

Dans le tableau II, nous donnons les résultats de différentes mesures portant sur le facteur de tension. Dans ce tableau, E désigne toujours la tension totale aux bornes de l'électrolyseur, e_a représente la tension anodique mesurée en couplant l'anode avec une électrode zinc/sulfate de zinc, et f.c.é.m. la force contre-électromotrice¹⁾.

On voit que les tensions totales et les tensions anodiques subissent des diminutions notables et d'autant plus élevées que l'intensité alternative superposée est plus grande. La force contre-électromotrice diminue aussi, mais d'une façon moins marquée.

Dans l'ensemble, les phénomènes observés sont donc semblables à ceux qui ont été signalés dans le mémoire précédent, à propos d'une réduction cathodique avec du courant ondulé.

Au cours de ces recherches, nous avons reconnu que la superposition, au courant continu, d'un courant alternatif à une intensité suffisante était particulièrement favorable à l'attaque du platine avec formation d'un oxyde supérieur de platine. Nous comptons revenir ultérieurement sur cette question sur laquelle nous apporterons quelques données nouvelles, venant s'ajouter à celles déjà observées par d'autres auteurs.

RÉSUMÉ.

En augmentant l'intensité d'un courant alternatif superposé au courant continu, on constate que le rendement de la production électrolytique de l'ozone passe par un maximum pour s'annuler ensuite si l'intensité alternative est suffisamment élevée.

Comme pour les observations semblables faites précédemment dans le cas d'une réduction cathodique, avec courant ondulé, on a rattaché ces constatations à des inversions de polarité, dont les purées ont été évaluées.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.
Mai 1943.

119. Étude conductimétrique des acides RO_3H_3

par R. Duckert, P. Kohler et P. Wenger.

(13 V 43)

Introduction.

Le problème du dosage acidimétrique des acides faibles a été résolu d'une manière si élégante, pour le cas de l'acide borique (diminution de l'hydrolyse par adjonction de glycérine; méthode de

¹⁾ Voir, pour la méthode utilisée dans ces deux dernières mesures, le mémoire E. Briner et A. Yalda, loc. cit.

*Jörgensen*¹⁾), qu'il nous a paru intéressant de chercher à étendre ce procédé au dosage d'acides du même type. C'est pourquoi notre étude porte sur les corps de formule générale RO_3H_3 .

Les travaux de *Böeseken*, en particulier, ont montré que de nombreuses combinaisons polyhydroxylées organiques agissent de la même manière que la glycérine sur l'acide borique²⁾. En conséquence, nous avons étudié l'action de divers types de ces substances sur certains acides de formule RO_3H_3 ; parmi ces derniers, nous avons choisi l'hydrogel d'oxyde d'aluminium, les acides phosphoreux, arsénieux et antimoniaux.

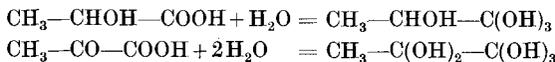
Dans l'étude de l'hydrogel d'oxyde d'aluminium, nous avons examiné l'action des molécules suivantes: glycol, glycérine, mannite, glucose, acide lactique, acide pyruvique, acétylacétate d'éthyle, pyrocatechine, pyrogallol, acide salicylique. Nous ne décrivons ici que les faits les plus intéressants³⁾.

I. Variation de conductibilité électrique de mélanges d'acides lactique et pyruvique avec l'hydrogel d'oxyde d'aluminium.

L'oxyde d'aluminium hydraté présente diverses formes allotropiques dont l'une, amorphe, est de nature colloïdale irréversible. Cet hydrogel possède des propriétés amphotères: il se comporte comme une base très faible ($K = \text{env. } 1 \times 10^{-10}$) ou comme un acide plus faible encore (monobasique: $K = 6,3 \times 10^{-13}$)⁴⁾. Il est très peu soluble dans l'eau (0,6 mgr. par litre, à froid⁵⁾). Aussitôt formé, l'hydrogel vieillit; il évolue vers une forme cristalline prismatique⁶⁾.

Il importe de rappeler ici les propriétés correspondantes de l'acide borique dont le comportement à l'égard des polyols a été particulièrement bien étudié. Ces propriétés sont: structure cristalline, avec propriétés cristalloïdales exclusivement; caractère acide (faible: $K = 2,3 \times 10^{-9}$); solubilité dans l'eau: 4,9 gr. par 100 cm³, à 21° C. Solutions stables.

L'acide lactique et l'acide pyruvique sont hydratés, en solution aqueuse, selon les équations⁷⁾:



La multiplicité des groupes hydroxyles qui résulte de l'hydratation favorise la formation de complexes. Ces derniers se produisent donc vraisemblablement lorsqu'on met en présence de l'hydroxyde d'aluminium et l'un des deux acides organiques. En effet, de tels complexes sont connus, pour le bore par exemple; on leur attribue une structure cyclique, comportant un ou plusieurs noyaux pentatomiques dont l'atome minéral (X) occupe un des chaînons. La forme

¹⁾ *Jörgensen*, Z. angew. Ch. **10**, 5 (1897).

²⁾ Voir *Böeseken*, R., dès 1911.

³⁾ Voir tous les détails dans la thèse de Doct. de *P. Kohler*, Genève 1943.

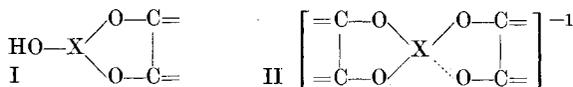
⁴⁾ *Wood*, Soc. **93**, 411 (1908).

⁵⁾ *Jander et Ruperth*, Z. anorg. Ch. **153**, 253 (1926).

⁶⁾ *Pascal*, C. r. **178**, 481 (1924).

⁷⁾ *Böeseken*, R. **39**, 587 (1920).

monocyclique I correspond, en général, à des acides faibles; la forme bicyclique II représente des acides plus forts (voir à ce sujet les travaux de *Bösesken* (l. c.), et de *Hermans*¹⁾, sur l'acide borique, par exemple).



Si des acides forts prennent naissance, au sein d'un mélange, la conductibilité électrique de celui-ci augmente; dans le cas contraire, où ce sont des acides faibles, elle diminue.

Lorsqu'on ajoute de l'acide lactique ou de l'acide pyruvique à une suspension d'hydrogel d'oxyde d'aluminium (que nous appellerons, dorénavant, pour simplifier, hydroxyde d'aluminium), on constate que la conductibilité électrique rétrograde sensiblement; ce phénomène s'accroît avec le temps. Son importance permet de rejeter l'hypothèse qu'il s'agisse d'effets diélectriques sur les composants du mélange. En effet, le rapport eau/ac. organique atteint, en moyenne, dans nos mélanges, la valeur de 0,018 (valeur max.: 0,036), exprimée en concentrations moléculaires; en concentrations pondérales, le chiffre correspondant est 0,092 (max.: 0,18). Il doit donc se produire une réaction entre les constituants du mélange.

Avec l'acide lactique, la rétrogradation de conductibilité est grande. Quand la concentration de l'acide lactique augmente, l'effet diminue légèrement (voir fig. 1 et 2).

Avec l'acide pyruvique, la rétrogradation est tout aussi marquée lorsque l'acide est en faible proportion. Elle est moindre quand sa concentration augmente (voir fig. 1 et 3).

Pendant les premières minutes qui suivent le mélange de l'acide à l'hydroxyde, on observe cependant une très légère augmentation de conductibilité (fig. 3). Celle-ci est négligeable en regard de la rétrogradation ultérieure; elle mérite néanmoins d'être signalée.

La vitesse de réaction semble plus grande que celle des mélanges aluminolactiques.

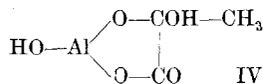
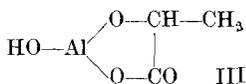
Nous attribuons la structure qui répond au schéma I aux complexes formés. Celle-ci est connue pour les combinaisons complexes de l'aluminium avec les hydroxyquinones, par exemple²⁾. Nous avons dit, plus haut, que cette structure correspond, en général, à celle des molécules d'acides faibles, ce qui est en accord avec l'expérience. En effet, la rétrogradation de conductibilité diminue lorsque la concentration des acides organiques s'accroît. Nous écartons la supposition que des sels ternaires d'aluminium se forment, parce que la variation de conductibilité serait, dans ce cas, beaucoup moins prononcée, en raison de l'équilibre d'hydrolyse. — C'est pourtant peut-

¹⁾ *Hermans*, R. **57**, 333 (1938); Z. physikal. Ch. **142**, 83 (1929).

²⁾ *Babko*, C. **1938** II, 4103.

être ce qui tend à se produire, lorsque la concentration de l'acide pyruvique est très forte. — Enfin, la formation d'oxysels (O=Al—R) n'est pas probable non plus: habituellement, elle a lieu avec les éléments électronégatifs (arsenic, antimoine, par exemple), alors que l'aluminium, en présence d'acides, se comporte comme un élément électropositif. Les autres combinaisons possibles ne sont pas en accord avec les observations conductimétriques.

Sur la base de ces considérations, nous pensons pouvoir attribuer la rétrogradation de conductibilité observée à la formation des complexes suivants: l'acide chélate-(olato-2-propanoate d'hydroxy-aluminium) monohydrigue (III), prenant naissance dans les mélanges d'hydroxyde d'aluminium et d'acide lactique; par analogie, le complexe dérivant de l'acide pyruvique porterait le nom d'acide chélate-(hydroxy-2-olato-2-propanoate d'hydroxy-aluminium) monohydrigue (IV)



Partie expérimentale.

Nous exécutons les mesures de conductibilité électrique (spécifique), au moyen du pont de *Wheatstone*, branché sur une microcuve. Les électrodes, en platine, sont montées sur un support de verre (cf. thèse, *Kohler*, loc. cit.). Ce dispositif permet la mesure de conductibilité dans n'importe quel récipient. La capacité de la cuve est déterminée avec une solution 0,01 molaire de chlorure de potassium.

L'hydroxyde d'aluminium est préparé par précipitation d'une solution de sulfate à 10 %, au moyen d'ammoniaque à 10 % également, jusqu'à neutralisation. Le produit brut est lavé par centrifugations successives jusqu'à élimination des ions SO₄' et NH₄' (réactions de *Nessler* et du chlorure de baryum¹⁾). Le précipité est purifié, puis dosé²⁾ et dilué enfin à la concentration 0,5 molaire (calculée en (OH)₃Al). La solution, instable, est renouvelée chaque jour.

Nous préparons les diverses solutions de réactifs organiques de la manière suivante: les acides lactique et pyruvique, provenant tous deux de *Siegfried* (le deuxième redistillé: 163—164°), sont dilués avec de l'eau à cinq concentrations différentes échelonnées de 0,1 à 2,0 molaires.

Nous déterminons les conductibilités initiales de toutes ces solutions en ajoutant à celles-ci, au moment de la mesure, un égal volume d'eau. On obtient ainsi la valeur κ_1 pour la conductibilité de l'hydroxyde d'aluminium, et diverses valeurs κ_2 pour les solutions d'acides

¹⁾ Nous avons déterminé la sensibilité de la réaction qui, jusqu'à présent, n'a pas encore été indiquée dans la littérature; elle est de 0,01 γ , au microscope; la limite de dilution est 1 : 10⁶.

²⁾ Par calcination et pesée du résidu sec.

lactique et pyruvique. Le rapport de dilution, dû à l'adjonction d'eau précédant la mesure, correspond à celui que provoque, dans un mélange, l'addition d'un volume de l'un des réactifs à un volume de l'autre. Chaque fois qu'il y a lieu, on soustrait la valeur de la conductibilité de l'eau distillée.

La somme $\kappa_1 + \kappa_2$ représente la conductibilité théorique qu'on observerait si aucune réaction n'avait lieu.

La conductibilité κ_0 du mélange des deux solutions est mesurée en ajoutant à un volume de l'une d'elles (hydroxyde d'aluminium en général) un volume égal de l'autre. On opère, au besoin, la correction de l'eau distillée.

La différence entre la valeur calculée ($\kappa_1 + \kappa_2$) et la valeur trouvée (κ_0) représente la variation de conductibilité $\Delta\kappa$.

Résultats.

I. *Mélanges alumino-lactiques.* La rétrogradation de conductibilité atteint -65% de la valeur théorique pour une concentration $0,1$ molaire de l'acide lactique; l'effet diminue progressivement et se réduit à $-40,5\%$ pour la concentration $2,0$ molaire. L'influence du temps est surtout marquée dans les premiers instants (voir fig. 2; Tabl.).

II. *Mélanges alumino-pyruviques.* Lorsque la concentration de l'acide pyruvique est faible, la conductibilité rétrograde: -77% ($0,1$ mol). Le phénomène est bien moins accentué en solution plus concentrée (2 mol) où il n'atteint que $-7,8\%$. L'augmentation de conductibilité du début est de l'ordre de grandeur de 4% environ (voir fig. 2; Tabl.).

Remarque. Les figures indiquent bien l'effet du temps, de même que le tableau ci-dessous. On y voit également l'effet des concentrations.

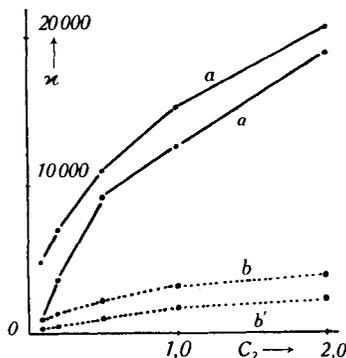


Fig. 1.

a, a' = courbes calculée et expérimentale des mélanges alumino-lactiques.

b, b' = courbes calculée et expérimentale des mélanges alumino-pyruviques.

Conductibilités théorique et expérimentale de mélanges d'hydroxyde d'aluminium et d'acides lactique et pyruvique.

Tableau.
Variation de conductibilité de mélanges d'hydroxyde d'aluminium
et d'acide lactique, ou pyruvique.

| C ₂ | Age | Acide lactique | | | | Acide pyruvique | | | |
|----------------|-----|----------------|-----------------------|----------------|------------|-----------------|-----------------------|----------------|------------|
| | | κ_0 | $\kappa_1 + \kappa_2$ | $\Delta\kappa$ | $\Delta\%$ | κ_0 | $\kappa_1 + \kappa_2$ | $\Delta\kappa$ | $\Delta\%$ |
| 0,1 | 0 | 843 | 1094 | - 251 | - 23 | 5050 | 4850 | + 200 | + 4,1 |
| | 0,5 | 695 | 1094 | - 399 | - 37 | 4250 | 4850 | - 600 | - 12,4 |
| | 1 | 500 | 1094 | - 594 | - 55 | 2940 | 4850 | - 1910 | - 39,0 |
| | 24 | 387 | 1094 | - 717 | - 65 | 1100 | 4850 | - 3750 | - 77,0 |
| 0,2 | 0 | 1195 | 1410 | - 215 | - 15 | 7230 | 7000 | + 230 | + 3,2 |
| | 0,5 | 960 | 1410 | - 450 | - 32 | 6000 | 7000 | - 1000 | - 14,2 |
| | 1 | 730 | 1410 | - 680 | - 48 | 5625 | 7000 | - 1375 | - 19,8 |
| | 24 | 540 | 1410 | - 870 | - 61 | 3600 | 7000 | - 3400 | - 49 |
| 0,5 | 0 | 1995 | 2360 | - 365 | - 15,7 | 11400 | 11000 | + 400 | + 3,6 |
| | 0,5 | 1620 | 2360 | - 740 | - 31,4 | 10200 | 11000 | - 800 | - 7,2 |
| | 1 | 1400 | 2360 | - 960 | - 41 | 10000 | 11000 | - 1000 | - 9,1 |
| | 24 | 1025 | 2360 | - 1415 | - 57 | 9050 | 11000 | - 1950 | - 18 |
| 1,0 | 0 | 2640 | 3120 | - 480 | - 15,5 | 15600 | 15200 | + 400 | + 2,6 |
| | 0,5 | 2300 | 3120 | - 820 | - 26,5 | 14500 | 15200 | - 700 | - 4,6 |
| | 1 | 2160 | 3120 | - 960 | - 31 | 14500 | 15200 | - 700 | - 4,6 |
| | 24 | 1705 | 3120 | - 1415 | - 45,5 | 12600 | 15200 | - 2604 | - 17,8 |
| 2,0 | 0 | 3640 | 3950 | - 910 | - 8,8 | 20600 | 20500 | + 100 | + 0,5 |
| | 0,5 | 2860 | 3950 | - 1090 | - 27,5 | 19500 | 20500 | - 1000 | - 4,9 |
| | 1 | 2580 | 3950 | - 1370 | - 34,5 | 18800 | 20500 | - 1700 | - 8,3 |
| | 24 | 2360 | 3950 | - 1590 | - 40,5 | 18900 | 20500 | - 1600 | - 7,8 |

Légende.

C₂ = Concentration moléculaire des acides organiques.

Age = Age du mélange en heures.

κ_0 , $\kappa_1 + \kappa_2$, $\Delta\kappa$ = Grandeurs telles qu'elles sont définies dans le texte, et exprimées en inverses d'ohms $\times 10^6$.

$\Delta\%$ = Variation de conductibilité en pourcents de la valeur calculée.

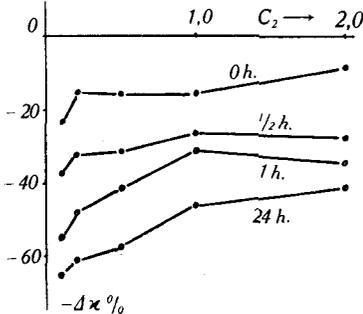


Fig. 2.

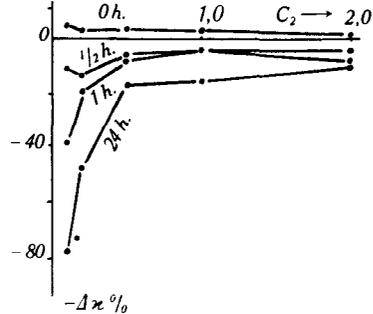


Fig. 3.

Variations de conductibilité (en %) de mélanges d'hydroxyde d'aluminium et d'acides lactique et pyruvique en fonction du temps (âge). Fig. 2: mélanges alumino-lactiques; fig. 3: mélanges alumino-pyruviques. Mesures exécutées à cinq concentrations différentes.

Quand l'équilibre est atteint, les variations de conductibilités décroissent régulièrement lorsque croît la concentration du réactif organique, surtout pour les mélanges alumino-pyruviques.

Les rétrogradations maxima atteignent une valeur considérable dans chaque espèce de mélange. Dans le cas de l'acide lactique, on note une réduction de moitié du pouvoir conducteur à toutes les concentrations.

RÉSUMÉ.

1. Les mélanges d'hydroxyde d'aluminium et d'acides lactique et pyruvique subissent une rétrogradation de conductibilité marquée, qui augmente avec le temps.

2. Cette rétrogradation est plus accentuée aux faibles concentrations en acide organique qu'aux fortes concentrations.

3. Ces phénomènes ne sauraient être attribués à la formation de sels (ni d'oxysels); ils peuvent s'expliquer par la formation de complexes auxquels nous attribuons la structure monocyclique à noyau pentatomique.

4. Contrairement à ce qui se passe pour l'acide borique, les diminutions de la dissociation des corps formés (complexes de plus faible dissociation) ne permettent pas d'envisager une méthode de dosage.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique et de
Microchimie de l'Université.

120. Chemische Konstitution und antiplasmodische Wirkung.

(5. Mitteilung)¹⁾.

Über einige Derivate des 6-Chlor-2-methoxy-9-amino-acridins

von V. Prelog, E. Rajner und P. Stern.

(14. V. 43)

Die erfolgreichen Malariabekämpfungsmittel: die natürlichen China-Alkaloide I und die synthetischen Heilmittel der Plasmochin- und Atebrin-Gruppe (Plasmochin II, Atebrin III) haben zwei konstitutive Merkmale gemeinsam: einen Chinolinkern (bzw. Acridinkern) und eine basische „Seitenkette“.

¹⁾ 1. Mitt. V. Prelog, R. Seiwerth, V. Hahn und E. Cerkovnikov, B. **72**, 1325 (1939); 2. Mitt. V. Prelog, P. Stern, R. Seiwerth und S. Heimbach-Juhász, Naturwissenschaften **28**, 750 (1940); 3. Mitt. E. Cerkovnikov und V. Prelog, B. **74**, 1661 (1941); 4. Mitt. E. Rajner, E. Cerkovnikov und P. Stern, Arch. Pharm. **281**, 78 (1943).