon *Ostwald*),  $[H^+]$ , la concentration des ions  $H^+$  dans une solution de sel acide  $AHNa$  de concentration moléculaire  $C$ .

En solution suffisamment diluée, les concentrations moléculaires des sels  $[AM_2]$  et  $[AHM]$  non dissociés pouvant être considérées comme nulles, la formule de *Noyes* devient, d'après *Duboux*

$$K_2 = \frac{[H^+]( [H^+] + K - a )}{2a - K_1} \dots \dots \dots 1)$$

où

$$a = K_1 \frac{C - S(1 - \alpha)}{S[2\alpha - 1] + [H^+]} \dots \dots \dots 2)$$

$C$ , étant la concentration moléculaire totale de l'acide  
 $S$ , la concentration moléculaire totale de l'alcali ajouté  
 et  $\alpha$  le degré de dissociation de métal alcalin à l'état d'ions  $M^+$ .

<sup>1)</sup> *R. Wegscheider*, *M.* **23**, 599 (1902); **26**, 1235 (1905); **37**, 251 (1916); *Z. El. Ch.* **14**, 740 (1908); **20**, 18 (1915).

<sup>2)</sup> *A. A. Noyes* et *Sherill*, *Am. Soc.* **48**, 1861 (1926).

<sup>3)</sup> *E. Larsson*, *Z. anorg. Ch.* **125**, 281 (1922); **140**, 292 (1924); **155**, 247 (1926).

<sup>4)</sup> *M. Duboux*, *J. chim. phys.* **19**, 179 (1921).

Dans le cas particulier d'une solution de sel acide AHM, C devenant égal à S, l'expression devient :

$$a = \frac{K_1 \alpha C}{C [2 \alpha - 1] + [H^+]} \dots \dots \dots 3)$$

En comparant ses résultats à ceux de *Noyes* dans le cas des bitartrates de sodium et de potassium, *Duboux* a vérifié remarquablement l'exactitude de ces formules.

En résumé, l'application de la méthode de *Noyes* basée, comme on vient de le voir, sur la dissociation du sel acide d'un acide dibasique, implique la détermination précise de la concentration des ions H<sup>+</sup> provenant de la dissociation des ions AH<sup>-</sup>. Pour cela, *Duboux* et *Frommelt*<sup>1)</sup> ont perfectionné la méthode de détermination de la concentration des ions H<sup>+</sup> reposant sur la catalyse du diazoacétate d'éthyle, utilisée à cet effet, pour la première fois par *Bredig* et *Fraenkel*<sup>2)</sup>. Grâce aux mises au point de *Duboux-Matavulj*<sup>3)</sup>, et surtout de *Duboux-Favre*<sup>4)</sup>, cette méthode catalytique de détermination de la concentration des ions H<sup>+</sup> est d'une sensibilité « telle qu'on peut déterminer avec une précision de 1—3 % des concentrations d'ions H<sup>+</sup> de l'ordre de grandeur de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-5</sup> ion-gramme d'hydrogène par litre »<sup>1)</sup>.

Nous nous sommes proposés de vérifier les valeurs de K<sub>2</sub> établies par *Wegscheider*<sup>5)</sup> par des mesures de conductibilité en solution très diluée et relatives aux acides : 3-nitrophtalique, 4-nitrophtalique, 3,6-dichlorophtalique, nitrotéréphtalique et bromotéréphtalique en appliquant les méthodes catalytique et potentiométrique.

### Résultats expérimentaux.

L'acide nitrotéréphtalique, préparé d'après les indications de *R. Wegscheider*<sup>6)</sup> et purifié par plusieurs cristallisations, fond à 266°, alors que certains auteurs indiquent 262—263°, 268° et même 270°. L'acide 3,6-dichlorophtalique a été obtenu d'après les indications du travail original de *Villiger*<sup>7)</sup> (point de fusion 191°).

L'acide 3-nitrophtalique qui nous a été fourni par la maison Dr. *Landau* et Dr. *Fraenkel*, Berlin, après purification soignée, fond à 219,5° au lieu de 218°, comme indiqué par *Costa*<sup>8)</sup>.

L'acide 4-nitrophtalique nous a été livré par la maison *Eastmann Kodak*, Rochester et purifié par la méthode décrite par *O. Miller*<sup>9)</sup> (point de fusion 161°). De même, *Kodak* nous a fourni une qualité très pure de l'acide bromotéréphtalique obtenue d'après la méthode de *Wegscheider-Bittner*<sup>10)</sup>. Son point de fusion est de 296,6°.

<sup>1)</sup> *M. Duboux* et *J. Frommelt*, J. chim. phys. **24**, 245 (1927).

<sup>2)</sup> *Bredig* et *Fraenkel*, Z. El. Ch. **11**, 525 (1905).

<sup>3)</sup> *Duboux* et *Matavulj*, Helv. **17**, 245 (1934).

<sup>4)</sup> *Duboux* et *Favre*, Helv. **19**, 1177 (1936); *R. Favre*, thèse, Lausanne 1936.

<sup>5)</sup> *R. Wegscheider*, loc. cit.

<sup>6)</sup> *R. Wegscheider*, M. **16**, 75 (1895); **18**, 418 (1897); **20**, 685 (1899).

<sup>7)</sup> *B. Villiger*, B. **42**, 3530 (1909).

<sup>8)</sup> *Costa*, Beilstein IX, 824.

<sup>9)</sup> *O. Miller*, A. **208**, 223 (1881).

<sup>10)</sup> *Wegscheider-Bittner*, Sitzb. Akad. Wiss. Wien **109**, 523 (1900).

Les sels acides monopotassiques des acides 3- et 4-nitroptalique ont été isolés et purifiés par plusieurs cristallisations. Quant aux acides bromotéréphtalique et 3,6-dichloroptalique dont il n'est pas possible d'isoler les sels acides correspondants, nous avons préparé les solutions en neutralisant partiellement ces acides par une solution titrée de potasse caustique.

Toutes les solutions faisant l'objet de mesures ont été préparées avec de l'eau de conductibilité. Celle-ci avait une conductibilité spécifique de 1,2 à  $1,5 \times 10^{-6}$  mhos à 25°.

#### *Détermination de $K_1$ ou première constante de dissociation.*

La détermination de  $K_1$  implique, comme nous l'avons vu, la connaissance de la conductivité. Le degré de dissociation une fois établi par le calcul, on peut en déduire la constante  $K_1$  au moyen de la relation d'*Ostwald*, valable au cas particulier des électrolytes relativement faibles.

$$K_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

La conductivité a été mesurée au moyen du pont de *Wheatstone* par la méthode classique de *Kohlrausch* comportant, en outre, un amplificateur de basse fréquence à lampes thermoioniques permettant la détermination du minimum de son avec plus de précision.

Le vase à conductibilité était du type de ceux préconisés par *Washburn*<sup>1)</sup> pour les solutions dont la conductibilité est de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mhos. Toutes les mesures ont été faites à 25°, température maintenue constante au  $1/10$  de degré près.

Nous avons évité une cause d'erreur fréquente dans la technique de dilution en procédant de la manière suivante: au moyen d'une pipette de précision de 15 cm<sup>3</sup> on introduisait 30 cm<sup>3</sup> dans le vase à conductibilité de la solution à étudier et portée préalablement à la température de 25°. Avec la même pipette, on prélevait 15 cm<sup>3</sup> de solution en soufflant la dernière goutte; puis, après avoir lavé soigneusement la pipette, on introduisait 15 cm<sup>3</sup> d'eau de conductibilité à 25° sans souffler la dernière goutte adhérente à la pipette. On opérait exactement de la même manière pour les dilutions subséquentes.

Dans le tableau I sont résumés les résultats des mesures dans lequel C représente la concentration en molécules-grammes par litre,  $\kappa$  la conductivité,  $\lambda$  la conductivité moléculaire,  $\alpha$  le degré de dissociation et  $K_1$  la première constante de dissociation.

Le degré de dissociation  $\alpha$  est le rapport entre la conductivité moléculaire et la conductivité limite à dilution infinie. Pour les acides organiques à poids moléculaire relativement élevés,  $\lambda_\infty$  est simplement dépendant du nombre des atomes de la molécule.

En général, nos résultats concordent avec les données publiées par *Wegscheider*, comme on peut s'en rendre compte au tableau II, pour autant où les mesures ont été faites à des concentrations assez voisines.

#### *Détermination de $K_2$ ou deuxième constante de dissociation.*

Le calcul de la constante  $K_2$  par la formule de *Duboux* n'est possible que si l'on connaît avec précision la concentration des ions

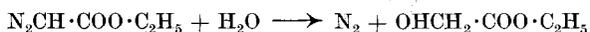
<sup>1)</sup> *Washburn*, Am. Soc. **38**, 2431 (1916).

H<sup>+</sup> provenant de la dissociation du sel acide AHK de concentration moléculaire C. La méthode de *Bredig* et *Fraenkel*, basée sur la catalyse du diazoacétate d'éthyle est la plus précise pour déterminer la concentration des ions H<sup>+</sup> dans les milieux acides par des mesures cinétiques.

Tableau I.

C	$\kappa$	$\lambda$	$\alpha$	$K_1 \times 10^4$
Acide nitrotéréphtalique $\lambda_\infty = 370$				
0,0125	0,003077	246,3	0,665	164
0,00625	0,001791	286,4	0,773	165
0,003125	0,001006	322	0,87	182
0,0015625	0,0005562	356	0,962	380
Acide 3-nitrophtalique $\lambda_\infty = 370$				
0,025	0,00466	187	0,51	128
0,0125	0,002873	229,6	0,62	126
0,00625	0,0016945	272	0,735	127
0,003125	0,0009569	306,2	0,828	125
0,0015625	0,0005241	335	0,905	134
0,00078125	0,0002807	359,3	0,97	246
Acide 4-nitrophtalique $\lambda_\infty = 370$				
0,05	0,00597	119,4	0,323	76,9
0,025	0,00395	157,9	0,426	78,8
0,0125	0,00249	199	0,537	77,8
0,00625	0,00151	241,5	0,653	76,9
0,003125	0,000875	280	0,757	73,8
0,0015625	0,000492	314	0,848	73,8
0,00078125	0,000267	339	0,916	77,1
Acide 3,6-dichlorophtalique $\lambda_\infty = 371$				
0,05	0,010358	207,2	0,558	35,2
0,025	0,006327	253,1	0,682	36,5
0,0125	0,003682	294,6	0,797	39,2
0,00625	0,002083	333,3	0,897	48,8
Acide bromotéréphtalique $\lambda_\infty = 371$				
0,005	0,001236	247,2	0,666	66,2
0,0025	0,0007317	292,7	0,788	73,2
0,00125	0,0004202	336,1	0,905	109,0

La méthode a été décrite ici même avec beaucoup de détails par *M. Duboux* et ses collaborateurs<sup>1)</sup>, aussi nous bornerons-nous à rappeler que la décomposition du diazoacétate d'éthyle en milieu acide est une réaction monomoléculaire



<sup>1)</sup> *Duboux* et *Matavulj*, loc. cit.; *Duboux* et *Favre*, loc. cit.

dont la vitesse est proportionnelle à la concentration des ions  $H^+$ , suivant la relation

$$k = k_H [H^+]$$

où  $k$  est la constante de vitesse donnée par l'expression

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{a}{a-x} \dots \dots \dots 1)$$

et  $k_H$  le coefficient de proportionnalité des ions  $H^+$  qui dépend de la température et de la composition du milieu dans lequel s'effectue la réaction. Dans l'expression (1),  $a$  représente le volume total d'azote dégagé une fois la réaction terminée et  $x$  le volume dégagé au temps  $t$ . On calcule la concentration des ions  $H^+$  supposant connu d'avance le coefficient  $k_H$ .

Tableau II.

Acides	Wegscheider		Berger	
	C	$K_1 \times 10^4$	C	$K_1 \times 10^4$
nitrotéréphtalique . .	m/31,97	187		
	m/63,96	200	m/80	164
	m/128,03	214	m/160	165
3-nitrophtalique . . .	m/32	131	m/40	128
	m/64,04	135	m/80	126
	m/128,2	132	m/160	127
4-nitrophtalique . . .	m/31,95	77,3	m/40	78,8
	m/63,91	77,8	m/80	77,8
	m/127,9	75,1	m/160	76,9
	m/256,2	82,9	m/320	73,8
3,6-dichlorophtalique .	m/32,04	34,8	m/40	35,2
	m/64,10	36,1	m/80	36,5
	m/128,3	44,8	m/160	48,8
bromotéréphtalique .	m/169,6	62,1	m/200	66,2
	m/254,8	63,4	m/400	73,2
	m/339,4	68,9		
	m/510	76,7		

Toutes les séries de mesures de vitesse ont été reproduites au moins deux fois et les résultats concordaient généralement à 1 ou 2 % près, même pour des concentrations de sel acide de l'ordre de 0,001-mol. Pour des concentrations plus faibles encore, les résultats deviennent incertains en raison de l'influence plus marquée des causes d'erreur dues aux impuretés dont l'élimination totale est pratiquement impossible.

Quant au coefficient  $k_H$ , nous avons pris en considération les valeurs établies par *Duboux* et ses collaborateurs. Comme ces auteurs l'ont montré, le coefficient  $k_H$  varie avec la concentration de

l'acide catalyseur, alors que *Fraenkel*<sup>1)</sup> prétendait « qu'il avait en milieu aqueux et à la température de 25°, la valeur unique de 38,5, quelles que soient la concentration et la nature de l'acide catalysant la réaction »<sup>2)</sup>).

Le dispositif expérimental était celui utilisé par *Duboux-Favre* et tel que *Favre* l'a décrit avec beaucoup de détail dans sa thèse. Nous avons pu constater combien étaient justifiées les précautions spéciales que ces auteurs recommandent pour atteindre à une précision satisfaisante et des soins particuliers ont été apportés à la préparation du diazoacétate d'éthyle d'après la méthode de *Curtius*<sup>3)</sup> avec les modifications préconisées par *Favre*.

Comme l'ester diazoacétique se décompose facilement, il était nécessaire de contrôler chaque préparation régulièrement en faisant avant chaque série de mesures un essai à blanc avec de l'eau de conductibilité et nous n'avons utilisé que les fractions d'ester donnant un dégagement d'azote inférieur à 1 cm<sup>3</sup> à l'heure. De plus, chaque série de mesures faites avec les solutions à étudier était encadrée par des essais-témoins avec une solution d'acide benzoïque 0,003255-mol. Dans le tableau III, on pourra contrôler la concordance de nos mesures avec celles de *Favre*, relatives à une solution d'acide benzoïque de même concentration. Dans la 4ème colonne, nous donnons les « constantes »  $k \times 10^3$  des réactions monomoléculaires calculées pour chaque intervalle de temps s'écoulant entre deux mesures consécutives; c'est le procédé de calcul appliqué à toutes nos mesures alors que *Favre*, dans le but d'atténuer les variations de la « constante » établit une série de moyennes en partant successivement des premières lectures volumétriques.

Tableau III.  
Acide benzoïque C = 0,003255 [H<sup>+</sup>] = 0,000413

<i>t</i> minutes temps totaux	<i>Favre</i>			<i>t</i> minutes intervalles partiels	<i>Berger</i>	
	<i>a - x</i>	$k \times 10^3$	$k \times 10^3$ intervalles partiels		<i>a - x</i>	$k \times 10^3$
0	27,10			0	29,50	
6	24,70	15,41	15,46	4	27,72	15,56
9	23,55	15,57	15,90	5	25,65	15,52
12	22,50	15,48	15,20	5	23,80	14,97
15	21,50	15,47	15,15	6	21,70	15,40
18	20,50	15,50	15,88	6	19,80	15,27
21	19,60	15,41	14,96	6	19,80	15,97
27	17,85	15,48	15,59	7	17,70	15,88
33	16,30	15,41	15,14	10	15,10	15,10
	Moyenne	15,47	15,46	12	12,60	15,10
					Moyenne	15,45

<sup>1)</sup> *Fraenkel*, Z. physikal. Ch. **60**, 202 (1907).

<sup>2)</sup> *Duboux et Favre*, Helv. **19**, 1177 (1936).

<sup>3)</sup> *Th. Curtius*, J. pr. [2] **38**, 396 (1888).

Tableau IV.

Acide nitrotéréphtalique  $K_1 = 164 \times 10^{-4}$

C = Concentration du nitrotéréphtalate monopotassique en mol-gr. par litre

C = 0,002			C = 0,001333			C = 0,001		
<i>t</i> (min.) Int. part.	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 <sup>3</sup>	<i>t</i> (min.) Int. part.	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 <sup>3</sup>	<i>t</i> (min.) Int. part.	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 <sup>3</sup>
0	31,50		0	27,34		0	27,82	
2	30,20	21,07	3	26,02	16,37	4	26,27	14,35
3	28,40	20,48	5	23,97	16,49	4	24,80	14,40
3	26,65	21,20	6	21,70	16,43	5	23,02	14,89
4	24,52	20,22	6	19,63	16,71	5	21,39	14,69
5	22,20	20,37	8	17,22	16,38	6	19,62	14,40
5	20,05	20,38	10	14,45	16,78	6	17,97	14,64
6	17,75	20,30	10	12,34	16,54	8	16,01	14,42
6	15,72	20,24				12	13,42	14,71
	Moyenne	20,53		Moyenne	16,53		Moyenne	14,55
	2ème expérience	20,78		2ème expérience	16,88		2ème expérience	14,60
	k moyen 0,02065			k moyen 0,0167			k moyen 0,01458	
	$[H^+] = \frac{0,02065}{36,8} = 0,0005611$			$[H^+] = \frac{0,0167}{36,8} = 0,0004538$			$[H^+] = \frac{0,01458}{36,8} = 0,0003962$	
	$\alpha = 0,977$			$\alpha = 0,982$			$\alpha = 0,987$	
	$K_2 = 233 \times 10^{-6}$			$K_2 = 256 \times 10^{-6}$			$K_2 = 266 \times 10^{-6}$	
				$K_2 \text{ moyen} = 248 \times 10^{-6}$				

Des essais comparatifs avec des solutions à concentration connue d'acide acétique ont donné également de bons résultats.

La concentration des ions H<sup>+</sup> provenant de la dissociation de l'acide benzoïque d'une concentration de 0,003255 mol a été calculée d'après la relation

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2}$$

où K est la constante de dissociation de l'acide de concentration moléculaire C.

Nous avons choisi, comme coefficient de proportionnalité dans les mesures suivantes la valeur établie par *Duboux-Frommelt*, soit de 36,8, qui est voisine de la moyenne des valeurs trouvées par *Favre*, 36,0. De même, pour le degré de dissociation du métal alcalin,

faute de renseignements plus récents à cet égard, nous avons adopté les valeurs obtenues directement par *Drucker*<sup>1)</sup>, en mesurant les différences de potentiel d'une électrode de thallium plongeant successivement dans des solutions de bitartrate de thallium de concentrations différentes. *Duboux* fait remarquer, d'ailleurs, que ces valeurs de  $\alpha$  déterminées par *Drucker* concordent à 1 % près, à partir de la concentration de 0,005 mol, avec celles admises généralement et calculées d'après les résultats de conductibilités électriques de solutions de sels binaires.

Les résultats de ces mesures sont consignés dans les tableaux suivants où  $K_2$  a été calculé en appliquant les formules (1) et (3) et dans le cas des acides bromotéréphtalique et 3,6-dichlorophtalique, les formules (1) et (2).

**Tableau V.**

Acide 3-nitrophtalique  $K_1 = 128 \times 10^{-4}$

C = concentration du 3-nitrophtalate monopotassique en mol-gr. par litre

C = 0,005			C = 0,0025			C = 0,00125		
<i>t</i> (min.) Int. part.	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>k</i> × 10 <sup>3</sup>	<i>t</i> (min.) Int. part.	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>k</i> × 10 <sup>3</sup>	<i>t</i> (min.) Int. part.	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>k</i> × 10 <sup>3</sup>
0	34,50		0	35,10		0	34,65	
4	32,22	17,09	5	33,30	10,41	7	32,80	7,83
5	29,61	16,90	7	30,95	10,54	8	30,80	7,86
7	26,40	16,40	8	28,55	10,10	10	28,72	7,00
8	23,15	16,42	8	26,35	10,03	10	26,75	7,12
10	19,65	16,39	10	23,80	10,18	12	24,40	7,66
12	16,22	15,98	10	21,40	10,63	15	21,80	7,51
12	13,30	16,54	12	18,88	10,44	18	19,05	7,49
15	10,46	16,10	12	16,50	10,72	20	16,38	7,55
	Moyenne	16,45		Moyenne	10,38		Moyenne	7,50
	2ème expérience	16,60		2ème expérience	10,60		2ème expérience	7,30
	k moyen 0,01652			k moyen 0,01049			k moyen 0,0074	
	$[H^+] = \frac{0,01652}{36,8} = 0,000449$			$[H^+] = \frac{0,01049}{36,8} = 0,000285$			$[H^+] = \frac{0,0074}{36,8} = 0,000202$	
	$\alpha = 0,94$			$\alpha = 0,971$			$\alpha = 0,985$	
	$K_2 = 29,8 \times 10^{-6}$			$K_2 = 35,2 \times 10^{-6}$			$K_2 = 38,8 \times 10^{-6}$	
				$K_2$ moyen = $34,6 \times 10^{-6}$				

<sup>1)</sup> *C. Drucker*, Z. physikal. Ch. **96**, 418 (1920).

Tableau VI.

Acide 4-nitrophthalique  $K_1 = 76,9 \times 10^{-4}$

C = concentration du 4-nitrophthalate monopotasique en mol-gr. par litre

C = 0,005			C = 0,0025			C = 0,00125		
t (min.)	a - x	k × 10 <sup>3</sup>	t (min.)	a - x	k × 10 <sup>3</sup>	t (min.)	a - x	k × 10 <sup>3</sup>
0	29,15		0	31,32		0	31,00	
5	27,00	15,32	7	29,10	10,51	9	28,96	7,56
5	24,96	15,72	7	27,00	10,70	10	26,75	7,94
7	22,42	15,34	10	24,22	10,86	12	24,47	7,42
7	20,12	15,46	10	21,70	10,98	15	21,85	7,54
10	17,18	15,80	10	19,55	10,43	20	18,83	7,43
12	14,20	15,88	12	17,15	10,92	30	15,04	7,49
12	11,75	15,78	14	14,85	10,29			
			15	12,68	10,53			
	Moyenne	15,61		Moyenne	10,67		Moyenne	7,57
	2ème expérience	15,50		2ème expérience	10,58		2ème expérience	7,50
	k moyen	0,01555		k moyen	0,01062		k moyen	0,00753
	$[H^+] = \frac{0,01555}{36,8} = 0,0004225$			$[H^+] = \frac{0,01062}{36,8} = 0,0002886$			$[H^+] = \frac{0,00753}{36,8} = 0,0002046$	
	$\alpha = 0,94$			$\alpha = 0,971$			$\alpha = 0,985$	
	$K_2 = 36,6 \times 10^{-6}$			$K_2 = 40,5 \times 10^{-6}$			$K_2 = 44,8 \times 10^{-6}$	
				$K_2$ moyen = $40,6 \times 10^{-6}$				

Dans les tableaux VII et VIII.  $C_{tot}$  représente la concentration moléculaire de l'acide dibasique, libre et combiné,  $S_{tot}$  la concentration moléculaire totale de l'alcali ajouté. Les valeurs de  $\alpha$  ont été calculées par interpolation, à partir de celles établies par *Drucker* pour d'autres concentrations du sel alcalin.

Pour des raisons déjà indiquées, nous avons opéré dans le cas des acides bromotéréphthalique et 3,6-dichlorophthalique avec des solutions contenant un mélange à concentration déterminée de chacun des sels acides et neutres, alors que *Duboux* préparait une solution de sel acide par neutralisation partielle d'une solution d'acide pur. Il est à remarquer, à ce sujet, qu'une imprécision même légère dans l'addition de l'équivalent d'alcali entraîne une indétermination relativement grande dans la concentration des ions  $AH'$ , et, par conséquent, dans celle des ions  $A''$  et  $H$ . On s'en rend compte aisément en examinant une courbe de neutralisation établie par *A. Thiel*<sup>1)</sup>. Celle-ci met en évidence un brusque change-

<sup>1)</sup> *A. Thiel, K. Jellinek, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, IV, p. 95, Stuttgart 1933; S. Glasstone, The Electrochemistry of solutions, p. 187, London 1930.*

Tableau VII.

Acide bromotéréphtalique  $K_1 = 66,2 \times 10^{-4}$

C = concentration moléculaire du mélange sel acide et sel neutre de potassium

$C_{tot} = 0,005$ $AK_2 = 0,0004$ $AHK = 0,0046$ $S_{tot} = 0,0054$			$C_{tot} = 0,005$ $AK_2 = 0,00125$ $AHK = 0,00375$ $S_{tot} = 0,00625$			$C_{tot} = 0,005$ $AK_2 = 0,0025$ $AHK = 0,0025$ $S_{tot} = 0,0075$		
$t$ (min.)	$a-x$	$k \times 10^3$	$t$ (min.)	$a-x$	$k \times 10^3$	$t$ (min.)	$a-x$	$k \times 10^3$
0	29,25	14,40	0	29,91	8,68	0	32,50	3,90
5	27,22	14,63	5	28,64	8,47	15	30,65	4,09
5	25,30	14,44	6	27,22	8,75	20	28,25	3,74
6	23,20	14,40	7	25,60	8,56	30	25,25	3,58
6	21,28	14,95	9	23,80	8,36	45	21,50	3,64
7	19,30	14,62	10	21,80	8,44	60	17,28	3,79
7	17,42	14,60	12	19,70		75	13,00	3,86
8	15,50	14,70				80	9,54	
8	13,78	15,09						
10	11,85							
	Moyenne	14,54		Moyenne	8,54		Moyenne	3,80
	2ème expérience	14,75		2ème expérience	8,82		2ème expérience	3,98
	k moyen	0,01465		k moyen	0,00868		k moyen	0,0039
	$[H^+] = \frac{0,01465}{36,8} = 0,000398$			$[H^+] = \frac{0,00868}{36,8} = 0,000237$			$[H^+] = \frac{0,0039}{36,8} = 0,000106$	
	$\alpha = 0,935$			$\alpha = 0,925$			$\alpha = 0,909$	
	$K_2 = 70,5 \times 10^{-6}$			$K_2 = 82,7 \times 10^{-6}$			$K_2 = 84,5 \times 10^{-6}$	
				$K_2$ moyen = $79,2 \times 10^{-6}$				

ment de la concentration des ions  $H^+$  de la solution dans le voisinage du point d'équivalence. En utilisant des solutions contenant un excès d'alcali, de manière à dépasser le point d'équivalence correspondant au sel acide, cette cause d'erreur est éliminée.

*Mesures potentiométriques.*

Nous avons déterminé la concentration des ions  $H^+$  de diverses solutions de sels acides ou de mélanges de sels neutres et acides faisant l'objet des mesures cinétiques précédentes en les comparant à une solution d'acide chlorhydrique 0,01-n. dans des piles comportant des électrodes à quinhydrone. A cet effet, nous avons utilisé le dispositif décrit par Büllmann et ses collaborateurs<sup>1)</sup>. Nous avons

<sup>1)</sup> Büllmann, Ann. chim. [9] 15, 111 (1920); 16, 321 (1921).

observé qu'il était nécessaire, au préalable, de saturer les diverses solutions étudiées de quinhydrone. Pour augmenter la sensibilité de la méthode, nous avons employé des électrodes dont le tube en U latéral était à très large section afin de diminuer notablement la résistance électrique des solutions. La force électromotrice de diffusion est pratiquement éliminée en intercalant entre les solutions électrolytiques une solution saturée de chlorure de potassium. En répétant les mesures avec une solution intermédiaire de chlorure de potassium étendue de son volume d'eau, aucune divergence dans les mesures n'a été constatée.

**Tableau VIII.**

Acide 3,6-dichlorophtalique  $K_1 = 35,2 \times 10^{-4}$

C = concentration moléculaire du mélange sel acide et sel neutre de potassium

C <sub>tot</sub> = 0,002 AK <sub>2</sub> = 0,0002 AHK = 0,0018 S <sub>tot</sub> = 0,0022			C <sub>tot</sub> = 0,002 AK <sub>2</sub> = 0,0004 AHK = 0,0016 S <sub>tot</sub> = 0,0024			C <sub>tot</sub> = 0,002 AK <sub>2</sub> = 0,001 AHK = 0,001 S <sub>tot</sub> = 0,003		
t (min.) Int. part.	a - x	k × 10 <sup>3</sup>	t (min.)	a - x	k × 10 <sup>3</sup>	t (min.)	a - x	k × 10 <sup>3</sup>
0	31,80		0	29,49		0	23,72	
4	29,80	16,24	4	27,80	14,75	6	22,60	8,06
5	27,42	16,65	5	25,86	14,46	7	21,35	8,12
5	25,20	16,88	6	23,75	14,19	9	19,86	8,22
6	22,85	16,70	8	21,15	14,49	10	18,40	7,63
8	20,02	16,53	10	18,30	14,47	13	16,52	8,48
10	16,90	16,94	10	15,92	13,94	17	14,38	8,16
10	14,28	16,85	12	13,40	14,36	21	12,10	8,22
12	11,75	16,25	17	10,42	14,79	28	9,71	7,86
	Moyenne	16,62		Moyenne	14,43		Moyenne	8,09
	2ème expérience	16,40		2ème expérience	14,37		2ème expérience	8,11
	k moyen	0,01650		k moyen	0,0144		k moyen	0,0081
	[H <sup>+</sup> ] = $\frac{0,0165}{36,8} = 0,0004456$			[H <sup>+</sup> ] = $\frac{0,0144}{36,8} = 0,0003913$			[H <sup>+</sup> ] = $\frac{0,0081}{36,8} = 0,0002201$	
	α = 0,975			α = 0,972			α = 0,965	
	K <sub>2</sub> = 299,3 × 10 <sup>-6</sup>			K <sub>2</sub> = 329,2 × 10 <sup>-6</sup>			K <sub>2</sub> = 367,8 × 10 <sup>-6</sup>	
				K <sub>2</sub> moyen = 332,1 × 10 <sup>-6</sup>				

Tableau IX.

Piles				$\pi$ volts	[H <sup>+</sup> ]	K <sub>2</sub> × 10 <sup>6</sup>
Pt ClH 0,01-n. quinhydrone saturée	ClK saturée	Pt sol. étudiée quinhydrone saturée	nitrotéré- phtalate mono- potassique mol.-gr./litre			
			0,002	0,0733	0,000572	245,8
			0,00133	0,0785	0,000465	262,8
			0,001	0,0825	0,000399	278,5
Pt ClH 0,01-n. quinhydrone saturée	ClK saturée	Pt sol. étudiée quinhydrone saturée	3-nitro- phtalate monopotassique mol.-gr./litre			
			0,005	0,0793	0,000454	32,6
			0,0025	0,0902	0,000296	39,05
			0,00125	0,099	0,000210	43,2
Pt ClH 0,01-n. quinhydrone saturée	ClK saturée	Pt sol. étudiée quinhydrone saturée	4-nitro- phtalate monopotassique mol.-gr./litre			
			0,005	0,0788	0,000461	46,03
			0,0025	0,0899	0,000300	39,04
			0,00125	0,1005	0,000198	40,7
Pt ClH 0,01-n. quinhydrone saturée	ClK saturée	Pt sol. étudiée quinhydrone saturée	bromotéré- phtalate monopotassique mol.-gr./litre			
			AK <sub>2</sub> 0,0004	0,0826	0,000398	70,5
			AKH 0,0046			
			AK <sub>2</sub> 0,00125	0,0936	0,000258	93,2
			AKH 0,00375			
			AK <sub>2</sub> 0,0025	0,1162	0,000128	91,9
AKH 0,0025						
Pt ClH 0,01-n. quinhydrone saturée	ClK saturée	Pt sol. étudiée quinhydrone saturée	3,6-dichloro- phtalate monopotassique mol.-gr./litre			
			AK <sub>2</sub> 0,0002	0,0793	0,000452	317,1
			AKH 0,0018			
			AK <sub>2</sub> 0,0004	0,0824	0,000401	346,3
			AKH 0,0016			
			AK <sub>2</sub> 0,001	0,0973	0,000224	379,6
AKH 0,001						

Pour calculer l'activité des ions H<sup>+</sup>, nous avons appliqué la formule exprimant la force électromotrice en fonction du rapport des concentrations

$$\pi = 0,000198 T \log \frac{c_1}{c_2}$$

Si l'on admet que l'activité des ions H<sup>+</sup> de la solution ClH 0,01-n. est exprimée presque exactement par sa concentration et que la dissociation d'une telle solution est totale, la force électromotrice de chaque pile est donnée par la relation:

$$\pi = 0,000198 T \log \frac{0,01}{c_2}$$

dans laquelle c<sub>2</sub> représente la concentration des ions H<sup>+</sup> dans la solution étudiée. D'où nous tirons:

$$\log c_2 = - \left( \frac{\pi}{0,000198 T} + 2 \right)$$

Les résultats des mesures potentiométriques sont consignés dans le tableau IX. Celles-ci ont été faites à la température du laboratoire, variant entre 17° et 19,5°; les valeurs de  $\pi$  à 25° figurant dans le tableau suivant ont été obtenues par extrapolation.

Afin de comparer les valeurs de K<sub>2</sub> que nous avons obtenues par les méthodes catalytique et potentiométrique à celles établies par *Wegscheider* par la méthode des conductibilités électriques en solutions très diluées, nous les avons rassemblées dans le tableau X.

**Tableau X.**  
Température 25° K<sub>2</sub> × 10<sup>6</sup>

	Méthode catalytique	Méthode potentiométrique	Méthode des conductibilités
Acide nitrotéréphtalique . . . . .	248	262,4	200
Acide 3-nitrophtalique . . . . .	34,6	38,3	40
Acide 4-nitrophtalique . . . . .	40,6	41,9	40
Acide bromotéréphtalique. . . . .	79,2	81,4	76
Acide 3,6-dichlorophtalique . . . . .	332,1	347,6	280

Les chiffres figurant dans les colonnes I et II sont des moyennes des constantes se rapportant à trois concentrations différentes de sels acides ou de mélanges de sels acides et neutres. Si les différentes valeurs de K<sub>2</sub> pour un même acide présentent quelques divergences, on constatera que les écarts ne dépassent pas 15 % pour des concentrations de sel acide comprises entre 0,00125 et 0,005 mol-gr. par litre, alors que ceux observés par *Wegscheider* atteignent parfois 50 %.

Si l'on tient compte des difficultés expérimentales inhérentes à ces recherches de précision, principalement dans l'application de la

catalyse du diazoacétate d'éthyle dont la très relative stabilité est parfois fort gênante, on peut considérer ces résultats comme satisfaisants.

Relevons enfin la bonne concordance entre nos valeurs et celles de *Wegscheider* pour les acides 3- et 4-nitrophtalique et bromotéréphtalique.

Ce travail a été effectué à l'instigation de feu M. le Professeur *A. Berthoud*, dont nous conserverons un souvenir reconnaissant. Nous remercions aussi M. le Professeur *M. Duboux* pour les conseils qu'il a bien voulu nous donner dans l'application de la méthode catalytique.

Laboratoire de chimie-physique et d'électrochimie  
de l'Université de Neuchâtel.

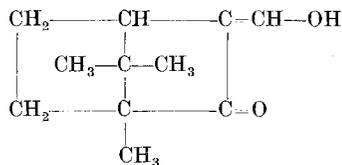
## 7. Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition

von *H. Rupe* und *Franz Häfliger*.

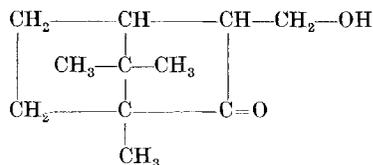
(19. XII. 39.)

### Theoretischer Teil.

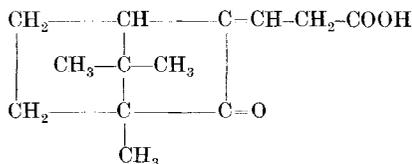
Vor vier Jahren wurde in einer Arbeit von *Rupe*, *Henke* und *Bürki*<sup>1)</sup> bei einer Reihe von Estern optisch aktiver Campherderivate das Gesetz der optischen Superposition untersucht. Diese Arbeit wurde nun fortgesetzt, da die damals erzielten Resultate interessant genug waren, um zu einer Fortsetzung zu ermutigen. Die jetzt benutzten Ausgangsmaterialien waren die folgenden:



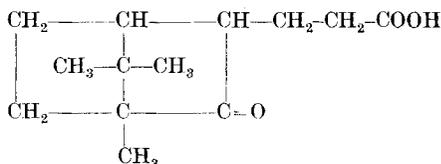
Oxymethylen-campher



Campheryl-carbinol



Campheryliden-propionsäure



Campheryl-propionsäure

<sup>1)</sup> *Helv.* **19**, 698 (1936).