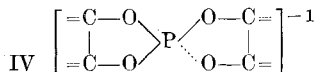
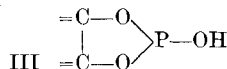




envisagés. Toutefois, on peut noter une très légère augmentation de conductibilité dans les mélanges contenant de l'acétylacétate d'éthyle en faible proportion. Cette diminution de conductibilité s'accroît lorsque la quantité de réactif organique augmente. La grandeur numérique du phénomène permet, comme précédemment, d'écarter la supposition que celui-ci provienne d'effets diélectriques sur les composants du mélange (rapports ac. org./eau = 0,018).

Les complexes formés peuvent répondre à deux types : l'un, monocyclique (III), correspondant au groupe des acides faibles; l'autre,

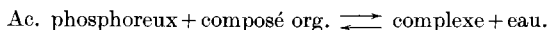


bicyclique (IV), représentant un type d'acides forts<sup>1</sup>). Comme les mélanges, dont nous nous occupons, présentent une rétrogradation de conductibilité, les produits de réaction ne peuvent répondre à la formule des acides forts. Ce sont donc vraisemblablement des complexes monocycliques.

La formation de phosphites simples n'expliquerait pas l'augmentation de rétrogradation que l'on observe lorsque la quantité de composé polyhydroxylé dépasse la limite de saturation du deuxième hydroxyle de l'acide phosphoreux, puisque la dissociation du troisième hydroxyle est négligeable en regard de celle des deux premiers; à plus forte raison, on ne peut admettre la formation de phosphites primaires.

La dissociation de ces complexes monocycliques (du type III), portant sur le troisième hydroxyle lié à l'atome de phosphore, est faible.

Le phénomène, tout en étant marqué, est cependant limité, ce qu'on peut attribuer à la formation réversible des complexes, selon l'équation :



Le temps ne joue aucun rôle appréciable, contrairement à ce que nous avons observé pour l'aluminium.

La régularité avec laquelle le phénomène se reproduit, lorsqu'on passe d'une substance organique à l'autre, est remarquable (l'exception de l'acétylacétate d'éthyle est pratiquement négligeable). L'ordre de grandeur de la rétrogradation de conductibilité est le même pour chacun des réactifs envisagés; faible, lorsque le composé polyhydroxylé est en faible proportion (rapport ac. org./ac. phosph. = 1/5), la rétrogradation s'accroît progressivement pour atteindre une valeur voisine de 30 % aux grandes concentrations (ac. org./ac. phosph. = 4). Les courbes de variation de conductibilité, sans se superposer exactement, ne sont pas très distantes l'une de l'autre, ainsi que le montre le graphique, fig. 1.

<sup>1</sup>) Bibl. dans Helv. **26**, 1168 (1943).

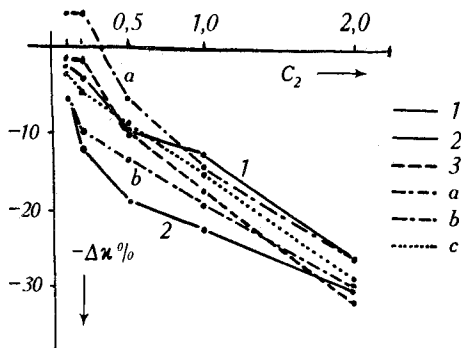


Fig. 1.

Variation de conductibilité de mélanges d'acide phosphoreux et de composés polyhydroxylés, en fonction de la concentration.

- |  |  |
|--|--|
| $C_2$ = conc. des composés polyhydroxylés            | 3 = courbe du glucose                  |
| $-\Delta\kappa\%$ = variation de conductibilité en % | a = courbe de l'acétylacétate d'éthyle |
| 1 = courbe de l'acide lactique                       | b = courbe du pyrocatechol             |
| 2 = courbe de l'acide pyruvique                      | c = courbe du pyrogallol               |

### Partie expérimentale.

Les mesures ont été faites dans les mêmes conditions que celles que nous avons décrites précédemment à propos de l'aluminium.

Les substances étudiées présentent les caractéristiques suivantes :

*Acide phosphoreux*: provenance de « Merck »; contrôlé par acidimétrie et iodométrie; renouvelé fréquemment; solution unique 0,5 molaire.

*Acides lactique et pyruvique*: provenance de « Siegfried », redistillés.

*Glucose* de « Merck », dissous au moment de l'emploi.

*Acétylacétate d'éthyle* de « Siegfried ». Aux fortes concentrations, il reste une partie de substance non dissoute.

*Pyrocatechol et pyrogallol*, provenant de la collection du Laboratoire, recristallisés deux fois dans l'eau. Le pyrogallol fournit des solutions instables.

Nous avons préparé, comme précédemment, une série de solutions de chaque réactif organique, dont les concentrations s'échelonnent entre 0,1 et 2,0 molaires.

Notations (voir tableau page 2029).

- $\kappa_1$  = conductibilité initiale de l'acide phosphoreux.
- $\kappa_2$  = conductibilité initiale du réactif organique.
- $\kappa_1 + \kappa_2$  = conductibilité calculée (ou théorique) du mélange.
- $\kappa_0$  = conductibilité observée (ou expérimentale) du mélange.
- $\Delta\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 - \kappa_0$  = variation de conductibilité.

RÉSULTATS.

I. *Mélanges d'acide phosphoreux et d'acide lactique.*

La rétrogradation de conductibilité varie d'abord presque proportionnellement à la concentration de l'acide lactique, puis un peu moins rapidement, pour atteindre la valeur finale de  $-26,5\%$ .

II. *Mélanges d'acide phosphoreux et d'acide pyruvique.*

La courbe de rétrogradation est concave; elle indique un ralentissement léger du phénomène lorsque la concentration de l'acide pyruvique augmente.

Tableau.

Variation de conductibilité de mélanges d'acide phosphoreux et de substances organiques hydroxylées.

		Acide lactique				Acide pyruvique				
C <sub>2</sub>	Age	$\kappa_0$	$\kappa_1 + \kappa_2$	$\Delta\kappa$	$\Delta\%$	Age	$\kappa_0$	$\kappa_1 + \kappa_2$	$\Delta\kappa$	$\Delta\%$
0,1	1 h	41 800	42 590	- 790	- 1,8	1 h	43 500	46 250	- 2 750	- 6,0
0,2		41 650	42 910	- 1 260	- 3,2		42 500	48 400	- 5 900	- 12,2
0,5		39 400	43 860	- 4 460	- 10,1		42 500	52 400	- 9 900	- 18,9
1,0		38 350	44 620	- 6 270	- 13,0		43 800	56 600	- 12 800	- 22,6
2,0		33 500	45 450	- 11 950	- 26,5		44 300	61 900	- 17 600	- 28,5
Glucose						Acétylacétate d'éthyle				
0,1	5'	40 500	40 900	- 400	- 1,0	1 h	42 500	40 900	- 1 600	- 3,9
0,2		40 500	40 900	- 400	- 1,0		42 000	40 920	- 1 620	- 3,9
0,5		36 700	40 900	- 4 200	- 10,3		38 500	40 920	- 2 420	- 5,9
1,0		33 600	40 920	- 7 320	- 17,8		35 000	40 930	- 5 930	- 14,5
2,0		27 700	40 920	- 13 220	- 32,3		30 400	40 950	- 10 550	- 26,7
Pyrocatéchol						Pyrogallol				
0,1	30''	38 900	41 300	- 2 400	- 5,8	30''	40 150	41 000	- 850	- 2,1
0,2		37 000	41 300	- 4 300	- 10,2		39 000	41 000	- 2 000	- 4,9
0,5		35 700	41 300	- 5 600	- 13,6		37 250	41 020	- 3 770	- 9,3
1,0		33 400	41 320	- 7 920	- 19,1		34 800	41 020	- 6 220	- 15,1
2,0		28 350	41 330	- 12 980	- 31,4		29 150	41 030	- 11 880	- 29,0

Légende:

C<sub>2</sub> = Concentration moléculaire des réactifs organiques.

Age = Age du mélange en heures, minutes ou secondes.

$\kappa_0, \kappa_1 + \kappa_2, \Delta\kappa$  = 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.

### III. *Mélanges d'acide phosphoreux et de glucose.*

Lorsque la concentration du glucose est faible, la rétrogradation est négligeable; celle-ci augmente rapidement dès que les composants sont en proportions équimoléculaires et finit par atteindre  $-32\%$ .

### IV. *Mélanges d'acide phosphoreux et d'acétylacétate d'éthyle.*

Dans ces mélanges, la conductibilité augmente légèrement au début ( $3,9\%$ ), puis diminue régulièrement à partir de la concentration  $0,2$  molaire de l'acétylacétate d'éthyle. Rétrogradation maximum =  $-26,7\%$ .

### V. *Mélanges d'acide phosphoreux et de pyrocatechol.*

La courbe présente une régularité remarquable pour les concentrations étudiées des constituants. Elle finit par exprimer une rétrogradation de  $-31,4\%$ .

### VI. *Mélanges d'acide phosphoreux et de pyrogallol.*

La rétrogradation de conductibilité provoquée par le pyrogallol est assez régulière et presque proportionnelle à la concentration de celui-ci, sauf au début (conc. pyrogallol =  $0,1$  molaire) où le phénomène augmente plus rapidement.

#### RÉSUMÉ.

1° Les mélanges d'acide phosphoreux et de substances polyhydroxylées présentent une rétrogradation nette de conductibilité.

2° Celle-ci est analogue pour les mélanges de divers composés organiques.

3° Elle augmente avec la concentration de la substance organique; elle atteint un maximum voisin de  $30\%$ .

#### *Rectification.*

Dans notre première communication du 13 V 43, parue à la page 1166 du tome 26 des *Helv. chim. acta*, il est bon de rectifier ce qui suit:

Page 1168, ligne 15: lire « rapport ac. organique/eau » au lieu de « rapport eau/acide organique ».

Page 1170, Fig. 1: interchanger « a, a' » avec « b, b' ».

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

---