

b) 170 mg O,O-Diacetyl-dihydro-sarpagin wurden wie unter 7 a) beschrieben der Ozonolyse unterworfen. Dabei konnten nur Spuren von flüchtigen, aldehydischen Spaltprodukten nachgewiesen werden.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Dr. W. Schöninger) ausgeführt. Die UV.- und IR.-Spektren wurden in unserer spektralanalytischen Abteilung (Dr. H. G. Leemann) aufgenommen; die Interpretation der IR.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. M. Kohler.

### Zusammenfassung.

Auf Grund von Substitutions-, Reduktions- und Oxydationsversuchen wird für das Rauwolfia-Alkaloid Sarpagin eine Strukturformel vorgeschlagen, welche mit den in dieser Alkaloidgruppe entwickelten biogenetischen Vorstellungen im Einklang steht.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium *Sandoz*, Basel.

---

## 64. Quelques propriétés analytiques de l'acide oxaldihydroxamique

par D. Monnier et C. Jegge.

(14 XII 56)

### *Introduction; préparation de l'acide oxaldihydroxamique.*

L'acide oxaldihydroxamique ( $\text{RH}_2$ ) a été préparé pour la première fois par H. Lossen<sup>1)</sup>, puis étudié par A. Hantzsch<sup>2)</sup> et W. Lossen<sup>3)</sup>.

Le premier de ces auteurs a remarqué la faible solubilité du sel de calcium dans l'eau et a mis en évidence l'existence d'un complexe rouge de cet acide avec le fer ferrique<sup>4)</sup>. V. Paolini<sup>5)</sup> étudie les formes stéréoisomériques de l'acide oxaldihydroxamique et propose une nouvelle méthode de préparation. S. H. Dar & A. K. Das Gupta<sup>6)</sup> utilisent ce réactif pour le dosage indirect du calcium; ils dosent colorimétriquement, par le fer(III), l'acide précipité comme sel de calcium. La préparation de l'acide oxaldihydroxamique a encore été étudiée par Yale<sup>7)</sup> et Ponzio & Sismondi<sup>8)</sup>.

Ces diverses indications nous ont engagés à rechercher les propriétés et les constantes physico-chimiques de ce composé, pouvant avoir un intérêt au point de vue analytique.

---

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **150**, 314 (1869); F. 105°.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. Chem. Ges. **27**, 801 (1894); F. 165°.

<sup>3)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 1105 (1894).

<sup>4)</sup> A. Hantzsch, Liebigs Ann. Chem. **323**, 24 (1902).

<sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. **37**, 89 (1907); F. 90°.

<sup>6)</sup> J. sci. ind. Research **11** B, 520 (1952); F. 162°.

<sup>7)</sup> H. J. Yale, Chem. Rev. **33**, 209 (1943).

<sup>8)</sup> Gazz. chim. ital. **56**, 711 (1926); F. 165°.

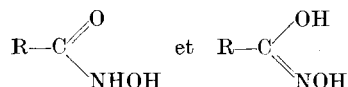
Pour la préparation de l'acide oxaldi-hydroxamique<sup>1)2)5)6)7)8)</sup>, nous avons retenu le procédé préconisé par *Ponzio & Sismondi*<sup>8)</sup> qui font agir, en milieu anhydre, l'hydroxylamine sur l'oxalate d'éthyle.

Après trois cristallisations, on obtient des aiguilles blanches et brillantes, F. 168°, supérieur aux indications de la littérature <sup>1)2)5)6)8)</sup>.

$C_2H_4O_4N_2$ , Calculé N 23,3%. Trouvé N 23,0; 23,5 (semimicro-Kjedahl).

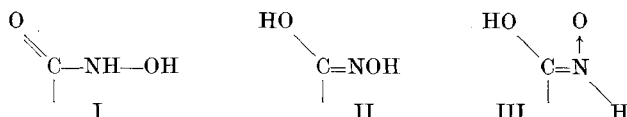
### I. Structure de l'acide oxaldi-hydroxamique à l'état solide.

*F. Matis*<sup>9)</sup> a étudié les spectres infra-rouges des acides hydroxamiques simples (malone-di-hydroxamique, benzhydroxamique...), il les a comparés à ceux des aldoximes correspondantes. Les deux structures tautomères:



sont discutées.

Dans le cas de l'acide oxaldi-hydroxamique, trois formes tautomères sont possibles:



Le fait que le sel de calcium de cet acide est peu soluble dans l'eau, propriété comparable à celle de l'oxalate de calcium, militerait en faveur de la première formule. Par contre, le comportement de notre réactif vis-à-vis du nickel ferait pencher la balance en faveur de la seconde formule.

Pour élucider ce point, nous avons entrepris l'étude de ce composé à l'état solide au moyen des rayons infrarouges. La faible solubilité dans les solvants organiques rend en effet difficile l'examen de ce réactif en solution.

Le sel disodique a été obtenu par évaporation d'une solution d'acide oxaldi-hydroxamique additionnée de deux mol. de NaOH. Le sel a été recristallisé deux fois dans l'eau et séché dans le vide.

*Interprétation des spectres* (fig. 1 et 2). La bande  $3250\text{ cm}^{-1}$  est bien développée dans le spectre de l'acide, comme dans celui de son sel sodique. Elle provient d'une «(N) stretching absorption». *M. & R. Freymann*<sup>10)</sup> ont remarqué que les oximes aliphatiques ne présentent pas de telles bandes à temp. ord. Les spectres des dioximes ont été établis par *R. C. Voter* et coll.<sup>11)</sup> et par *G. Duykerts*<sup>12)</sup>.

<sup>9)</sup> C. r. heb. Séances Acad. Sci. **323**, 505 (1951).

<sup>10)</sup> C. r. heb. Séances Ac. Sci. **202**, 312 (1936).

<sup>11)</sup> Anal. Chemistry **23**, 1730 (1951).

<sup>12)</sup> Bull. Soc. roy. Sci. Liège **21**, 196 (1952).

La bande  $2750-2650\text{ cm}^{-1}$ , large et intense dans l'acide, est presque complètement absente dans le sel sodique. *L. J. Bellamy*<sup>13)</sup> in-

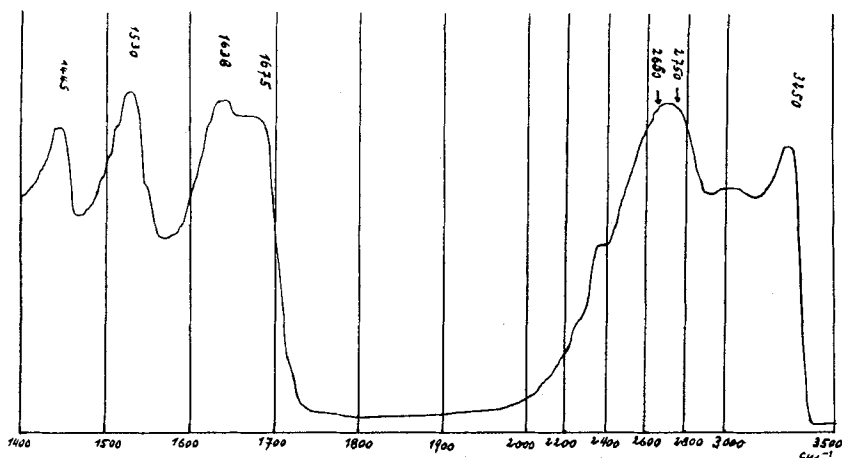


Fig. 1.

Spectre IR. de  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$ .

Appareil *Perkin Elmer* 21 à double faisceau. 10 mg de substance humectés de quelques gouttes de perfluocarbène, serrés entre deux plaques de chlorure de sodium.

Phase: perfluocarbène	Réponse	1
Épaisseur: $\sim 15\ \mu$	Gain	5
Prisme: NaCl	Speed	4
Résolution: 927	Suppression	6

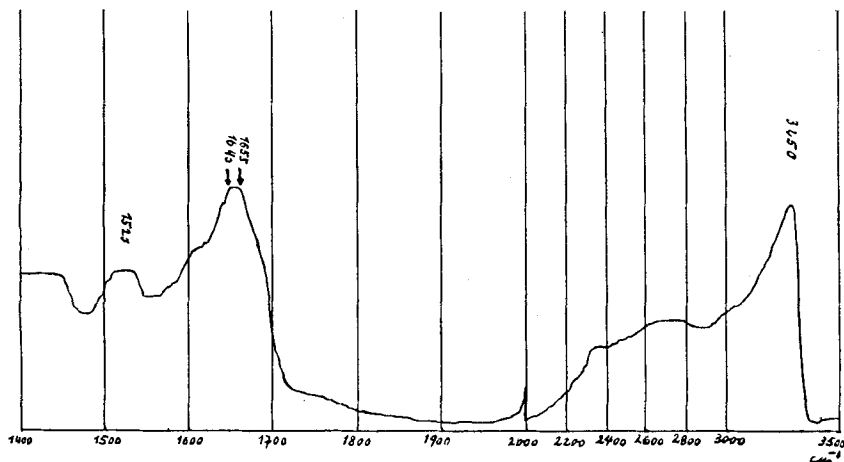


Fig. 2.

Spectre IR. de  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)\text{Na}_2$ .

Conditions d'enregistrement du spectre: voir fig. 1.

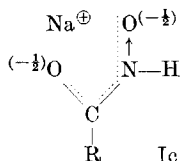
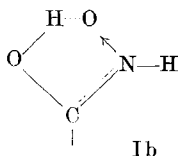
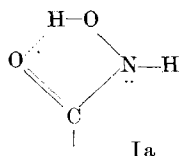
<sup>13)</sup> The Infrared Spectra of Complex Molecules, Londres 1954.

dique, pour les chélates dont les ponts d'hydrogène sont particulièrement stables, de larges bandes dans la région  $3200-2500\text{ cm}^{-1}$  tandis que les bandes dues à des ponts d'hydrogène plus lâches (inter- ou intramoléculaires) sont situées entre  $3550$  et  $3450\text{ cm}^{-1}$ . *R. S. Rasmussen* et coll.<sup>14)</sup> ont observé, pour des chélates dérivant de dicétones 1, 3, des absorptions au voisinage de  $2740\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, on peut admettre que la bande très intense entre  $2750$  et  $2650\text{ cm}^{-1}$  de l'acide oxaldihydroxamique a pour origine un pont d'hydrogène intramoléculaire du type chélate; effectivement cette bande disparaît presque totalement dans le spectre du sel disodique.

Les bandes situées entre  $1750$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  sont plus difficiles à interpréter, la distinction entre les doubles liaisons  $>\text{C}=\text{O}$  et  $>\text{C}=\text{N}-$  n'étant pas aisée. Dans cette région on observe aussi les bandes de déformation de liaisons simples comme  $\text{N}-\text{H}$ .

*Conclusion.* La présence de bandes d'absorption ( $\text{NH}$ ) dans l'acide et son sel rend peu probable la formule II. Nous proposons pour l'acide les deux structures extrêmes Ia et Ib (représentant chacune la moitié d'une molécule);



Nous pensons que dans le sel disodique Ic, le sodium remplace le proton responsable du pont d'hydrogène et détruit ainsi l'absorption correspondante. Les deux oxygènes en «ciseaux» se partagent la charge négative.

## II. Détermination, par *pH*-métrie, des constantes $K_1$ et $K_2$ des couples acide-base de l'acide oxaldihydroxamique.

L'acide et ses formes ionisées seront représentées par les expressions  $\text{RH}_2$ ,  $\text{RH}^-$ ,  $\text{R}^{--}$ . Nous désignerons les concentrations par des parenthèses  $()$  et les activités par des crochets  $[]$ .

$100\text{ cm}^3$  d'acide  $10^{-2}\text{-m}$ . ont été titrés à  $20^\circ$  par une solution de  $\text{NaOH } 10^{-1}\text{-m}$ . Les *pH* ont été déterminés au moyen du potentiomètre Metrohm E-87 et une électrode *Beckman* (voir tableau I).

La courbe obtenue présente deux régions caractéristiques resp. de la formation du sel monobasique (A-B) et du sel dibasique (B-C). Ces régions nous permettront de calculer les constantes  $K_1$  (A-B), et  $K_2$  (B-C).

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. **71**, 1068 (1949).

Tableau I.

pH	ml NaOH ajoutés	pH	ml NaOH ajoutés	pH	ml NaOH ajoutés	pH	ml NaOH ajoutés
A 4,50	0,0	7,02	5,5	8,13	11,0	9,04	16,5
5,67	0,5	7,10	6,0	8,23	11,5	9,15	17,0
6,00	1,0	7,17	6,5	8,32	12,0	9,26	17,5
6,22	1,5	7,26	7,0	8,42	12,5	9,36	18,0
6,36	2,0	7,36	7,5	8,51	13,0	9,48	18,5
6,50	2,5	7,44	8,0	8,59	13,5	9,63	19,0
6,59	3,0	7,55	8,5	D <sub>3</sub> 8,66	14,0	9,90	19,5
6,69	3,5	7,66	9,4	8,73	14,5	C 10,26	20,0
6,77	4,0	7,77	9,5	D <sub>2</sub> 8,80 8,80	15,0	10,82	21,0
6,86	4,5	B 7,90 7,89	10,0	8,88	15,5	11,24	23,0
D <sub>1</sub> 6,94 6,92	5,0	8,02	10,5	8,96	16,0	11,80	25,0

Détermination de la constante  $K_1$ . Posons les équations suivantes:

$$(\text{RH}^-) f_{\text{RH}^-} \cdot (\text{H}^+) f_{\text{H}^+} / (\text{RH}_2) f_{\text{RH}_2} = K_1, \quad (1)$$

$$(\text{RH}_2) + (\text{RH}^-) + (\text{R}^{--}) = C_T, \quad (2)$$

$C_T$  étant la concentration totale du réactif et  $f_{\text{RH}^-}$ ,  $f_{\text{H}^+}$ ,  $f_{\text{RH}_2}$  les coefficients d'activité de  $\text{RH}^-$ ,  $\text{H}^+$ , et  $\text{RH}_2$ . Nous admettrons que  $f_{\text{RH}_2} = 1$ .

Soit encore l'équation d'électroneutralité:

$$(\text{Na}^+) + (\text{H}^+) = (\text{OH}^-) + 2 (\text{R}^{--}) + (\text{RH}^-). \quad (3)$$

Les points les plus intéressants pour ce calcul sont ceux qui se trouvent au voisinage de  $D_1$  dans la région tampon.

Si on néglige  $(\text{R}^{--})$  et qu'on élimine  $(\text{RH}_2)$  et  $(\text{RH}^-)$  des équations ci-dessus on obtient:

$$\frac{((\text{Na}^+) + (\text{H}^+) - (\text{OH}^-)) f_{\text{RH}^-} \cdot (\text{H}^+) f_{\text{H}^+}}{C_T - (\text{Na}^+) - (\text{H}^+) + (\text{OH}^-)} = K_1, \quad (4)$$

valable pour la région AB.

La force ionique et les coefficients d'activité ont été déterminés par approximations successives.

Valeur de  $K_1$  au point  $D_1$  ( $\text{pH} = 6,93$ ). La force ionique  $I = 0,0048$ . On peut appliquer jusqu'à  $I \leq 0,02$  l'équation limite de *Debye* et *Hückel*:

$$\log f = -0,506 \cdot z^2 \sqrt{I},$$

ce qui donne  $f_{\text{H}^+} = f_{\text{RH}^-} = 0,92$ .

En introduisant les valeurs des concentrations et celles des coefficients d'activité dans l'équation (4), on obtient:

$$K_1 = 1,08 \cdot 10^{-7}.$$

*Discussion des erreurs.* L'écart maximum sur la mesure du pH est de  $\pm 0,02$ . Le pH réel est donc compris entre 6,91 et 6,95, d'où

$$K_1 = (1,08 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \text{ (à } 20^\circ \text{)}.$$

*Détermination de la constante  $K_2$ .* Nous admettrons que dans la région B-C ( $\text{RH}_2$ ) est négligeable. Eliminons ( $\text{RH}^-$ ) et ( $\text{R}^{--}$ ) entre les équations (2), (3) et (5).

$$f_{\text{A}^{--}} \cdot (\text{R}^{--}) \cdot f_{\text{H}^+} \cdot (\text{H}^+) / f_{\text{RH}^-} \cdot (\text{RH}^-) = K_2. \quad (5)$$

On obtient l'équation générale, valable pour le domaine B-C:

$$\frac{f_{\text{A}^{--}} \{(\text{Na}^+) + (\text{H}^+) - (\text{OH}^-) - \text{C}_\text{T}\} f_{\text{H}^+} (\text{H}^+)}{f_{\text{AH}^-} \{2 \text{C}_\text{T} + (\text{OH}^-) - (\text{Na}^+) - (\text{H}^+)\}} = K_2.$$

Les coefficients d'activité sont obtenus comme on l'a indiqué ci-dessus.

Calculant  $K_2$  resp. aux points  $\text{D}_2$  (pH = 8,80,  $\text{I} = 0,0174$ ,  $f_{\text{A}^{--}} = 0,505$ ,  $f_{\text{OH}^-} = f_{\text{H}^+} = 0,86$ ) et  $\text{D}_3$  (pH = 8,66,  $\text{I} = 1,59 \cdot 10^{-2}$ ), on trouve:

$$\text{au point } \text{D}_2: K_2 = (1,01 \pm 0,05) \cdot 10^{-9};$$

$$\text{au point } \text{D}_3: K_2 = (0,96 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}.$$

L'erreur est déterminée comme précédemment.

### III. Détermination du produit de solubilité de l'oxaldihydroxamate de calcium.

Nous avons obtenu cette valeur par conductométrie et par pH-métrie.

1. *Méthode conductométrique.* On mesure la conductibilité spécifique  $k$  de solutions de plus en plus diluées du sel sodique de cet acide. Connaissant la conductivité limite de l'ion sodium  $\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1$  (*Harned & Owen*<sup>15</sup>) on calcule  $\lambda_{\text{R}^{--}}$ , la conductibilité ionique limite de l'anion oxaldihydroxamique, au moyen des expressions (7) et (8).

$$c = 1000 \cdot k / \lambda \quad (7)$$

$$\text{et } \lambda = \lambda_{\text{Na}^+} + \frac{1}{2} \lambda_{\text{R}^{--}} \quad (8)$$

$c$  = concentration de la solution en éq./g.

$\lambda$  = conductivité équivalente limite du sel.

Ces déterminations faites, on met en suspension le sel de calcium et on mesure la conductibilité spécifique  $k$  de cette solution saturée. Connaissant  $\lambda$  et  $k$ , on calcule la concentration équivalente  $c$  au moyen de l'équation (7).

Appareil: Pont d'impédance Metrix 626 (pour la mesure de la conductibilité). Constante de la cuve:  $2,22 \text{ cm}^{-1}$ . Température:  $25^\circ \pm 0,2^\circ$ .

<sup>15</sup>) *H. S. Harned & B. B. Owen*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York 1950, p. 172.

L'eau de conductibilité est préparée par échangeur d'ions mixte. A la sortie de la colonne, la conductibilité spécifique est de  $0,3$  à  $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; au contact du verre elle se fixe à  $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Il sera tenu compte de cette dernière valeur lors de la détermination des conductibilités spécifiques.

Le sel de sodium  $\text{C}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{Na}_2$  (p. 514) a été recristallisé trois fois dans de l'eau de conductibilité. Le sel de calcium est obtenu par addition, au pH 10,5 (tampon ammoniacal), d'une solution d'acide  $10^{-2}\text{m.}$  à une solution de chlorure de calcium de même concentration. Le précipité est lavé 20 fois par décantation dans l'eau de conductibilité et séché à  $80^\circ$ .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Ca}$	Calculé N	17,7	Ca	25,4%
	Trouvé „ <sup>16)</sup>	17,9; 17,8	„ <sup>17)</sup>	25,0; 25,4%

### a) Détermination de $\lambda_{\text{R}^{--}}$ .

Tableau II.

Concentration de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2$	Conductibilité spécifique $k$	$(\frac{1}{2} \lambda_{\text{R}^{--}})$
$1,8 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$18,70 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	54,0
$1,6 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$16,75 \cdot 10^{-6}$	54,6
$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$14,63 \cdot 10^{-6}$	54,4
$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$12,55 \cdot 10^{-6}$	54,6
$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$10,52 \cdot 10^{-6}$	55,1
$0,8 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$8,34 \cdot 10^{-6}$	54,0
$0,6 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$6,28 \cdot 10^{-6}$	54,7
$0,4 \cdot 10^{-4} \text{ n}$	$4,18 \cdot 10^{-6}$	53,0

Pour des concentrations comprises entre  $1,8 \cdot 10^{-4}\text{-n.}$  et  $0,4 \cdot 10^{-4}\text{-n.}$ , la valeur moyenne de  $\lambda_{\text{R}^{--}} = 54,3 \pm 2,0$ . Et comme  $\frac{1}{2} \lambda_{\text{Ca}^{++}} = 59,5$  (Harned & Owen<sup>15)</sup>, on a:

$$\lambda_{\text{RCa}} = \frac{1}{2} \lambda_{\text{Ca}^{++}} + \frac{1}{2} \lambda_{\text{R}^{--}} = 113,8 \pm 2,0. \quad (9)$$

### b) Détermination du produit de solubilité du sel calcique.

A  $25^\circ \pm 0,2^\circ$  (thermostat), une suspension de sel de calcium dans de l'eau de conductibilité est agitée par un courant d'azote purifié au pentoxyde de phosphore, à l'hydroxyde de potassium et à l'acide sulfurique conc., jusqu'à conductibilité constante:  $k = (1,53 \mp 0,3) \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Introduisant les valeurs trouvées pour  $k$  et  $\lambda$  du sel calcique dans les expressions (9) et (7). On obtient  $c = 1,34 \cdot 10^{-4}$  d'où l'on déduit le produit de solubilité  $S = (0,45 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$  à  $25^\circ \pm 0,2^\circ$ .

Remarques. 1. Pour éprouver notre dispositif expérimental, nous avons déterminé à son aide le produit de solubilité de l'oxalate de calcium; valeur trouvée  $S = (1,82 \mp 0,05)$ .

<sup>16)</sup> Par semimicro-Kjeldahl.

<sup>17)</sup> Par complexométrie.

$10^{-9}$  à  $25^{\circ}$ , en bon accord avec les valeurs de la littérature:  $1,78 \cdot 10^{-9}$  ( $18^{\circ}$ );  $2,57 \cdot 10^{-9}$  ( $25^{\circ}$ ); *O. Ruff*<sup>18),</sup>  $2 \cdot 10^{-9}$  (temt. ord.), *Kolthoff*<sup>19)</sup>;  $1,78 \cdot 10^{-9}$  ( $25^{\circ}$ ), *Conway*<sup>20)</sup>.

2. Etant donné les constantes des couples acide-base de notre réactif, le calcul montre qu'aux dilutions auxquelles nous travaillons, cet acide n'est pas entièrement dissocié. On peut donc s'étonner de ce que  $\lambda_{R^{--}}$  reste constant aux diverses concentrations de ces mesures car l'équilibre  $RH^{-} \rightleftharpoons R^{--} + H^{+}$  doit entrer en considération et provoquer une variation sensible de la conductibilité. Quoiqu'il en soit, comme la détermination des conductibilités se fait aux mêmes concentrations pour le sel sodique et pour le sel calcique, les conditions d'ionisation de  $RH_2$  sont pratiquement les mêmes de sorte que les valeurs obtenues pour le produit de solubilité ne sont pas altérées.

2. *Méthode pH-métrique.* Dans une solution renfermant des quantités connues de calcium et d'acide oxaldihydroxamique ( $RH_2$ ), en présence d'une quantité d'acide chlorhydrique plus que suffisante pour empêcher une précipitation, on introduit une solution titrée de NaOH jusqu'au début de la précipitation du sel calcique. On mesure le pH au moment de l'apparition du plus léger trouble, soit le moment où le produit de solubilité est atteint. Connaissant déjà le pH,  $K_1$  et  $K_2$ , on peut alors calculer la concentration des ions  $R^{--}$ ,  $RH^{-}$  et  $Ca^{++}$  et par suite les coefficients d'activité et le produit de solubilité S.

$$S = (Ca^{++}) f_{Ca} \cdot (R^{--}) f_{R^{--}} \quad (9 \text{ bis})$$

La solution initiale est composée de  $100 \text{ cm}^3$  de  $RH_2$   $10^{-2}$ -m.;  $100 \text{ cm}^3$  de  $CaCl_2$   $10^{-2}$ -m. et  $10 \text{ cm}^3$  de HCl  $10^{-1}$ -m., portés à  $220 \text{ cm}^3$ .

Cette solution présente un début d'opalescence après l'addition de  $19,0 \text{ cm}^3$  de NaOH  $0,1$ -n, le pH étant alors de 6,67, et le volume de la solution, de  $239,5 \text{ cm}^3$ . On calcule la concentration des ions  $Ca^{++}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $Na^{+}$  et  $RH^{-}$  ce qui permet d'obtenir la force ionique  $I = 0,0194$  (on néglige  $R^{--}$ ,  $H^{+}$  et  $OH^{-}$ ). La formule limite de *Debye & Hückel* donne les coefficients d'activité qui sont, pour les ions monovalents  $f = 0,845$  et pour les ions divalents  $f = 0,520$ . Des équations (1), (2) et (5) on tire ( $R^{--}$ ), dont la valeur, avec celle de ( $Ca^{++}$ ) est portée dans l'équation (9 bis), et on obtient:

$$S = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ (à } 25^{\circ}\text{)}.$$

Cette valeur est moins précise que celle donnée à la page 519, car il est difficile de déterminer avec une grande précision le début de la précipitation.

#### IV. Etude des complexes du fer(III) avec l'acide oxaldihydroxamique en milieu perchlorique.

*S. K. Dhar & A. K. Das Gupta*<sup>6)</sup> ont fait usage du complexe ferrique de ce réactif en milieu acétique (pH 2–3) pour le dosage indirect du calcium. Par la méthode de *Job*, ils ont montré que ce complexe est constitué de 3 molécules d'acide pour un atome de fer. Tout en en confirmant l'existence, nous avons constaté que l'ion acétique joue

<sup>18)</sup> Z. anorg. Chem. **185**, 387 (1929).

<sup>19)</sup> I. M. Kolthoff & E. B. Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis p. 387, New York 1950.

<sup>20)</sup> B. E. Conway, Electrochemical Data, p. 204, Amsterdam 1952.



un rôle important dans la formation de ce composé. En effet, *en milieu perchlorique*, le comportement est très différent; on décèle la présence d'au moins deux complexes nouveaux, l'un orange pour un grand excès de réactif, l'autre violet lorsque le fer prédomine. Pour étudier ces complexes, nous avons d'abord établi les spectres d'absorption UV. de l'acide aux pH 1,24 et 5,26 et du fer(III) au pH 2,50.

**Tableau III.**

Spectres d'absorption du réactif et du fer(III).  
Appareil Unicam S. P. 500. Cuve de quartz 1 cm.

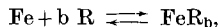
$m\mu$	Densités optiques		$m\mu$	Densités optiques pH 2,50
	pH 5,26	pH 1,24		
320	0,01	0,00	400	0,000
300	0,017	0,005	390	0,001
290	0,026	0,010	380	0,003
280	0,041	0,020	370	0,005
270	0,066	0,043	360	0,009
260	0,115	0,092	350	0,015
250	0,225	0,205	340	0,023
240	0,410	0,405	330	0,032
235	0,53	0,525	320	0,040
230	0,645	0,655	310	0,048
225	0,775	0,77	300	0,054
220	0,835	0,84	290	0,056
218	0,845	0,86	280	0,061
216	0,85	0,86	270	0,074
214	0,845	0,85	260	0,099
212	0,82	0,825	250	0,126
210	0,795	0,82	240	0,149
208	0,755	0,745	230	0,169
206	0,710	0,70		
Spectre de l'acide oxaldihydroxamique $10^{-4}$ m.; pH 1,24 et 5,26 obtenus par un mélange approprié de $\text{NaClO}_4$ $10^{-1}$ -m. et $\text{HClO}_4$ $10^{-1}$ -m.			Spectre du fer(III). Solution de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ , 12 $\text{H}_2\text{O}$ . Titre en Fe: $5 \cdot 10^{-4}$ -m.	

Les deux spectres de l'acide aux pH 5,26 et 1,24 sont très semblables: pas d'absorption sensible dans le visible, maximum d'absorption au voisinage de  $215 m\mu$ .

*Formules et constantes des complexes avec le fer(III).* La méthode de *Meloche*<sup>21)</sup> nous a semblé la plus apte à ces déterminations. Dans les calculs, il n'a pas été tenu compte des activités mais nous avons travaillé à force ionique constante  $I = 0,1$  et au pH 2,80.

<sup>21)</sup> V. M. Meloche & C. F. Hiskey, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1570 (1940).

1. *Etude du complexe orange* (excès d'acide oxaldihydroxamique). Si un ion ferrique réagit avec  $b$  molécules de réactif en présence d'un excès de ce dernier, on peut écrire, en négligeant les charges des particules:



la constante de stabilité du complexe étant définie par:

$$(\text{FeR}_b)/(\text{Fe}) \cdot (\text{R})^b = K \quad (10)$$

(R) = concentration du réactif non complexé.

Nous raisonnons comme si l'acide participait sous toutes ses formes à la formation du complexe (voir page 525). Dans ces conditions,  $K$  est une constante apparente qui dépend du pH, de la température et de la force ionique de la solution.

Soient:  $C_K$  la concentration du complexe  $\text{FeR}_b$ ,  $C_{\text{oFe}}$  la concentration totale du fer et  $C_{\text{oR}}$  la concentration totale du réactif. Partant de l'équation 10, on peut écrire:

$$\frac{C_K}{(C_{\text{oFe}} - C_K)(C_{\text{oR}} - bC_K)^b} = K. \quad (11)$$

On verra plus loin que  $bC_K$  est négligeable par rapport à  $C_{\text{oR}}$ . On peut donc mettre l'équation 11 sous la forme:

$$\frac{C_K}{C_{\text{oFe}}} = \frac{K \cdot (C_{\text{oR}})^b}{1 + K \cdot (C_{\text{oR}})^b} \quad (12)$$

équation qui renferme deux inconnues,  $b$  et  $K$ .

Prenons le cas particulier pour lequel la moitié du fer est complexée:

$$C_K/C_{\text{oFe}} = \frac{1}{2}. \quad (13)$$

Si on fait  $C_{\text{oFe}}$  constant, l'équation (13) sera vérifiée pour une valeur déterminée de la concentration du réactif, que nous désignerons par  $C_{\text{oR}\frac{1}{2}}$ . En introduisant cette valeur dans (12), on a:

$$K = 1/(C_{\text{oR}\frac{1}{2}})^b. \quad (14)$$

Si maintenant nous portons la valeur de  $K$  dans l'équation (12) nous obtenons finalement:

$$C_K = C_{\text{oFe}} \cdot \left( \frac{C_{\text{oR}}}{C_{\text{oR}\frac{1}{2}}} \right)^b \bigg/ \left[ 1 + \left( \frac{C_{\text{oR}}}{C_{\text{oR}\frac{1}{2}}} \right)^b \right], \quad (15)$$

expression qui permet de calculer  $b$  puisqu'on connaît  $C_{\text{oFe}}$  et  $C_{\text{oR}}$  et que  $C_{\text{oR}\frac{1}{2}}$  peut être déterminé expérimentalement.

Pour déterminer le coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$  du complexe, on mesure la densité optique d'une solution renfermant une quantité connue d'ion  $\text{Fe}^{+++}$  et un excès suffisant de réactif.

Soient:  $C_{\text{oFe}} = 2 \cdot 10^{-4}$ -m.;  $C_{\text{oR}} = 5 \cdot 10^{-2}$ -m. (réactif en excès).

Les mesures ont été faites avec l'absorptiomètre *Spekker-Hilger*, filtre Ilford 603, cuve  $l = 4$  cm, milieu perchlorique;  $\text{pH} = 2,80$ . Pour la densité limite optique, on trouve:

$$D_1 = C_K \varepsilon = 1,40. \quad (16)$$

$C_K$  représente la concentration du complexe, qui, dans ce cas, est aussi la concentration totale du fer  $C_{\text{OFe}}$ .

Donc  $\varepsilon = 1750$ .

Comme la coloration suit la loi de *Lambert-Beer*, on peut ici encore, par une simple mesure de la densité optique, connaître la concentration du complexe dans toute solution.

**Détermination de  $C_{\text{OR}\frac{1}{2}}$ .** Le tableau IV donne les densités optiques pour différentes concentrations de réactif, celle du fer restant constante et égale à  $2 \cdot 10^{-4}$ -m. Lorsque la densité optique est de 0,70, la moitié du fer est complexée. A cette valeur correspond par extrapolation sur courbe (fig. 3):

$$C_{\text{OR}\frac{1}{2}} = 3,5 \cdot 10^{-4}\text{-m.}$$

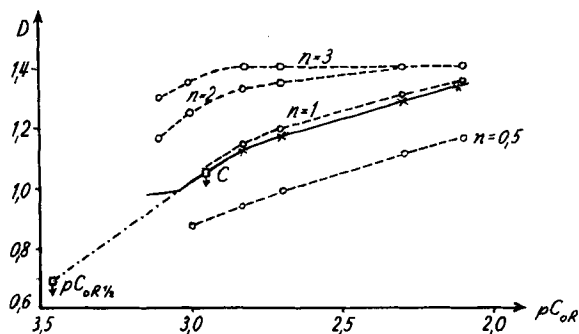


Fig. 3.

- x—x— Courbe expérimentale
- · · · — Extrapolation
- o—o— Courbes calculées pour différentes valeurs de  $n$ .

**Tableau IV.**

$$C_{\text{OFe}} = 2 \cdot 10^{-4}\text{-m.}$$

$D_{\text{mes.}}$	$C_{\text{OR}}$ m.	$D_{\text{cal.}}$ $b = \frac{1}{2}$	$D_{\text{cal.}}$ $b = 1$	$D_{\text{cal.}}$ $b = 2$	$D_{\text{cal.}}$ $b = 3$
1,35	$8 \cdot 10^{-3}$	1,16	1,34	1,40	1,40
1,29	$5 \cdot 10^{-3}$	1,11	1,305	1,40	1,40
1,17	$2 \cdot 10^{-3}$	0,99	1,19	1,35	1,40
1,13	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,945	1,14	1,33	1,40
1,02	$1 \cdot 10^{-3}$	0,88	1,03	1,25	1,35
0,97	$8 \cdot 10^{-4}$	—	0,975	1,17	1,30
0,95	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—

*Détermination de b.* Nous comparons les valeurs des densités optiques mesurées, aux densités optiques calculées au moyen de l'équation (15), qui donne  $C_K$  calculé, et de l'équation (16) à partir de laquelle on obtient  $D_{\text{cal}}$ . On constate (tableau IV) que les valeurs concordent pour  $b=1$ . Ce complexe orange est donc constitué d'un atome de fer et d'une molécule d'acide (symbole  $RFe$ ).

*Détermination de la constante de stabilité K.* Au moyen de l'équation (14), on obtient:

$$K = 2,9 \cdot 10^3,$$

ce qui donne pour la constante du complexe

$$K_c = 3,5 \cdot 10^{-4}.$$

*Remarques.* 1. La courbe de *Meloché* est utilisable pour des rapports conc. tot. du réactif/conc. tot. du fer  $> 4$ .

Pour des valeurs inférieures, il n'est plus possible de négliger  $bC_K$  par rapport à la formation partielle d'un autre complexe. C'est la raison pour laquelle nous avons eu recours à l'extrapolation pour déterminer  $C_{OR\frac{1}{4}}$ .

On peut éviter cette extrapolation en posant par exemple:

$$C_K/C_{OFe} = 3/4,$$

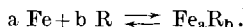
qui convient pour une seule concentration de réactif  $C_{OR\frac{1}{4}}$ .

Par un calcul analogue à celui déjà décrit, on obtient

$$K = 3/(C_{OR\frac{1}{4}})^b \quad (17) \quad \text{et} \quad C_K = C_{OFe} \left( \frac{C_{OR}}{C_{OR\frac{1}{4}}} \right)^b \cdot 3 / \left[ 1 + \left( \frac{C_{OR}}{C_{OR\frac{1}{4}}} \right)^b \right] \quad (18)$$

Par interpolation on obtient  $C_{OR\frac{1}{4}} = 1,14 \cdot 10^{-3}$ . Pour le calcul de  $b$ , il est procédé comme dit ci-dessus. Là encore les densités optiques coïncident lorsque  $b = 1$ . Quant à la constante de stabilité du complexe, calculée dans ces conditions, elle est de  $K = 2,6 \cdot 10^3$ .

2. Nous avons supposé qu'un seul atome de fer réagissait avec  $b$  molécules de réactif. Considérons maintenant l'équation générale:



En posant  $(\text{Fe}_a \text{R}_b) = C_K$  nous avons

$$K = C_K/(\text{Fe})^a \cdot (\text{R})^b. \quad (19)$$

On peut aussi poser:

$$(\text{Fe}) + a C_K = C_{OFe} \quad (20)$$

$$\text{et } (\text{R}) + b C_K = C_{OR} = x \cdot C_{OFe} \quad (21)$$

ce qui donne finalement:

$$K_c = (C_{OFe} - a C_K)^a \cdot (x C_{OFe} - b C_K)^b / C_K. \quad (22)$$

La méthode de *Meloché* ne peut s'appliquer que lorsqu'un des coefficients est égal à 1. On peut pourtant vérifier si les valeurs de  $a$  et de  $b$  sont simultanément différentes de 1, en portant dans l'équation 22, les valeurs données dans le tableau V.

Ainsi, seules les valeurs de  $K_c$  calculées en faisant  $a = b = 1$  sont sensiblement constantes, ce qui confirme les résultats précédents.

Le complexe orange a donc pour formule  $RFe$  et pour constante de stabilité  $K = 2,6 - 2,9 \cdot 10^3$ .

Tableau V.

$C_K$	$C_{OFe}$	$C_{OR} (= x C_{OFe})$	$K_c$ calculé pour		
			a = 1 b = 1	a = 1 b = 2	a = 2 b = 3
$1,84 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$
$1,67 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$
$1,46 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$

*Discussion de l'erreur.* Elle provient des déterminations de la densité optique (erreur  $\pm 3\%$ ), de l'extrapolation de  $C_{OR\frac{1}{2}}$  (erreur  $\pm 5\%$ ), de l'interpolation de  $C_{OR\frac{3}{4}}$  (erreur  $\pm 3\%$ ). De plus, en tenant compte du fait que la loi de *Lambert-Beer* est approchée, on peut exprimer la constante du complexe de la façon suivante:  $K_c = (3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ .

*Remarque.* Comme il a été dit plus haut pour K,  $K_c$  est une constante apparente qui dépend donc du pH. Si on admet que le complexe orange se forme à partir des ions  $R^{--}$ , il est possible, connaissant les constantes des couples acide-base, de trouver la vraie constante de notre complexe. Elle est de  $K_c = 10^{-14}$ . Si l'équilibre s'établissait avec  $RH^-$ , nous aurions  $K_c = 2 \cdot 10^{-8}$ .

2. *Etude du complexe violet* (excès de fer). Elle a été faite comme pour le complexe orange mais en partant de l'équilibre  $R + a(Fe) \rightleftharpoons Fe_aR$ .

Le coefficient d'extinction moléculaire est de  $\epsilon_{max} = 1463$ . La formule du complexe est  $Fe_2R$  et sa constante apparente:

$$K_c = (5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}.$$

De plus amples détails sont donnés dans la thèse *C. Jegge*<sup>22)</sup>.

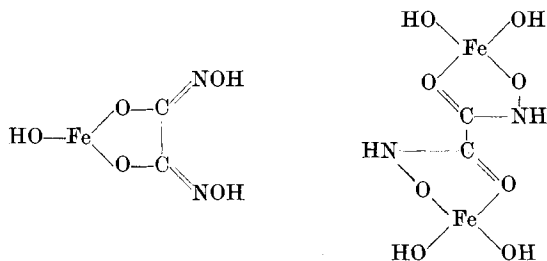
3. *Spectres d'absorption et formules des complexes.* Les spectres ont été établis dans le visible pour une concentration de  $10^{-3}$ -m. du complexe dans l'acide perchlorique au pH 2,80 avec l'appareil Unicam SP 500, épaisseur de la cuve: 1 cm. L'absorption max. du complexe  $RFe_2$  se produit à  $510 m\mu$ , celle du complexe  $RFe$  à  $460 m\mu$ .

Tableau VI.

Densités optiques			Densités optiques		
$\lambda_{m\mu}$	$D_{FeR}$	$D_{Fe_2R}$	$\lambda_{m\mu}$	$D_{FeR}$	$D_{Fe_2R}$
390	0,144	0,024	520	0,135	0,148
400	0,160	0,034	550	0,080	0,130
425	0,204	0,075	575	0,045	0,110
450	0,230	—	600	0,022	0,084
460	0,234	0,124	650	0,011	0,044
470	0,238	—	700	0,005	0,038
480	0,210	0,138	750	0,000	0,006
500	0,176	0,148	800	0,000	0,000
510	0,152	0,152	—	—	—

<sup>22)</sup> Thèse *C. Jegge*, N° 1257, Genève 1956.

Nous proposons comme formules développées de ces complexes



Nos remerciements vont au Professeur *B. Susz* pour l'aide qu'il nous a apportée dans l'étude des spectres infrarouges.

#### RÉSUMÉ.

L'étude de l'acide oxaldihydroxamique solide aux rayons infrarouges, a permis d'en donner la formule probable; les constantes des couples acide-base de ce composé ont été déterminées par pH-métrie en tenant compte des activités ( $K_1 = 1,08 \cdot 10^{-7}$  et  $K_2 = 1,01 \cdot 10^{-9}$ ). Le produit de solubilité du sel de calcium a été obtenu par conductibilité ( $S = 1,8 \cdot 10^{-8}$  à  $25^\circ$ ) et par pH-métrie. Enfin, on a mis en évidence, en milieu perchlorique, avec  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , la formation des complexes 1 Fe + 1 acide et 2 Fe + 1 acide. Les constantes apparentes de ces complexes sont de:  $3,6 \cdot 10^{-4}$  pour le premier et  $5,3 \cdot 10^{-8}$  pour le second.

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

## 65. Recherches sur la formation et les transformations des esters. XI<sup>1)</sup>.

### Note sur la variation de la vitesse d'hydrolyse des acides monoalcoylphosphoriques en fonction du pH

par Emile Cherbuliez et J. Rabinowitz.

(25 I 57)

La vitesse d'hydrolyse des acides monoalcoylphosphoriques varie en fonction du pH d'une manière particulièrement compliquée, comme beaucoup d'auteurs l'ont constaté<sup>2)</sup>: assez grande en milieu très acide, la vitesse d'hydrolyse passe généralement par un minimum vers le

<sup>1)</sup> X: Helv. **39**, 1844 (1956).

<sup>2)</sup> Pour une bibliographie très complète jusqu'en 1950 voir notamment *A. Desjober*, thèses présentées à l'Université de Paris (Lons-le-Saunier 1951).