

l'emploi des solutions de titrage dont le choix de concentration est subordonné aux teneurs en fer à déterminer.

Le mode opératoire décrit a adopté la pratique préconisée par WALLGREN, à savoir l'emploi de solutions de thiosulfate de forces différentes avec une seule modification que les concentrations utilisées sont beaucoup plus fortes (N/75 et N/150).

Dans ces conditions les limites d'utilisation de chaque solution sont fonction de leur sensibilité. En effet, une goutte de 1/200 cm³ en excès ou par défaut d'une solution N/75 équivalant à 0,004 mg de Fe est susceptible d'engendrer une erreur relative assez sensible de 7 % environ sur une prise de 0,06 mg de Fe. En conséquence, cette solution ne convient que pour les dosages des quantités de fer supérieures à 0,1 mg, tandis que celle de N/150 convient aux concentrations plus faibles, d'ailleurs sans dépasser la limite inférieure de 0,04 mg. L'emploi des solutions plus diluées ne présente que peu d'avantages. D'une façon générale il est préférable plutôt d'augmenter la précision de la mesure des volumes. Théoriquement l'erreur relative minima éventuelle du dosage iodométrique en question varierait entre ± 5 et ± 2 % pour les teneurs de 0,04 mg à 0,1 mg de Fe et entre ± 4 et $\pm 0,4$ % pour les quantités comprises entre 0,1 mg et 1 mg.

En réalité ces erreurs peuvent être plus élevées à cause des imperfections inévitables des manipulations et des conditions du virage.

L'expérience confirme ces précisions, sauf en ce qui concerne les teneurs de Fe supérieures à 0,6 mg pour lesquelles une erreur relative constante par défaut d'environ 3 % a été observée. Ce fait s'expliquerait par une légère insuffisance d'acidité du milieu réactionnel. D'ailleurs il ne présente pas une grande importance puisque l'erreur relative moyenne reste en valeur absolue sans changement.

Pratiquement cela veut dire qu'en général la technique proposée n'est pas entachée outre mesure d'erreurs dues aux manipulations précédant le dosage et que d'autre part la réaction de réduction est quantitative.

Ces constatations se vérifient facilement d'une autre manière, à savoir par la proportionnalité suffisante constatée entre les quantités de fer mises en œuvre et les volumes correspondants utilisés de solution de thiosulfate.

Le tableau VIII rassemble ces observations en mettant en relief les valeurs des erreurs relatives individuelles et moyennes de quelques résultats du dosage.

Les volumes de thiosulfate N/150 ou N/75 consommés pendant les titrages sont exprimés en volumes de solution centinormale.

CONCLUSIONS.

Il ressort des chiffres produits que le microdosage du fer proposé suivant la méthode iodométrique de MOHR-BRAUN est suffisamment exact. En effet, il permet de doser le fer à partir de 0,04 mg de Fe, chiffre considéré comme la limite inférieure d'appréciation quantitative de la méthode, avec l'erreur relative moyenne de 3 % à 5 %.

Ces teneurs étant contenues dans un volume de 20 cm³, le dosage s'applique aux liquides renfermant de 2 à 50 mg de Fe par litre.

TABLEAU VIII.

Fe mis en œuvre en mg.	Données numériques concernant les essais individuels			Valeurs moyennes obtenues		
	Thio-sulfate N/100 cm ³	Fe trouvé en mg.	Erreur relative %	Thio-sulfate N/100 cm ³	Fe trouvé en mg.	Erreur relative %
0,0408	0,075	0,0418	+ 2,4	0,073	0,0410	+ 0,5
—	0,072	0,0402	- 1,5	—	—	—
—	0,078	0,0438	+ 7,3	0,076	0,0428	+ 4,8
—	0,075	0,0418	+ 2,4	—	—	—
0,051	0,089	0,0497	- 2,5	0,087	0,0484	- 4,9
—	0,0845	0,0472	- 7,4	—	—	—
—	0,089	0,0497	- 2,5	0,086	0,0483	- 5,2
—	0,084	0,0469	- 8,0	—	—	—
0,0512	0,0925	0,0516	+ 0,8	0,0925	0,0516	+ 0,8
—	0,0925	0,0516	+ 0,8	—	—	—
0,0612	0,102	0,0572	- 6,5	0,104	0,0582	- 4,9
—	0,106	0,0592	- 3,3	—	—	—
0,0614	0,116	0,0648	+ 5,5	0,114	0,0639	+ 4,1
—	0,113	0,0631	+ 2,8	—	—	—
0,0816	0,15	0,0834	+ 2,2	0,15	0,0834	+ 2,2
—	0,15	0,0834	+ 2,2	—	—	—
—	0,143	0,0798	- 2,2	0,145	0,0809	- 0,8
—	0,147	0,0821	+ 0,6	—	—	—
0,102	0,184	0,1027	+ 0,5	0,177	0,0991	- 2,9
—	0,171	0,0955	- 6,3	—	—	—
0,204	0,37	0,207	+ 1,4	0,37	0,207	+ 1,4
—	0,37	0,207	+ 1,4	—	—	—
0,306	0,54	0,301	- 1,5	0,54	0,301	- 1,6
—	0,54	0,301	- 1,6	—	—	—
0,510	0,88	0,491	- 3,7	0,89	0,497	- 2,5
—	0,90	0,503	- 1,4	—	—	—
0,918	1,6	0,893	- 2,7	1,6	0,892	- 2,80
—	1,595	0,891	- 2,9	—	—	—

Sa grande simplicité, sa rapidité suffisante ainsi que l'emploi restreint des réactifs et du matériel lui confèrent un avantage indiscutable sur d'autres méthodes.

Les manipulations sont effectuées dans le même récipient avec l'utilisation de filtres à plaque en verre fritté, évitant ainsi une perte ou toute addition occasionnelle du fer. En outre la technique proposée permet d'obtenir de bons résultats même si on ne possède pas des récipients bouchés à l'émeri.

Le présent travail qui a été exécuté avec une mise en œuvre de moyens modestes, n'est pas nécessairement complet puisqu'il s'adresse aux solutions ferriques simples.

Très prochainement je préciserai l'application du microdosage proposé aux milieux complexes tels que les produits de fermentation contenant des éléments gênant le dosage iodométrique du fer.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) KUGELMASS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1922, 4, 577.
- (2) MARGUERITE, *Ann. Chim. Phys.*, 1846, 18, 244.
- (3) FONTÉS et THIVOLLE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1923, 33, 835; 1924, 35, 611; *Bull. Soc. Biol.*, 1923, 5, 325 et 782.
- (4) KNECHT et HIBBERT, *New Reduction Methods in volumetric analysis*, London, 1925.
- (5) HENRIQUES et M^{me} ROCHE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, 9, 527.
- (6) KOLTHOFF et FURMAN, *Volumetric Analyses*, 1929, 2, 422, New-York, John Wiley et Sons.
- (7) CH. MOHR, *Liebig's Ann.*, 1858, 105, 53.
- (8) F. MOHR, *Ann. Chem. Pharm.*, 1860, 113, 257.
- (9) BRAUN, *J. prakt. chem.*, 1860, 81, 423.

- (10) F. MOHR, *Z. anal. Chem.*, 1863, 2, 243.
- (11) BRAUN, *Z. anal. Chem.*, 1864, 3, 452.
- (12) SEUBERT et ROHRER, d'après traité de Mendeleeff *Bases de la Chimie*, éd. Russe, 1903, p. 704; *Z. anorg. Chem.*, 1894, 5, 311-339.
- (13) HOLLARD, *C. R. du IV^e Congrès de Chimie Appliquée*, t. 3, 215. — NAMIAS et CARCANO, *Monit. Scient.*, 1904, 254.
- (14) JOSEPH, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1910, 29, 187. — K. BOTTGER et W. BOTTGER, *Z. anal. Chem.*, 1927, p. 214. — GREY, *J. Chem. Soc.*, 1929, 35, 39.
- (15) PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, 1933, 1, 710.
- (16) KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, 1921, 58, 1510.
- (17) SWIFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 31, n° 9, 2682.
- (18) FREZENIUS, *Traité d'Analyse: Chim. Quant.*, Paris, 1891, p. 245.
- (19) TREADWELL, *Manuel de Ch. An.*, 1925, 2, 628-629.
- (20) CARTER et CLEWS, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 1880. — POPOFF et KUNZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 382.
- (21) HAHN et CLOS, *Z. anal. Chem.*, 1929, 79, n° 1, 26.
- (22) FILOSSOVOV et MELNIK, *J. Prikl. Khim.*, 1932, 5, n° 2, 219.
- (23) CHARLOT et BÉZIER, *Méthodes mod. d'an. quant. min.*, 1945, p. 315.
- (24) A. NEUMANN, *Z. Physiol. Chem.*, 1902, 37, 115.
- (25) LINTZEL, *Z. Biol.*, 1925, 83, 289.

N° 128. — Équilibres électrolytiques entre ions, molécules simples et molécules condensées. — II. Le point « isohydrique ». Conséquences et applications (*); par M. Georges CARPÉNI.

(Laboratoire d'Electrochimie de l'Institut de Chimie. Faculté des Sciences de Paris.)

(Manuscrit reçu le 21.2.1948.)

L'existence d'un équilibre thermodynamique entre deux acides de constitutions intimement interdépendantes (par exemple deux formes différemment condensées d'une même molécule chimique) implique l'apparition d'un point « isohydrique », effet électrochimique récemment signalé par l'auteur (8).

La conséquence la plus générale qui en résulte, pour l'instant, conduit à une interprétation remarquablement simplifiée des réactions ayant pour siège les solutions aqueuses de certains oxydes (métallo-)métalloïdiques, réactions habituellement envisagées comme étant fort complexes. Généralisations possibles et probables.

Aspects qualitatif et quantitatif du point isohydrique. Applications: a) identification d'acides condensés (indice de condensation 5 dans Ce₂O₃.H₂); b) Détermination des constantes de dissociation (acides mono- et penta-germaniques).

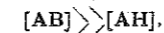
Remarques sur certaines causes d'erreurs dans l'interprétation: 1° des mesures conductimétriques; 2° des résultats cryoscopiques (déterminations courantes de poids moléculaires).

INTRODUCTION.

Dans une étude précédente (5) portant sur les lois expérimentales de variation du pH avec la dilution, la discussion sur les équilibres entre ions, molécules simples et molécules condensées avait déjà été amorcée. A la suite des courbes $pH = f([AH], [BOH])$ alors obtenues avec divers acides à des concentrations [AH] variables et neutralisés par une base forte BOH à force ionique constante et élevée (**), une classification empirique avait été établie. En tenant

(*) Pour la première partie, voir (8).

(**) Présence de sels neutres AB de concentrations



En opérant à force ionique constante, dans ces conditions, les coefficients d'activité des molécules et des ions présents sont maintenus constants. L'étude des équilibres est ainsi facilitée, car l'évolution du système est pure de toute interaction, avec le solvant, variable avec la dilution: le « milieu » reste toujours identique à lui-même. En fait, le point isohydrique apparaît le plus nettement lorsque les conditions précédentes sont remplies (cf. (7), fig. 1 et 2).

SOC. CHIM. 5^e SÉRIE, T. 15, 1948. — Mémoires.

compte de la forme des réseaux de courbes de neutralisation, trois cas avaient été distingués, suivant que, par dilutions successives, les courbes:

- 1° Ne changeaient (pratiquement) pas;
- 2° Se déplaçaient parallèlement à elles-mêmes;
- 3° S'entrecoupaient en fuseaux.

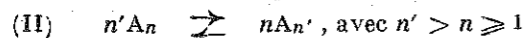
Complétant les indications du mémoire cité, les nouvelles données, que je viens de signaler dans une note récente (8), tendent à simplifier encore davantage les résultats précédents, en ramenant à deux le nombre de catégories de la classification. On aurait ainsi:

1° Des acides (plus ou moins) faibles, mono- ou polybasiques, à molécules monomères: les courbes, en S couchés, caractéristiques, avec leurs parties médianes tamponnées, résultent des équilibres électrolytiques d'association \rightleftharpoons dissociation, $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, dont les constantes de dissociation thermodynamiques sont, dans les notations habituelles, en activités:

$$K_D = (A^-)(H^+)/(AH)$$

2° Des acides (plus ou moins) faibles, dont les équilibres électrolytiques précédents, normaux, d'association \rightleftharpoons dissociation, se compliquent par l'adjonction d'équilibres supplémentaires de condensation \rightleftharpoons dégradation $n'A_n \rightleftharpoons nA_n'$, avec la constante de condensation $K_c = (A_n)'^n / (A_n)^n$, $(n' > n \geq 1)$. Dans ce cas le système exige, pour être complètement caractérisé, deux constantes thermodynamiques, intimement liées d'ailleurs: K_D et K_c (*).

Il y a lieu de remarquer que certains indices expérimentaux nous incitent à généraliser ce qui précède et nous conduisent à l'extrapolation suivante: En solution aqueuse, tous les acides sont susceptibles de donner lieu, dans un domaine de concentration convenable et plus ou moins accessible expérimentalement (**), aux deux sortes d'équilibres:



Si, dans certains cas, les solutions habituelles ne contiennent que des molécules monomères obéissant aux seules relations du type (I), dans d'autres, l'édifice moléculaire est énergétiquement assez souple pour être capable de conduire, même en solutions diluées, aux équilibres du type (II).

A) Le point "isohydrique". — Conséquences.

La présence d'un point de concours I, dans les réseaux de courbes $pH = f([AH], [BOH])$ m'a conduit à considérer ce point comme caractéristique d'un équilibre relevant précisément des deux relations (I) et (II) (***). Pour des raisons d'analogie avec le point isobestique (spectrochimique), j'ai appelé I: point isohydrique (électrochimique) (8). Bien que le point isohydrique apparaisse ainsi comme un effet particulier, dans certaines conditions, il est nécessaire de remarquer que sa présence est absolument générale. Dans les équilibres (I) du type limite (quasiment irréversible) des acides forts $AH \rightarrow A^- + H^+$, le point isohydrique se confond avec le point d'équivalence, auquel correspond la formation d'un sel stœchiométriquement défini. Dans le cas des équilibres (II), si le point isohydrique n'est plus forcément confondu avec un éventuel point d'équivalence, il l'implique et l'annonce cependant et ceci, comme nous le verrons, est particulièrement important. Un raisonnement simple et intuitif montre que la présence d'un point de concours I, dans le diagramme représentatif des courbes de neutralisation $pH = f([AH], [BOH])$, résulte d'un équilibre combiné du type (I) + (II), limité cependant à deux constituants A_n et A_n' ($n \geq 1$) et à deux seulement. Les constantes d'équilibre K_D et K_c étant intimement liées, — elles contiennent en

(*) Dans la classification primitivement donnée, la catégorie 2° est apparue distincte, du fait que les titrages n'ont pas été effectués sur des solutions d'oxydes purs, mais sur des acides déjà partiellement neutralisés (sel bichromate au lieu d'acide chromique pur; sel hexavanadique, etc.).

(**) Ceci ne saurait constituer une objection scientifique valable.

(***) Deuxième catégorie de notre classification, ou, en admettant l'extrapolation indiquée, cas général.

effet des termes communs (*), — l'interaction entre les composés A_n et A_n' doit être particulièrement forte. Tout comme dans le domaine spectral (**), il est hautement probable qu'une telle interaction ne puisse conduire à une convergence isohydrique que dans le cas où le nombre de participants est limité à deux, c'est-à-dire aussi réduit que possible. Dans l'application que nous examinerons plus loin sur l'exemple des acides germaniques, nous verrons comment la présence déjà d'un troisième constituant s'exclut pratiquement.

Mais la réciproque est également vraie et si la présence de I indique un équilibre à deux constituants, l'existence d'un tel équilibre implique, comme une relation de cause à effet, l'apparition d'une convergence isohydrique. En signalant cet effet, — pour la première fois, semble-t-il (8), — j'avais en même temps indiqué, que les conséquences qu'on en peut tirer doivent être, probablement, encore plus importantes que celles résultant de son « pendant » spectrochimique, le point isobestique.

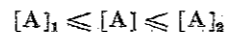
En effet (***), on admet actuellement dans les solutions aqueuses des acides germaniques et surtout boriques, d'une part, — des acides molybdiques, de l'autre, — des équilibres complexes, impliquant des condensations successives, d'ailleurs insuffisamment précisées. C'est ainsi que:

1° Pour les acides germaniques, on suppose: soit des équilibres simples à molécules monomères, soit des complexes à molécules isopolygermaniques et des systèmes quasi-colloïdaux « GeO_2 -eau » (7);

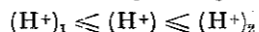
2° Pour les acides (isopoly)boriques, on admet, au moins, trois sortes de molécules à 1, 2 et 5 atomes de bore (5);

3° Pour les solutions molybdiques, on y envisage des acides isopolymolybdiques à 2 ou (et) surtout à 4 atomes Mo, suivis, à pH croissants, d'abord de condensations nouvelles en Mo_2 ou Mo_3 , puis de dégradations en molybdates monomères (6).

Du seul fait de la présence d'un point de concours I isohydrique, observé dans ces trois solutions (5), (6), (7), nous devons conclure qu'il n'y a pas d'équilibres complexes, mais un équilibre unique entre deux seuls constituants. Ceci constitue une notable simplification et d'autant plus importante, à notre avis, qu'elle doit être très probablement générale. Les équilibres électrolytiques en solution aqueuse (****) ne sont pas susceptibles de grande complexité. Il faut admettre que l'évolution d'une même molécule chimique fondamentale A ne peut s'opérer, — dans un domaine de concentrations



et pour une zone d'activités protoniques



définis, — que par paliers successifs, non simultanés.

(*) Les molécules A_n et A_n' sont toutes deux obligatoirement acides (bien que de « forces » différentes) et relèvent donc de deux équilibres (I), fonction tous deux du pH.

(**) Cf. (8) et aussi (10), p. 153-154.

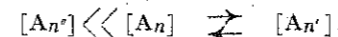
(***) Je ne cite que les cas examinés, jusqu'à présent, uniquement par moi-même. Ces études, envisagées du point de vue qui vient d'être exposé, sont d'ailleurs, à ma connaissance, les seules existantes de cette nature. Nous espérons revenir, prochainement, sur chaque cas en particulier (B, Mo).

(****) L'extrapolation à d'autres solvants paraît plausible.

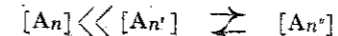
En dehors des équilibres (I) de dissociation \rightleftharpoons association, les équilibres (II) de condensation \rightleftharpoons dégradation peuvent être multiples, mais ils ne peuvent, dans les limites indiquées, que se suivre, par exemple de la façon suivante:

$n'A_n \rightleftharpoons nA_n'$, $n''A_n' \rightleftharpoons n''A_n''$ avec $n < n' < n''$, à l'exclusion de $n'A_n \rightleftharpoons nA_n''$ (*). Naturellement, cette exclusion n'est pas absolument rigoureuse et nous ne voulons qu'exprimer simplement le fait que:

1° Dans le premier domaine, défini par $[A]_n \rightleftharpoons n'$ et $(H^+)_n \rightleftharpoons n'$, A_n coexiste en équilibre avec A_n' , $[A_n'']$ étant négligeable:



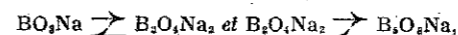
2° Par contre, dans la deuxième zone définie par $[A]_{n'} \rightleftharpoons n''$ et $(H^+)_{n'} \rightleftharpoons n''$, c'est $[A_n]$ qui est négligeable:



Il est intéressant de noter que les équilibres de ce genre, par paliers successifs, semblent avoir été également mis en évidence dans le domaine spectral (cf. (12)). Il y a donc, normalement, étroite corrélation entre les phénomènes électrochimiques et spectraux. Pour le moment, nous ne voulons pas insister davantage sur ces questions (**).

Même si l'existence du point isohydrique ne nous conduisait qu'à la simplification signalée de nos con-

(*) Exemple, donné à titre indicatif, ne correspondant pas, pour les acides boriques, forcément à la réalité:



à l'exclusion de $BO_2Na \rightleftharpoons B_5O_5Na_5$.

ceptions actuelles sur l'état de certaines solutions électrolytiques, son apport ne serait nullement négligeable. Il suffit de lire quelques remarques et conclusions de EMELÉUS et ANDERSON (13), par exemple dans le chapitre sur les molybdates, pour se convaincre de la confusion qui règne dans ce domaine. Ces auteurs souhaitent justement que des recherches nouvelles viennent combler les lacunes et mettent un peu d'ordre dans les divers résultats.

Mais il existe en dehors de cet aspect purement qualitatif, un côté quantitatif de l'effet isohydrique. Il doit fournir conjointement à l'indication même d'un équilibre simple, des renseignements précieux sur la grandeur des coefficients de la relation de condensation \rightleftharpoons dégradation. Pour nous en rendre compte, examinons, tout de suite, son utilisation au cas particulier des solutions germaniques.

B) Application du point isohydrique à la détermination du degré de condensation (identification de molécules condensées).

Dans un travail récent, fait en collaboration avec TCHAKIRIAN (7), nous avons étudié le comportement électrochimique des acides germaniques présents dans les solutions aqueuses de l'oxyde GeO_2 . La figure 1 reproduit les courbes, déjà publiées,

$$pH = f([AH], [BOH]),$$

(**) Remarquons que l'existence à l'état solide de certains composés bien caractérisés cristallographiquement, par exemple à l'aide des diffractions de rayons X ou électroniques, ne s'oppose nullement aux conceptions qui viennent d'être exposées. Il n'est certainement pas du tout légitime d'admettre en solution, l'existence de tous les composés solides d'un système donné, binaire ou ternaire, tel que MoO_3-Na_2O -eau, par exemple.

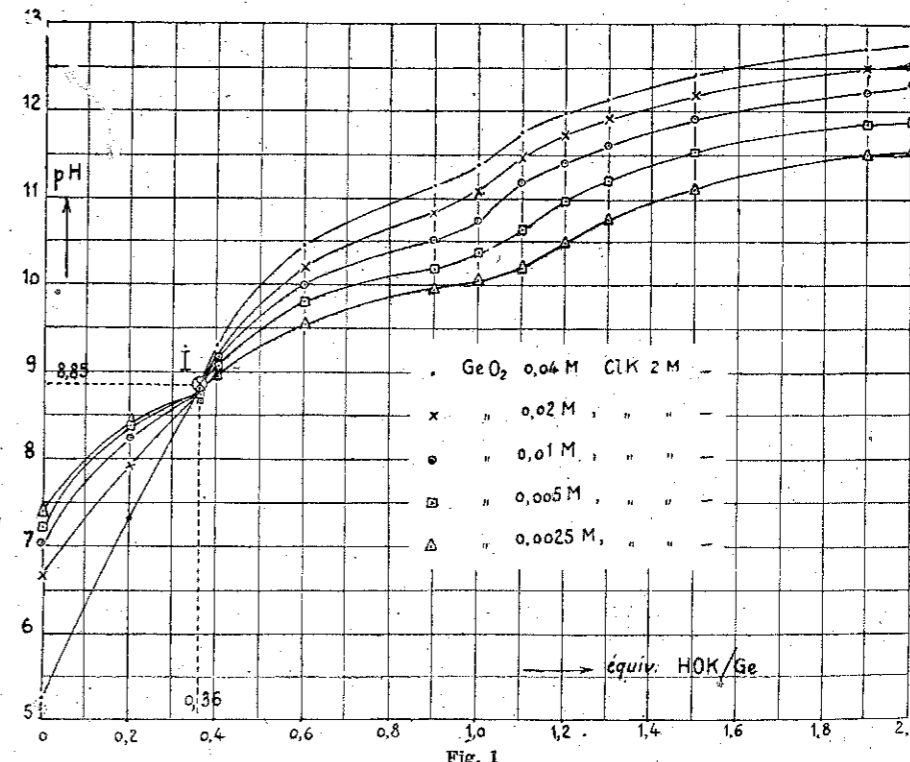


Fig. 1

obtenues en présence de sels neutres concentrés et à force ionique constante (fig. 2 (7)) (*). L'examen du graphique indique : 1° qualitativement, la présence d'un point de concours isohydrique I; 2° quantitativement, les coordonnées de I: abscisse 0,36 équiv. KOH/Ge; ordonnée pH 8,85.

D'après ce qui précède, l'existence d'un effet isohydrique (**) nous enseigne, qualitativement, que les solutions sont le siège d'un équilibre thermodynamique entre deux composés différemment condensés $n'Ge_n \rightleftharpoons nGe_{n'}$. Il s'agit maintenant de montrer que les coordonnées de I permettent de préciser les indices n et n' .

Dans l'hypothèse, raisonnablement acceptable, d'un équilibre du type (II) entre deux acides germaniques de forces différentes, mais assez faibles et de même basicité, on devrait avoir, pour chacun d'eux, séparément, une courbe classique en S. Soient (a) et (b) ces courbes de neutralisation hypothétiques pour les acides séparés $Ge_{n'}$ et Ge_n (fig. 2). Comme les degrés

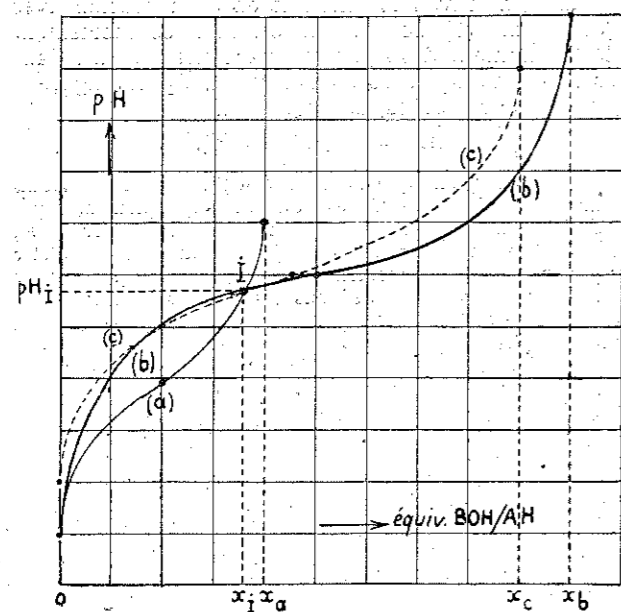


Fig. 2

de condensation n' et n sont différents ($n' > n$), les abscisses x_a et x_b des points d'équivalences respectifs sont forcément distinctes. Les courbes se coupent en un point I d'abscisse x_1 , légèrement plus petite que x_a . S'il est visible que ce schéma s'adapte parfaitement à notre exemple, il n'en est pas moins clair que

(*) Ces courbes sont, par rapport à celles obtenues réellement à l'électrode de verre, légèrement décalées, — d'environ 0,1 pH, — vers les pH élevés. Cette correction, due à la concentration notable en sel neutre, a été faite à la suite d'étalonnages comparés avec l'électrode à hydrogène.

(**) Le réseau des courbes montre qu'il ne s'agit pas du cas général, où le point isohydrique se confond avec le point d'équivalence de la simple neutralisation (v. précédemment), mais bien d'un équilibre rentrant dans la deuxième catégorie de la classification.

si nous voulions admettre la participation, à notre équilibre hypothétique présent, d'un troisième acide, il est infiniment peu probable que sa courbe de neutralisation (c) passe par hasard aussi par le point I (*). Notre hypothèse fondamentale sera, de plus, justifiée par l'ensemble de ses conséquences, qui devront être strictement cohérentes.

Dans l'hypothèse, adoptée, d'une même basicité des acides A_n et $A_{n'}$, le rapport x_b/x_a est égal à n'/n ; avec les données expérimentales $x_b = 2$ et $0,36 = x_1/x_a = 0,4$, on trouve $n'/n = 5$. Faisant abstraction, pour simplifier, de la première inflexion, à tangente verticale, observée expérimentalement (fig. 1) à l'abscisse 1 équiv. KOH/Ge, nous ne considérerons que l'état moléculaire correspondant à l'abscisse x_b , c'est-à-dire en milieu franchement alcalin. Or, en ces milieux, les molécules germaniques, tout comme les molybdates, borates, etc., sont indubitablement monomères. Dans ces conditions, n étant égal à 1, le degré de condensation qui en résulte est $n' = 5$. Le point isohydrique nous fournit ainsi quantitativement le moyen d'identifier un acide isopolygermanique pentacondensé $Ge_5O_{11}H_2$. Il est utile d'indiquer que le précipité blanc observé au cours du titrage précisément au voisinage de la région I, a la composition, déterminée par analyse, $Ge_5O_{11}K_2$ et correspond ainsi au sel d'abscisse x_a , conformément à notre hypothèse. En parfait accord avec tout l'ensemble, le pH du sel pur, mis en suspension dans l'eau (**), est de ($pH_{x_a} =$) 9,2, de peu supérieur à ($pH_I =$) 8,85.

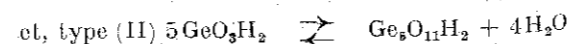
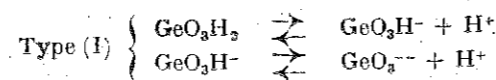
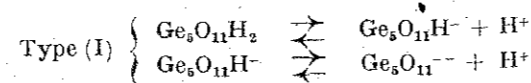
Considérons maintenant, à son tour, la première inflexion d'abscisse 1 équiv. KOH/Ge (***). La question se pose de savoir si l'acide $Ge_5O_{11}H_2$, qui vient d'être identifié, au lieu de se trouver en équilibre avec l'acide monomère bibasique GeO_3H_2 (****), serait

(*) La construction graphique précédente avec une courbe (c) passant par I, n'est d'ailleurs nullement commode à tracer et il est, de plus, évident que même comme cela, les conditions exigées ne sont pas remplies parce que : 1° les courbes (b) et (c) sont pratiquement confondues dans une large zone; 2° les pK des acides (b) et (c) sont identiques, ce qui ne saurait être.

(**) Le sel $Ge_5O_{11}K_2$ se dissout lentement, mais est finalement assez soluble (21).

(***) On remarque, sur les courbes de la figure 1, un léger décalage des points d'inflexion par rapport à $x = 1$, ce décalage étant d'autant plus important que la dilution est plus forte. Cet effet est principalement dû à la présence des sels neutres, comme nous l'avons déjà précédemment constaté aussi pour les molybdates. Cette question fera, ailleurs, l'objet d'une discussion ultérieure.

(****) Les équilibres seraient dans ce cas :



intermédiairement dégradé d'abord en $Ge_3O_7H_2$ (*), acide dont l'existence avait également été envisagée dans la littérature et qui, effectivement, donne des sels définis à l'état solide (15), (17). Un examen attentif du réseau de courbes de la figure 1 permet de répondre négativement à cette dernière hypothèse. Les deux principales raisons sont les suivantes :

1° Par dilutions successives, les équilibres du type (II) (voir notes (****) et (*) précédentes) sont naturellement déplacés vers les formes peu ou pas condensées. Comme la position du point isohydrique reste stable même aux grandes dilutions (cf. (7), fig. 1), il n'y a pas lieu d'envisager d'autre dégradation que $Ge_5 \rightarrow Ge_1$.

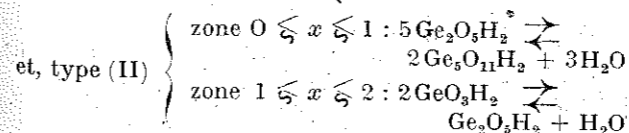
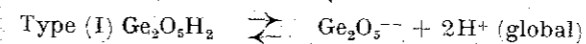
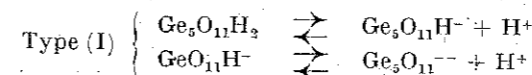
2° Dans l'hypothèse de la dégradation intermédiaire $Ge_5 \rightarrow Ge_3$, il devrait y avoir, par alcalinisation croissante, à partir (sensiblement) de $x = 1$, une nouvelle dégradation $Ge_3 \rightarrow Ge_1$ qui se traduirait, dans ce cas particulier (**), par des courbes parallèlement décalées vers les faibles pH, à pente $\Delta pH/\Delta \log V$ constante, mais différente de l'unité. Or ceci n'est pas le cas : les pentes $\Delta pH/\Delta \log V$ sont, à partir de x_1 et jusqu'à $x = 2$, bien approximativement constantes pour chaque abscisse, mais les valeurs successives avec x sont variables et, de plus, entre $1 \leq x \leq 2$, égales à l'unité (***).

Nous sommes donc obligés de conclure à la présence d'un équilibre de condensation \rightleftharpoons dégradation unique ($Ge_5 \rightleftharpoons Ge_1$) entre les acides, tous deux bibasiques, $Ge_5O_{11}H_2$ et GeO_3H_2 .

C) Application du point isohydrique au calcul des constantes de dissociation. Acides monogermaniques et penta-germaniques.

Une deuxième conséquence quantitative de l'effet isohydrique réside dans le calcul des constantes de dissociation des acides précédemment identifiés. Ce calcul est en effet possible grâce au fait que le point isohydrique est commun aux courbes théoriques des deux acides $Ge_5O_{11}H_2$ et GeO_3H_2 supposés séparés.

(*) Dans cette hypothèse, les équilibres seraient :



(**) Dégradation d'un sel (cf. surtout (5), moitié inférieure de la page 162).

(***) Cela revient donc à la variation ΔpH , normale par dilution, de l'électrolyte fort : potasse, libérée par hydrolyse. Un calcul, d'après la formule de Byé (cf. (5), p. 151, 156-157), est pour $0 \leq x \leq 1$ inopérant, puisque les pentes successives sont variables; pour $1 \leq x \leq 2$ le calcul ($Ge_3 \rightarrow Ge_1$) donnerait une pente constante $\Delta pH/\Delta \log V = -0,5$, ce qui n'est pas le cas : cette conclusion confirme la nôtre.

I) Acides penta-germaniques. — Considérons tout d'abord, pour simplifier, la dissociation globale $Ge_5O_{11}H_2 \rightleftharpoons Ge_5O_{11}^{2-} + 2H^+$, avec la constante d'équilibre

$$k_{Ge_5} = \sqrt{k^1_{Ge_5} \cdot k^2_{Ge_5}}$$

moyenne géométrique des deux constantes partielles

$$k^1_{Ge_5} = \frac{[Ge_5O_{11}H^-] (H^+)}{[Ge_5O_{11}H_2]} \quad \text{et} \quad k^2_{Ge_5} = \frac{[Ge_5O_{11}^{2-}] (H^+)}{[Ge_5O_{11}H^-]}$$

Pour des raisons stériques, — sur lesquelles nous reviendrons ailleurs (9), — les deux constantes $k^1_{Ge_5}$ et $k^2_{Ge_5}$ ne doivent pas être très différentes. Le calcul précédent, théoriquement raisonnable, est d'ailleurs justifié par l'expérience. En effet, la courbe relative à la solution la plus concentrée (v. fig. 1), — c'est-à-dire celle qui est censée d'être la plus proche de la courbe théorique de l'acide supposé pur, — se présente, au départ et jusqu'au point isohydrique, sous la forme d'une droite, sans aucune indication d'inflexion intermédiaire : les deux constantes sont donc suffisamment voisines (*).

En toute rigueur

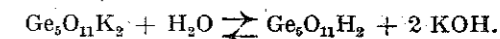
$$k_{Ge_5} = \sqrt{\frac{[Ge_5O_{11}^{2-}] (H^+)^2}{[Ge_5O_{11}H_2]}} = \sqrt{\frac{[Ge_5O_{11}^{2-}] (H^+)^2}{[Ge_5O_{11}H_2]}} \sqrt{\frac{f_{-}}{f_0}}$$

avec f_{-} et f_0 : coefficients d'activité respectifs de l'ion bivalent $Ge_5O_{11}^{2-}$ et de la molécule $Ge_5O_{11}H_2$. Si on néglige f_{-} et f_0 en les prenant égaux à l'unité, k_{Ge_5} ne sera pas la constante thermodynamique (**). La signification des constantes calculées reste cependant entière, en précisant qu'elles sont valables dans un milieu KCl 2M. En effet, dans ces conditions, le rapport des coefficients d'activité reste constant à toutes dilutions et toutes les valeurs k , aussi bien pour k_{Ge_5} que pour k_{Ge_1} , sont ainsi rigoureusement comparables entre elles. Avec cette simplification

$$(III) \quad k_{Ge_5} (\text{KCl } 2M) = \sqrt{\frac{[Ge_5O_{11}^{2-}] (H^+)^2}{[Ge_5O_{11}H_2]}}$$

Pour le calcul, faisons encore les suppositions légitimes : a) sel $Ge_5O_{11}K_2$ dissocié complètement; b) acide $Ge_5O_{11}H_2$ dissocié en quantité négligeable.

Comme le pH au voisinage du point isohydrique est nettement alcalin, c'est que le sel $Ge_5O_{11}K_2$ est notablement hydrolysé, suivant la réaction globale



(*) Pour apercevoir la plus petite inflexion, il faudrait, d'après AUERBACH et SMOLCZYK (2), que le rapport k_1/k_2 fût au moins égal à 16.

(**) On peut remarquer que dans un tel milieu concentré, — KCl 2M, — les coefficients d'activité, après diminution (par force ionique croissante, à partir de zéro), tendent en général de nouveau à augmenter et peuvent ne pas être trop éloignés de l'unité. Cependant rien de sûr ne peut être prévu, surtout pour l'ion bivalent, en sorte qu'il vaut mieux s'accommoder de l'approximation plutôt que de vouloir trop préciser.

Soient x , le degré d'hydrolyse et c_0 , la concentration initiale de la solution, comptée en Ge_5 . Nous avons :

$$[\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{K}_2] = [\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}] = c_0(1-x);$$

$$[\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2] = c_0x; 2[\text{KOH}] = 2c_0x \neq [\text{OH}^-].$$

Or $x = (\text{OH}^-)/2c_0$, (OH^-) étant directement mesuré par le pH: $(\text{OH}^-) = k_e/(\text{H}^+)$, avec k_e , produit ionique de l'eau. La relation (III) devient

$$k_{\text{Ge}_5} = \sqrt{\frac{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}]k_e^2}{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2](\text{OH}^-)^2}} = \frac{k_e}{k_{\text{Ge}_5}^2}$$

$k_{\text{Ge}_5}^h$ étant la constante d'hydrolyse moyenne (géométrique) des acides penta-germaniques. Avec les valeurs précédentes, il vient

$$k_{\text{Ge}_5}^h = \sqrt{\frac{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2](\text{OH}^-)^2}{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}]}} = \sqrt{\frac{c_0x \cdot 4c_0^2x^2}{c_0(1-x)}} = \sqrt{\frac{4c_0x^3}{1-x}}$$

$$(IV) \quad k_{\text{Ge}_5}^h = (\text{OH}^-) \sqrt{\frac{(\text{OH}^-)}{2c_0 - (\text{OH}^-)}}$$

Faisons alors le calcul au point isohydrique, d'abscisse 0,36 équiv. KOH/Ge, d'ordonnée pH 8,85, pour la solution la plus concentrée, — 0,04 M en Ge, — qui est celle se rapprochant le plus de la courbe théorique de l'acide pur. La concentration initiale c_0 exprimée en Ge_5 sera $c_0 = 0,008$, cependant que la concentration en sel ne sera, en I, que de 0,9 c_0 .

La température de la solution ayant été de 12° C, pOH_1 est égal à 14,4 (*) — 8,85 = 5,55. Tous calculs faits :

$$k_{\text{Ge}_5}^h \left(\neq 10^{-5,55} \sqrt{\frac{10^{-5,55}}{2 \times 0,9 \times 0,008}} \right) = 10^{-7,40}$$

d'où $k_{\text{Ge}_5} = 1,10 \cdot 10^{-7}$

On peut, à l'aide de cette valeur moyenne

$$(k_{\text{Ge}_5}^h = \sqrt{k_{\text{Ge}_5}^1 \cdot k_{\text{Ge}_5}^2})$$

construire une courbe théorique approchée, en calculant par exemple les pH de l'acide pur (= pH_0), du sel pur (= pH_3), enfin des trois solutions salines intermédiaires entre pH_0 et pH_3 : $\text{pH}_{0,25}$, $\text{pH}_{0,5}$ (= pk) et $\text{pH}_{0,75}$. On a :

a) pH_0 . — A l'équilibre global $\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--} + 2\text{H}^+$ correspond la constante approchée

$$k_{\text{Ge}_5} = \sqrt{\frac{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2]}}$$

$$\text{d'où } [\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}] = \frac{(k_{\text{Ge}_5})^2}{[\text{H}^+]^2} [\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2]$$

(*) BJERRUM (4) indique pour la variation de pk_e avec la température la relation $\text{pk}_e = 14,926 - 0,042 t + 0,00016 t^2$. On doit remarquer que k_e varie aussi avec la force ionique; il se trouve cependant que dans une solution KCl 2M ($\sqrt{2} = 1,41$), sa valeur ne doit pas être très différente de celle dans l'eau pure (cf. (14)).

L'électro-neutralité de la solution exige $[\text{H}^+] = 2[\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}] + [\text{OH}^-]$, mais comme $k_e \ll k$, on aura simplement $[\text{H}^+] = 2[\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}]$ et aussi $[\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2] = c_0 - \frac{[\text{H}^+]}{2} \neq c_0$, puisque k_{Ge_5} est faible. Il vient donc

$$[\text{H}^+] = 2 \frac{k_e}{[\text{H}^+]^2} c_0 \text{ d'où}$$

$$(V) \quad [\text{H}^+] = \sqrt[3]{2k_e c_0} \quad (*)$$

En prenant les valeurs $c_0 = 0,008$ (concentration initiale exprimée en Ge_5) et $k_{\text{Ge}_5} = 1,10 \cdot 10^{-7}$, la relation (V) donne $[\text{H}^+] \neq (\text{H}^+) = 10^{-5,27}$ soit $\text{pH}_0 = 5,27$, valeur approchée valable pour un dissociation globale.

b) $\text{pH}_{0,25}$. — On a la relation immédiate $(\text{H}^+)^2 = k_e^2 \frac{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{H}_2]}{[\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{--}]} = 3k_e^2$, puisque un quart seulement de l'acide présent est salifié. On aura donc

$$(\text{H}^+) = \sqrt{3} \cdot 10^{-7,4} = 10^{-6,96} \text{ soit } \text{pH}_{0,25} = 6,76.$$

c) $\text{pH}_{0,5}$ (= pk_{Ge_5}) = 7,0.

d) $\text{pH}_{0,75}$. — Une relation identique à celle de $\text{pH}_{0,25}$ donne $(\text{H}^+) = \sqrt{1/3} \cdot 10^{-7,4} = 10^{-7,24}$, puisque le rapport acide restant / sel formé = 1/3. Ainsi $\text{pH}_{0,75} = 7,24$.

e) pH_3 . — Utilisons la relation (IV) et négligeons, de plus, $[\text{OH}^-]$ devant $2c_0$. On tire

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{2c_0(k_{\text{Ge}_5}^h)^2} \text{ ou } \frac{k_e}{(\text{H}^+)} = \sqrt[3]{\frac{2c_0(k_e)^2}{(k_{\text{Ge}_5}^h)^2}}, \text{ d'où}$$

$$\text{finalement } (\text{H}^+) = \frac{1}{\sqrt[3]{2c_0}} \cdot \sqrt[3]{k_e \cdot k_{\text{Ge}_5}^2}$$

Avec $c_0 = 0,008$, k_e (12°) = $10^{-14,4}$, $k_{\text{Ge}_5} = 1,10 \cdot 10^{-7}$, il vient $(\text{H}^+) = 10^{-8,87}$ soit $\text{pH}_3 = 8,87$.

La courbe ainsi construite a été représentée dans la figure 3, en pointillé; il est rappelé qu'elle résulte d'une constante $k_{\text{Ge}_5}^h$, moyenne géométrique des deux constantes $k_{\text{Ge}_5}^1$ et $k_{\text{Ge}_5}^2$, ce qui implique l'hypothèse de deux fonctions acides titrables simultanément (v. précédemment). On peut essayer de séparer maintenant ces fonctions, en les supposant titrables progressivement, sans empiètement notable. Cela revient, très simplement, à considérer le point de demi-neutralisation global précédent, $\text{pH}_{0,5} = \text{pk}_{\text{Ge}_5} = (\text{pk}_{\text{Ge}_5}^1 + \text{pk}_{\text{Ge}_5}^2)/2$, comme étant le point d'inflexion, à tangente verticale, théorique entre les deux fonctions (**). Une construction graphique, sensiblement symétrique, fournit les valeurs des deux nouveaux pH de demi-neutralisation $\text{pH}_1 = \text{pk}_{\text{Ge}_5}^1 \neq 6,20$ et $\text{pH}_2 = \text{pk}_{\text{Ge}_5}^2 \neq 7,8$, d'où $k_{\text{Ge}_5}^1 \sim 0,63 \cdot 10^{-6}$ et $k_{\text{Ge}_5}^2 \sim 0,16 \cdot 10^{-7}$ (voir fig. 3). Le rapport k_1/k_2 est d'environ 4, ce qui, d'une part, confirme naturellement l'impossibilité pratique d'une inflexion expérimentale distincte dans le titrage des deux fonctions (**), et, d'autre part, indique que l'interaction entre les deux fonctions acides étant pratiquement négligeable (****), les hydrogènes

(*) L'équation complète serait

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{2k_e c_0 - k[\text{H}^+] + k_e[\text{H}^+]}$$

(**) Cf. par exemple aussi (14), page 213-214.

(***) Cf. remarque précédente, d'après AUERBACH, SMOLCZYK (2).

(****) Cf. précédemment. Voir aussi par exemple ADAMS (1) et VALKO (22).

ionisables sont assez éloignés (*). La courbe théorique de la figure 3, en traits pleins, relative aux acides penta-germaniques, rend très bien compte du tracé expérimental réel obtenu (v. fig. 1). Par souci de clarté, les figures 1 et 3 n'ont pas été superposées, mais la comparaison est aisée.

seul, nous ferons le calcul en ce point (abscisse 0,36 équiv. KOH/Ge, ordonnée pH, 8,85) :

$$k^1_{\text{Ge}_5} = (\text{H}^+) \frac{[\text{sel formé}]}{[\text{acide restant}]} = 10^{-8,85} \frac{0,36}{1-0,36} = 10^{-9,1}$$

donc $k^2_{\text{Ge}_5} = 0,79 \cdot 10^{-9}$ ($\text{pk}^1_{\text{Ge}_5} = 9,1$) (*)

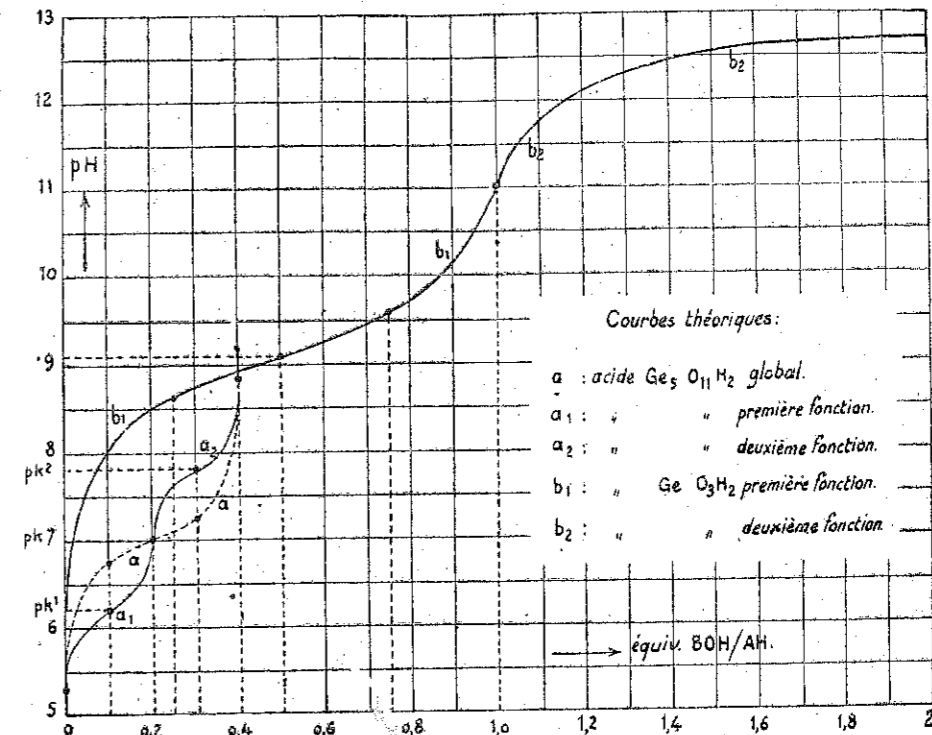


Fig. 3

II) Acides mono-germaniques. — Nous suivrons, pour le calcul des constantes de dissociation des deux acides germaniques monomères, la méthode utilisée pour les acides penta-germaniques précédents (**). Cependant, comme il existe une première inflexion à tangente verticale, il résulte que le $\Delta \text{pk} = \text{pk}_{\text{Ge}_5}^1 - \text{pk}_{\text{Ge}_5}^2$ doit être, dans ce cas, suffisamment grand : nous pouvons séparer les constantes $k_{\text{Ge}_5}^1$ et $k_{\text{Ge}_5}^2$ dès le début.

1° Première fonction acide : $\text{GeO}_3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{GeO}_3\text{H}^- + \text{H}^+$. — Avec les mêmes approximations que précédemment, en particulier $f_0 \neq 1$ et sel GeO_3HK entièrement dissocié, nous pouvons écrire

$$k^1_{\text{Ge}_5} (\text{KCl } 2\text{M}) = \frac{(\text{GeO}_3\text{H}^-)(\text{H}^+)}{(\text{GeO}_3\text{H}_2)} \neq (\text{H}^+) \frac{[\text{GeO}_3\text{H}^-]}{[\text{GeO}_3\text{H}_2]}$$

Comme nous sommes sûrs que le point isohydrique fait obligatoirement partie de la courbe de neutralisation de l'acide monomère, même si ce dernier était

(*) Cf. BJERRUM (3), par exemple page 221 pour les acides gras carboxyliques. Voir discussion (9).

(**) Formules : d'hydrolyse, pour les sels purs; relation simplifiée $k = (\text{H}^+)/(\text{AH})$ pour les acides purs; enfin l'équation de HENDERSON-HASSELBALCH, pour les acides partiellement salifiés; on tiendra compte, dans chaque cas, de la mono- ou de la bibasicité de l'anion.

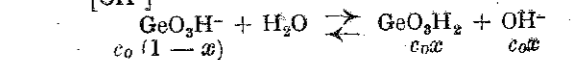
(*) La grandeur de cette constante peut être vérifiée, en particulier, de deux manières :

a) Pour les solutions extrêmement diluées (par exemple 0,00018 M Ge) et en absence de sels neutres, la courbe de titrage fournit graphiquement un $\text{pk}_1 = 9,14$, peu différent du pk calculé (voir (7), fig. 1);

b) On peut calculer k par une formule d'hydrolyse, au premier point d'équivalence (en ce point l'influence de $k_{\text{Ge}_5}^2$ est pratiquement nulle) d'une courbe relative à une solution très diluée (influence des isopolyacides pratiquement nulle) et en absence de sels neutres. On a

$$(VI) \quad k^1_{\text{Ge}_5} = \left(\frac{k_e}{k_{\text{Ge}_5}^h} \neq k_e \frac{[\text{GeO}_3\text{H}^-]}{[\text{GeO}_3\text{H}_2][\text{OH}^-]} = k_e \frac{1-x}{c_0x^2} \right)$$

$k_e \frac{c_0 - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2}$, puisque l'équilibre hydrolytique fournit



$$\text{d'où } k_{\text{Ge}_5}^h = \frac{c_0x^2}{1-x} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0[\text{OH}^-]}$$

avec x (degré d'hydrolyse) = $\frac{[\text{OH}^-]}{c_0}$. Les données expérimentales suivantes :

$c_0 = 0,00018$, — $\text{pH}_x = 1 = 9,73$, — pk_e (12°) = 14,4, conduisent, tous calculs faits, à la valeur $k_{\text{Ge}_5}^1$ (12°) = $1,4 \cdot 10^{-9}$, qui, compte tenu de la grande dilution et des différences notables de milieu (présence ou absence de sels neutres concentrés), est en excellent accord avec les précédentes.

Cette valeur est en assez bon accord avec celles de PUGH (18) (moyenne $2,6 \cdot 10^{-9}$) et de GULEZIAN et MULLER (16) (moyenne $1,5 \cdot 10^{-9}$), mais par contre très éloignée des données de ROTH, SCHWARTZ (19) ($1,2 \cdot 10^{-7}$) et de SCHWARTZ, HUF (20) ($0,5 \cdot 10^{-7}$). L'écart est, dans les deux cas, *parfaitement compréhensible*. En voici les principales raisons. Il faut remarquer, tout d'abord, que pour des mesures de cette nature, les déterminations électrométriques sont nettement plus indiquées que celles conductimétriques. Cela est d'autant plus vrai pour les solutions d'acides faibles purs, car dans ce cas les impuretés en acides minéraux forts sont particulièrement nocives. Or, nous savons qu'il est extrêmement difficile d'enlever à l'oxyde GeO_2 ses dernières traces d'acide chlorhydrique ou sulfurique. En accord avec ceci, les mesures électrométriques de PUGH sont plus commodes et plus correctes que celles, conductimétriques, de ROTH, SCHWARTZ et HUF. Si, cependant, les purifications et les mesures sont faites avec un grand luxe de précautions, les résultats peuvent, finalement, être corrects même par conductimétrie de l'acide pur et cela explique la valeur très acceptable de GULEZIAN et MULLER, valeur corroborée d'ailleurs par des titrages conductimétrique et par colorimétrie. Nous devons ici relever, par la même occasion, l'observation, faite conductimétriquement par ces derniers auteurs, d'une diminution de $k_{\text{Ge}_2}^{\text{H}}$ avec la concentration. Cette évolution de k leur avait paru étonnante et inexplicable; elle est en réalité naturelle: par dilution, l'équilibre $\text{Ge}_2 \rightleftharpoons \text{Ge}_1$ se déplace vers la droite et la constante globale apparente observée par tous les auteurs précités, — qui n'avaient pas envisagé les acides isopolygermaniques dans le calcul des constantes, — diminue normalement, puisque $k_{\text{Ge}_2} > k_{\text{Ge}_1}$. Grâce au point isohydrique, — dont la valeur apparaît ainsi une fois de plus, — on peut atteindre même dans un mélange d'acides tel que $\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{H}_2 + \text{GeO}_3\text{H}_2$, les constantes d'équilibres des acides purs, séparés. Notre valeur $k_{\text{Ge}_1}^{\text{H}} = 0,79 \cdot 10^{-9}$ n'est donc pas une constante globale apparente, comme celle des auteurs précités, mais bien une constante d'acide GeO_3H_2 pur.

Comme pour les acides $\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{H}_2$, calculons à l'aide de $k_{\text{Ge}_1}^{\text{H}} = 0,79 \cdot 10^{-9}$, la courbe théorique relative à la première fonction de GeO_3H_2 :

(a) pH_0 . — On a $\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{GeO}_3\text{H}^- + \text{H}^+$,
— $k_1 \neq \frac{(\text{H}^+)^2}{c_0}$ et $(\text{H}^+) = \sqrt{c_0 \cdot k_1}$. Pour la solution la plus concentrée en expérience, $c_0 = 0,04$ d'où $\text{pH}_0 = 5,25$.

(b) $\text{pH}_{0,25}$. — $(\text{H}^+) = k_1 \frac{[\text{acide restant}]}{[\text{sel formé}]} = 3 \cdot k_1 = 10^{-8,63}$ d'où $\text{pH}_{0,25} = 8,63$.

(c) $\text{pH}_{0,5}$ (= pk_1) = 9,1.

(d) $\text{pH}_{0,75}$. — $(\text{H}^+) = \frac{1}{3} \cdot k_1 = 10^{-9,58}$, d'où $\text{pH}_{0,75} = 9,58$.

(e) pH_s (sel pur GeO_3HK). — On a

$$k_{\text{Ge}_1}^{\text{H}} \neq \frac{[\text{GeO}_3\text{H}_2][\text{OH}^-]}{[\text{GeO}_3\text{H}^-]} \neq \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0}, \text{ — d'où}$$

$$(\text{OH}^-) = \sqrt{c_0 k_{\text{Ge}_1}^{\text{H}}} = \sqrt{c_0 \frac{k_e}{k_{\text{Ge}_1}^{\text{H}}}}$$

A 12° : $k_e = 10^{-14}$. Comme $c_0 = 0,04$, il vient $(\text{OH}^-) = 10^{-8,86}$ d'où $\text{pH}_s = 11,05$.

La courbe théorique, tracée à l'aide de ces 5 données, est représentée dans la figure 3. On peut maintenant se rendre parfaitement compte de l'excellent accord entre les courbes théoriques, — extrêmes en quelque sorte, — et celles expérimentales, — médianes.

Avant de poursuivre le calcul, il n'est peut-être pas inutile d'attirer l'attention sur le fait que les pH_0 des acides purs $\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{H}_2$ et GeO_3H_2 , pris séparément, sont pratiquement identiques, — $5,27 \neq 5,25$, respectivement, — bien que les constantes soient nettement différentes: $\text{pk}_{\text{Ge}_2} = 7$, $\text{pk}_{\text{Ge}_1}^{\text{H}} = 0,79 \cdot 10^{-9}$. Cette particularité surprenante nous permet d'interpréter un désaccord flagrant, resté jusqu'à présent incompréhensible, entre données cryoscopiques et, en particulier, les résultats électrométriques. Les mesures cryométriques de ROTH et SCHWARTZ (19) en effet, conduisent à admettre que les acides germaniques ne sont, en solution aqueuse, nullement condensés. Cette conclusion surprend d'ailleurs les auteurs qui, d'autre part, estiment que la très légère dissociation de l'acide ne doit pas intervenir. Or il se trouve que, précisément, c'est la dissociation des acides germaniques et penta-germaniques qui est responsable du résultat. Les molécules disparues par suite de la condensation, sont en effet remplacées par les ions H^+ dus à la plus forte dissociation des molécules penta-germaniques: le nombre de particules reste pratiquement inchangé. Cette remarque revêt une certaine importance du fait qu'elle ne doit pas forcément être particulière aux solutions germaniques; elle montre qu'une détermination de masse moléculaire par cryoscopie, peut conduire, dans certains cas, à des conclusions erronées! Comme cependant, les données précédentes sont seulement approchées, les conclusions ne sont valables que pour des mesures cryoscopiques courantes; des expériences cryométriques de précision conduiront, dans tous les cas, à des résultats corrects. Dans des cas semblables à celui des germanates il est probable que l'on obtiendra des courbes $\theta/c = f(\sqrt{c})$ (*) à pente constamment variable, sauf pour la région des grandes dilutions où, si le domaine est encore expérimentalement accessible, l'on aura finalement une droite. Ce comportement différera donc de celui des molybdates et tungstates, par exemple (cf. (11)), où l'on a pu déceler dans les courbes $\theta/c = f(\sqrt{c})$ deux ou plusieurs tronçons linéaires; cette diversité vient du fait que l'écart entre les constantes de dissociation des acides condensés et monomères est relativement grand pour les molybdates et tungstates, mais assez faible pour les germanates.

2° Deuxième fonction acide: $\text{GeO}_3\text{H}^- \rightleftharpoons \text{GeO}_3^- + \text{H}^+$. — On a encore

$$k_{\text{Ge}_1}^{\text{H}} = \frac{[\text{GeO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{GeO}_3\text{H}^-]} \neq (\text{H}^+) \frac{[\text{GeO}_3^-]}{[\text{GeO}_3\text{H}^-]}$$

avec les mêmes approximations déjà faites. Nous devons cette fois-ci considérer l'hydrolyse du sel pur

(*) θ : abaissement du point de congélation; c : concentration.

(abscisse $x = 2$: deuxième point d'équivalence) de préférence dans la solution la plus concentrée (*). Utilisons encore une formule identique à (VI):

$$k^2 \text{Ge}_1 = \frac{k_e}{k_{\text{Ge}_1}^{\text{H}}} = k_e \frac{c_0 [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2}. \text{ A } 12^\circ, k_e = 10^{-14}, \text{ a.}$$

Avec $c_0 = 0,04$ et $\text{pH}_{x=2} = 12,7$, — on obtient, tous calculs faits,

$$k^2 \text{Ge}_1 = 0,2 \cdot 10^{-12} (\text{pk}^2 \text{Ge}_1 = 12,7),$$

valeur en excellent accord avec celle indiquée par PUGH (18) ($0,19 \cdot 10^{-12}$). Remarquons, pour terminer, que $\text{pk}_{\text{Ge}_1}^{\text{H}} = \text{pH}_{x=2}$, ce qui signifie que le pk est égal au pH du sel GeO_3K_2 pur. Ainsi, même pour une solution relativement concentrée ($c_0 = 0,04$), l'hydrolyse est notable et égale à 50 % (**).

En résumé, les diverses constantes de dissociation des acides mono- et penta-germaniques sont, à 12° :

Acide	k	pk
$\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{H}_2$	$k_1 \neq 0,63 \cdot 10^{-7}$	$\text{pk}_1 \neq 6,2$
	$k_2 \neq 0,16 \cdot 10^{-7}$	$\text{pk}_2 \neq 7,8$
	$k = (\sqrt{k_1 \cdot k_2}) \cdot 1 \cdot 10^{-7}$	$\text{pk} = \left(\frac{\text{pk}_1 + \text{pk}_2}{2} \right) = 7,0$
GeO_3H_2 ou GeO_3H^+ (***)	$k_1 = 0,79 \cdot 10^{-9}$	$\text{pk}_1 = 9,1$
	$k_2 = 0,2 \cdot 10^{-12}$	$\text{pk}_2 = 12,7$

(*) Cette solution étant la moins hydrolysée, l'hydrolyse du GeO_3HK sera pratiquement négligeable et ne gênera pas le calcul.

(**) Degré d'hydrolyse
 $x = (\text{OH}^-)/c_0 = 10^{-12}/0,04 = 0,02/0,04 = 0,5$.

(***) Formule résultant de considérations sur les relations entre structure et interactions des fonctions acides (9).

N° 129. — Sur la préparation et les propriétés de quelques esters β -chlorés de la série grasse (1^{er} mémoire); par G. RODIER.

(Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

(Manuscrit reçu le 23.2.1948.)

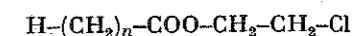
Au cours d'études sur la disposition des atomes dans les longues chaînes carbonées, on a remarqué l'intérêt présenté par des corps possédant deux groupements à forte densité électronique. Dans ce premier mémoire, on décrit les modes généraux de préparation de certains esters β -chlorés de la série grasse, préparés en vue d'une étude aux rayons X.

INTRODUCTION

Dès le début de recherches sur la disposition des atomes dans les longues chaînes carbonées, et la répartition des intensités dans les spectres de rayons X de molécules à longues chaînes (1), nous avons remarqué l'intérêt présenté par des molécules plus complexes que de simples acides ou des cétones, mais qui, disposées en couches minces à la surface de lames de verre ou de métal, se répartissent en feuillets parallèles. L'étude des acides, des cétones, de certains esters, a déjà été faite depuis longtemps (2); notre but étant d'examiner la répartition des densités électroniques entre deux groupements diffractants voisins, il nous a paru intéressant de préparer des corps organiques relativement simples et possédant cette propriété. De plus, au lieu de considérer des cristaux ordinaires à trois dimensions, nous étions ramenés à un problème plan.

Ainsi avons-nous été conduits à préparer un cer-

tain nombre d'esters β -chlorés d'acides saturés aliphatiques. Ces corps, de formule générale:



présentent en outre diverses propriétés physiques remarquables.

Ce travail comprendra trois parties:

- 1° La préparation des esters β -chlorés;
- 2° L'examen aux rayons X et les résultats obtenus;
- 3° L'étude de l'interaction des groupements à forte densité électronique.

PREMIÈRE PARTIE.

Préparation des esters β -chlorés.

Quelques auteurs se sont intéressés à ces esters; nous citerons notamment: SIMPSON (3), LADENBURG et DEMOLE (4), HENRY (5), BOGERT et SLOCUM (6)

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) ADAMS, J. A. C. S., 1906, **38**, 1503.
- (2) AUERBACH et SMOLCZYK, Z. phys. chem., 1924, **110**, 65.
- (3) BJERRUM, Z. phys. chem., 1923, **106**, 219.
- (4) BJERRUM, T. C., 1930, **10**, 93.
- (5) CARPÉNI et SOUGHAY, J. Chim. Phys., 1945, **42**, 149.
- (6) CARPÉNI, Bull., 1947, **14**, 484-503.
- (7) CARPÉNI et TCHAKIRIAN, C. R., 1948, **226**, 725.
- (8) CARPÉNI, C. R., 1948, **226**, 807.
- (9) CARPÉNI, J. Chim. Phys., 1948, **45**, (sous presse).
- (10) CLARK, The Determination of Hydrogen Ions, 1928.
- (11) DOUCET et CARPÉNI, C. R., 1947, **224**, 1719.
- (12) ECKER, Kolloid Z., 1940, **92**, 54.
- (13) EMELÉUS et ANDERSON, Modern aspects of inorganic chemistry, 1945, p. 193-195.
- (14) GLASSTONE, Electrochimie des solutions, 1936, p. 193, fig. 12.
- (15) GMELIN, Article Germanium (n° 45), 1931, p. 58-59.
- (16) GULEZIAN et MULLER, J. A. C. S., 1932, **54**, 3142 et 3151.
- (17) PASCAL, Traité de Chimie Minérale, 1932, **5**, 639.
- (18) PUGH, J. Chem. Soc., 1929, p. 1994-2001.
- (19) ROTH et SCHWARTZ, Ber., 1926, **59**, 338.
- (20) SCHWARTZ et HUF, Z. anorg. Chem., 1931, **203**, 188.
- (21) TCHAKIRIAN et CARPÉNI, C. R., 1948, **226**, 1094.
- (22) VALKO, Kolloid Z., 1930, **51**, 130-134.