

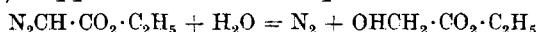
146. Rapport entre la concentration des ions hydrogène et la vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle dans les milieux organiques

par M. Duboux et R. Favre.

(22. IX. 36.)

Les méthodes reposant sur la mesure des vitesses de réaction sont, comme on le sait, les plus précises pour déterminer la concentration des ions H^+ dans les milieux acides. Parmi ces méthodes, celle de *Bredig* et *Fraenkel*, basée sur la catalyse du diazoacétate d'éthyle, occupe certainement la première place, grâce à son extrême sensibilité permettant de mesurer, à la température ordinaire, des concentrations d'ions H^+ de l'ordre de grandeur de 10^{-3} à 10^{-5} ion-gr. par litre.

Sans entrer dans les détails de cette méthode classique qui, au surplus, a déjà fait l'objet de plusieurs publications parues dans ce périodique, rappelons seulement que la vitesse de la réaction:



est, d'après les auteurs précédents, proportionnelle à la concentration des ions H^+ , ce qu'exprime la relation:

$$k = k_H [H^+] \dots \dots \dots (1)$$

où k est la constante de vitesse, définie par l'expression:

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

et k_H le coefficient de proportionnalité des ions H^+ , dépendant de la température et de la nature du milieu dans lequel s'effectue la réaction.

En pratique, on utilise la relation (1) sous la forme $[H^+] = k/k_H$, en mesurant expérimentalement la constante de vitesse k et en supposant connu d'avance le coefficient k_H . Le calcul de $[H^+]$ est, cela va sans dire, d'autant meilleur que k et k_H sont obtenus avec plus de précision. En ce qui concerne les constantes de vitesse, l'expérience nous permet d'affirmer qu'elles sont reproductibles à 1 ou 2% près, à toute dilution d'acide catalyseur. Toutefois, en solution extrêmement diluée, inférieure à 0.0005-m., la méthode devient d'une application difficile et les mesures n'offrent plus la même sécurité.

Quant au coefficient k_H , *Fraenkel*¹⁾ a admis qu'il avait, en milieu aqueux et à la température de 25°, la valeur unique de 38,5,

¹⁾ Z. physikal. Ch. 60, 202 (1907).

quelles que soient la concentration et la nature de l'acide catalysant la réaction. Mais il convient de préciser ici que cet auteur a établi ce facteur 38,5 en étudiant, entre autres, l'action catalytique exercée par des acides organiques partiellement dissociés, dont les concentrations variaient entre 0,0182 à 0,00364 mol.-gr. par litre. En opérant à la même température mais en solution plus diluée, *Duboux et Matavulj*¹⁾ ont montré que ce coefficient diminuait nettement avec la concentration de l'acide organique catalyseur, pour prendre la valeur de 36,7 en solution 0,001-m. et 35,5 en solution 0,0005-m.

Etant donné la précision des mesures qui ont permis le calcul de ces nouveaux facteurs, on ne peut plus admettre, comme on le faisait autrefois, que la constante de vitesse de réaction est rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H⁺ tirée de la méthode des conductibilités électriques. En d'autres termes, il conviendra d'appliquer la relation $[H]^+ = k/k_H$ en tenant compte de la variation de ce coefficient k_H avec la concentration de l'acide catalyseur.

Cette variation ayant été prouvée en solution très diluée, il restait à examiner si elle se produisait aussi en solution relativement plus concentrée, correspondant aux milieux dans lesquels la méthode de la catalyse du diazoacétate d'éthyle est d'un emploi courant. Nous avons donc repris l'étude systématique de la question en faisant varier la concentration de l'acide catalyseur dans de plus larges limites que précédemment: environ 0,01 à 0,0005 mol.-gr. par litre. Les mesures de vitesse devant être effectuées avec le maximum de précision et dans un champ de variation de $[H]^+$ aussi grand que possible, nous avons choisi des acides monobasiques faciles à purifier et de forces très différentes: acides o-nitrobenzoïque, salicylique, benzoïque et acétique. Ce dernier acide, à la fois beaucoup plus soluble et plus faible que les précédents, a pu être étudié à une concentration plus élevée: 0,05-m. environ.

Nous avons également effectué quelques mesures de catalyse dans des milieux contenant un acide organique en présence de son sel de sodium. *Fraenkel* a trouvé que dans les solutions renfermant de l'acide acétique et de l'acétate, le coefficient de proportionnalité k_H prenait la valeur moyenne de 40,5, c'est-à-dire nettement plus élevée que la valeur de 38,5 admise par cet auteur pour les solutions d'acides purs. Il était intéressant de rechercher si le facteur k_H conservait la même valeur pour d'autres mélanges « acide-sel » ou si, au contraire, il variait avec la nature et la composition de ces mélanges. C'est pourquoi nous avons étudié des systèmes tels que:

¹⁾ Helv. 17, 245 (1934).

acide benzoïque-benzoate, acide salicylique-salicylate, etc., en faisant varier suffisamment la proportion des composants.

Dans tous les milieux considérés, nous avons calculé le coefficient k_H par la formule :

$$k_H = \frac{k}{[H^{\cdot}]} \dots \dots \dots (2)$$

impliquant la connaissance préalable de la concentration des ions H^{\cdot} déterminée par la méthode des conductibilités électriques.

Calcul de $[H^{\cdot}]$. L'application de la loi des masses à l'équilibre de dissociation d'un acide organique $AH \rightleftharpoons A' + H^{\cdot}$ donne :

$$K = \frac{[A'] [H^{\cdot}]}{[AH]} \dots \dots \dots (3)$$

où K est la constante de dissociation de l'acide.

Dans le cas d'un *acide pur* de concentration moléculaire C , on a

$$[A'] = [H^{\cdot}] \quad \text{et} \quad [AH] = C - [H^{\cdot}]$$

L'équation (3) prend alors la forme :

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^2}{C - [H^{\cdot}]}$$

d'où l'on tire :

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

Dans le cas d'un mélange *acide-sel*, une partie de l'anion provient de l'acide, l'autre du sel :

$$[A'] = [H^{\cdot}] + \alpha S$$

où α représente le degré de dissociation du sel et S sa concentration moléculaire. L'équation (3) devient alors :

$$K = \frac{([H^{\cdot}] + \alpha S) [H^{\cdot}]}{C - [H^{\cdot}]}$$

d'où l'on tire :

$$[H^{\cdot}] = \frac{-(\alpha S + K) + \sqrt{(\alpha S + K)^2 + 4KC}}{2} \dots \dots \dots (5)$$

Nous ne décrivons pas ici la technique utilisée qui a été celle de *Fraenkel*, modifiée sur quelques points de détail par *Duboux* et *Tsamados*¹⁾. Nous croyons cependant nécessaire de rappeler que toutes nos mesures ont été faites dans des ballons en verre de Jéna ou de Pyrex, en mélangeant directement 0,15 cm³ de diazoacétate d'éthyle avec 20 cm³ de solution acide qu'on refroidissait préalablement, de façon à entraver autant que possible la marche de la réaction avant la fermeture du ballon : on évitait ainsi l'emploi du petit tube en *U* pour l'introduction de l'ester. Pour tout ce qui concerne la purification du diazoacétate d'éthyle, de l'eau distillée et des acides, le nettoyage de la verrerie et les précautions spéciales qu'il faut prendre pour mener à bien des mesures de précision, nous nous référons aux indications de *Duboux* et *Matavulj*²⁾.

¹⁾ Helv. 7, 865 (1924).

²⁾ Voir aussi: *R. Favre*, Thèse, Lausanne 1936.

Tableau I.
Catalyseur: Acide acétique.
 $K = 18 \times 10^{-6}$

C = 0,04885 [H ⁺] = 0,000929			C = 0,003750 [H ⁺] = 0,000251		
<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³	<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³
0	28,45	—	0	32,06	—
2	26,45	36,38	9	29,51	9,21
4	24,60	36,30	12	28,71	9,19
6	22,90	36,16	15	27,91	9,24
8	21,30	36,16	21	26,46	9,15
10	19,80	36,30	36	23,06	9,15
14	17,10	36,31	45	21,16	9,24
18	14,80	36,25	57	18,96	9,21
22	12,80	36,23	69	16,91	9,26
26	11,10	36,16	84	14,66	9,30
30	9,60	36,16	99	12,76	9,30
		<u>36,24</u>			<u>9,22</u>
	2e expérience	36,04		2e expérience:	9,36
	<i>k</i> moyen = 0,03614			<i>k</i> moyen = 0,00929	
	$k_H = \frac{0,03614}{0,000929} = 38,9$			$k_H = \frac{0,00929}{0,000251} = 37,0$	
C = 0,000977 [H ⁺] = 0,000124			C = 0,0004885 [H ⁺] = 0,0000852		
<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³	<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³
0	29,20	—	0	30,30	—
15	27,25	4,60	40	26,90	2,97
25	26,05	4,57	60	25,30	3,00
40	24,25	4,64	80	23,85	2,99
60	22,00	4,57	100	22,40	3,02
70	21,00	4,71	120	20,95	3,07
80	20,05	4,70	140	19,70	3,07
100	18,30	4,66	160	18,50	3,08
120	16,65	4,67	200	16,30	3,09
150	14,45	4,69	230	14,85	3,10
180	12,65	4,64	300	11,90	3,12
		<u>4,64</u>			<u>3,05</u>
	Autres exp.:	4,55; 4,54; 4,56		2e expérience:	3,02
	<i>k</i> moyen = 0,00457			<i>k</i> moyen = 0,003035	
	$k_H = \frac{0,00457}{0,000124} = 36,9$			$k_H = \frac{0,003035}{0,0000852} = 35,6$	

Tableau II. Catalyseur: Acide benzoïque
 $K = 60 \times 10^{-6}$

C = 0,009925 [H ⁺] = 0,000742			C = 0,003255 [H ⁺] = 0,000413			C = 0,0009925 [H ⁺] = 0,0002159		
t	a - x	k × 10 ³	t	a - x	k × 10 ³	k × 10 ³		
0	26,34	—	0	27,10	—	1ère expérience: 7,93		
6	22,09	29,30	6	24,70	15,41	2e expérience: 8,07		
9	20,24	29,23	9	23,55	15,57	k moyen = 0,00800		
12	18,54	29,23	12	22,50	15,48	$k_H = \frac{0,00800}{0,0002159} = 37,0$		
15	16,99	29,20	15	21,50	15,41	(A la même concentration, Dubouz et Matavulj ont obtenu: $k_H = 36,5$)		
18	15,54	29,27	18	20,50	15,50	C = 0,0004962		
24	12,99	29,40	21	19,60	15,41	[H ⁺] = 0,0001451		
30	10,99	29,09	27	17,85	15,48	k × 10 ³		
36	9,14	29,37	33	16,30	15,41	1ère expérience: 5,24		
54	5,39	29,35	45	13,50	15,48	2e expérience: 5,24		
72	3,14	29,51	87	7,00	15,57	3e expérience: 5,26		
		29,29			15,47	k moyen = 0,00525		
Autres exp.: 28,77; 29,14; 29,05; 28,58			2e expérience: 15,35			$k_H = \frac{0,00525}{0,0001451} = 36,2$		
k moyen = 0,02897			k moyen = 0,01541			(A la même conc., les auteurs précédents ont obtenu: $k_H = 35,1$)		
$k_H = \frac{0,02897}{0,000742} = 39,0$			$k_H = \frac{0,01541}{0,000413} = 37,3$					

Tableau III. Catalyseur: Acide salicylique
 $K = 1020 \times 10^{-6}$

C = 0,009925 [H ⁺] = 0,002712			C = 0,004962 [H ⁺] = 0,001797			C = 0,0009925 [H ⁺] = 0,0006180		
t	a - x	k × 10 ³	t	a - x	k × 10 ³	k × 10 ³		
0	11,70	—	0	14,30	—	1ère expérience: 23,18		
2	9,45	106,6	4	10,90	67,8	2e expérience: 22,92		
4	7,60	107,6	6	9,50	68,1	k moyen = 0,02305		
6	6,15	107,0	8	8,30	67,9	$k_H = \frac{0,02305}{0,000618} = 37,3$		
8	5,00	106,1	10	7,25	67,8	(A la même conc., les auteurs précédents ont obtenu: $k_H = 36,8$)		
10	4,05	105,9	12	6,35	67,7	C = 0,0004962		
14	2,70	104,6	14	5,50	68,2	[H ⁺] = 0,0003654		
		106,3	16	4,85	67,5	k × 10 ³		
2e expérience: 105,7			18	4,25	67,3	1ère expérience: 13,24		
k moyen = 0,1060			20	3,70	67,5	2e expérience: 13,00		
					67,8	k moyen = 0,01312		
			2e expérience: 67,6			$k_H = \frac{0,01312}{0,0003654} = 35,9$		
k moyen = 0,1060			k moyen = 0,0677			(A la même conc., les auteurs précédents ont obtenu: $k_H = 35,8$)		
$k_H = \frac{0,1060}{0,002712} = 39,1$			$k_H = \frac{0,0677}{0,001797} = 37,7$					

Tableau IV.

Catalyseur: Acide o-nitrobenzoïque

$$K = 6160 \times 10^{-6}$$

C = 0,004962 [H ⁺] = 0,003249			C = 0,001985 [H ⁺] = 0,001580		
<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³	<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³
0	17,50	—	0	23,70	—
1	15,50	121,2	2	21,05	59,2
2	13,70	122,2	3	19,85	59,0
3	12,10	122,8	4	18,75	58,5
4	10,75	121,7	5	17,65	58,8
5	9,50	122,0	6	16,70	58,3
6	8,40	122,1	7	15,75	58,3
8	6,65	120,6	8	14,85	58,3
11	4,65	120,3	9	14,00	58,4
		121,6	10	13,20	58,4
2e expérience: 122,0			58,6		
<i>k</i> moyen = 0,1218			<i>k</i> moyen = 0,0578		
$k_H = \frac{0,1218}{0,003249} = 37,5$			$k_H = \frac{0,0578}{0,00158} = 36,6$		
C = 0,0009925 [H ⁺] = 0,0008700			C = 0,0004962 [H ⁺] = 0,0004617		
<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³	<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i> × 10 ³
0	27,95	—	0	29,15	—
2	26,20	32,3	9	24,95	17,25
6	22,95	32,8	12	23,70	17,20
8	21,50	32,8	15	22,55	17,08
10	20,20	32,5	18	21,40	17,14
12	18,90	32,5	21	20,35	17,08
14	17,70	32,6	24	19,35	17,04
16	16,60	32,5	27	18,40	17,00
20	14,55	32,6	30	17,45	17,08
24	12,85	32,3	35	16,10	16,92
28	11,25	32,5	40	14,85	16,83
		32,5			17,06
2e expérience: 31,6			2e expérience: 16,68		
<i>k</i> moyen = 0,0320			<i>k</i> moyen = 0,01687		
$k_H = \frac{0,0320}{0,00087} = 36,8$			$k_H = \frac{0,01687}{0,0004617} = 36,5$		

RÉSULTATS.

a) *Catalyse par les acides purs.*

Dans les tableaux ci-dessus, nous reproduisons les résultats de nos mesures et calculs, en exprimant les concentrations C de l'acide et $[H^.]$ de l'ion hydrogène respectivement en mol.-gr. et ion-gr. par litre. La concentration des ions $H^.$ a été calculée au moyen de la relation (4), tandis que le coefficient k_H a été obtenu par application de l'équation (2).

La température des expériences était de 25° , et le calcul des constantes de vitesse a été fait en comptant le temps t en minutes. Les volumes d'azote $a - x$ sont exprimés en cm^3 .

L'examen des tableaux I à IV nous permet de constater que, pour tous les acides étudiés, le coefficient de proportionnalité k_H diminue régulièrement avec la concentration de l'acide catalyseur. La diminution, sans être très forte, est cependant assez nette pour ne laisser aucun doute sur la réalité du phénomène. Nous pouvons donc confirmer pleinement les résultats obtenus précédemment par l'un de nous en solutions acides très diluées, sans infirmer aucunement d'ailleurs les premières recherches de *Fraenkel* effectuées dans des milieux relativement plus concentrés.

Tableau V.
Valeurs du coefficient k_H , à 25°

Catalyseurs	Concentration de l'acide catalyseur en mol.-gr. par litre									
	C = 0,04885	C = 0,0009925	C = 0,004962	C = 0,003750	C = 0,003255	C = 0,001985	C = 0,0009925	C = 0,0009770	C = 0,0004962	C = 0,0004885
Acide acétique . .	38,9			37,0				36,9		35,6
Acide benzoïque .		39,0			37,3		37,0		36,2	
Acide salicylique .		39,1	37,7				37,3		35,9	
Acide o-nitrobenz.			37,5			36,6	36,8		36,5	
k_H moyen =	38,9	39,0	37,6	37,0	37,3	36,6	37,0	36,9	36,2	35,6

En effet, le tableau V, qui résume l'ensemble de nos résultats, montre que nos valeurs moyennes de k_H en solutions 0,0009925-m. et 0,0004962-m. sont respectivement 37,0 et 36,2, chiffres très voisins de ceux obtenus par *Duboux* et *Matavulj* aux mêmes concentrations, soit 36,7 et 35,5. D'autre part, si l'on prend la moyenne des coefficients obtenus pour tous les acides, dans les limites de

concentrations comprises entre 0,04885-m. et 0,00375-m., on trouve $k_H = 38,2$, soit une valeur presque identique à celle de 38,5 obtenue par *Fraenkel* en opérant à peu près dans le même champ de dilutions. La concordance des chiffres est d'autant plus remarquable que les acides étudiés étaient de nature différente et que les techniques utilisées par les auteurs n'étaient pas exactement les mêmes.

Le tableau V fait ressortir encore que les valeurs du coefficient contenues dans une même colonne verticale sont presque identiques: k_H est donc indépendant de la nature et de la force de l'acide catalysant la réaction. Enfin, on voit qu'en passant d'une concentration extrême à l'autre, k_H varie de 39,0 à 35,6, ce qui représente une diminution de 8,7%. Les petites irrégularités constatées dans cette baisse sont dues au fait que, malgré tous les soins apportés à l'exécution des mesures cinétiques, les constantes de vitesse restent entachées d'erreurs de l'ordre de 1 à 2%.

b) *Catalyse par les mélanges « acide-sel ».*

Dans les tableaux suivants, nous avons consigné les résultats obtenus en catalysant la réaction par différents mélanges « acide-sel ». Les concentrations C de l'acide et S du sel de sodium sont toujours exprimées en mol.-gr. par litre de solution totale. La concentration des ions H^+ a été calculée, dans tous les milieux, par l'équation (5). Le degré de dissociation α du sel, entrant dans la formule, a été, dans chaque cas particulier, calculé au moyen de la relation

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty},$$

où A et A_∞ représentent les conductibilités équivalente et limite du sel considéré. Pour ces calculs, nous avons utilisé les données connues de conductibilité des benzoate, salicylate de sodium, etc., en admettant, sans d'ailleurs commettre d'erreur appréciable, que la présence d'acide organique ne modifie pas le degré de dissociation du sel alcalin¹⁾.

Enfin, le coefficient k_H a été calculé, comme précédemment, au moyen de l'équation (2).

¹⁾ Les conductibilités équivalentes A et A_∞ relatives aux sels organiques étant connues à 1 ou 2% près, le degré de dissociation de ces électrolytes, tiré de la relation

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty}$$

ne saurait être déterminé avec plus de précision. On pouvait alors se demander dans quelle mesure une erreur de cet ordre était capable de fausser le calcul de $[H^+]$ par l'équation (5). Pour élucider ce point, nous avons calculé $[H^+]$ dans un des milieux étudiés contenant 0,0201-m. acide benzoïque et 0,0097-m. benzoate, en admettant successivement $\alpha = 0,89$ et 0,91; nous avons obtenu respectivement $[H^+] = 0,0001365$ et 0,0001337. Dans un autre milieu contenant 0,00203-m. acide salicylique et 0,00194-m. salicylate, en attribuant à α les valeurs 0,97 ou 0,99, nous avons calculé $[H^+] = 0,000592$ ou 0,000587. En procédant à d'autres calculs du même genre, nous avons pu vérifier qu'un écart de 2% sur le degré de dissociation du sel organique entraînait une erreur maximum de 2% sur la concentration des ions H^+ : erreur pratiquement négligeable étant donné le but poursuivi dans cette étude.

Tableau VI.

Catalyseur: Acide acétique + acétate de sodium.

$$K_{\text{acide}} = 18 \times 10^{-6}$$

C = 0,003452		$\alpha = 0,97$
S = 0,001185		$[\text{H}^+] = 0,0000513$
t	$a - x$	$k \times 10^3$
0	34,70	—
20	33,30	2,05
30	32,60	2,08
40	31,95	2,06
60	30,55	2,12
90	28,77	2,08
130	26,43	2,09
150	25,38	2,08
170	24,33	2,09
		2,08
		2e expérience: 2,01
		k moyen = 0,002045
		$k_{\text{H}} = \frac{0,002045}{0,0000513} = 39,9$

Le tableau XI, qui résume les précédents, contient toutes les valeurs de k_{H} obtenues pour les divers mélanges « acide-sel » étudiés. Il nous apporte la confirmation de ce que nous avons déjà observé en milieu acide pur, à savoir que la vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle n'est pas rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H^+ . En comparant les tableaux XI et V, on remarque immédiatement que le coefficient k_{H} varie dans de plus larges limites lorsque l'acide catalyseur se trouve en présence de son sel alcalin que lorsqu'il est seul en solution. Dans le premier cas, k_{H} diminue de 16,5%, tandis que dans le second la diminution du coefficient atteint seulement 8,7%.

La cause de cette variation ne paraît d'ailleurs pas la même dans l'un et l'autre cas. Alors qu'en solution d'acide pur, la diminution du rapport $k/[\text{H}^+]$ résulte, comme nous l'avons montré précédemment, de la dilution de plus en plus grande de l'acide catalyseur, dans le milieu « acide-sel » l'influence de la dilution paraît négligeable et il semble que la variation de ce rapport soit due plutôt à la force de l'acide catalysant la réaction. En effet, en examinant la dernière colonne du tableau XI, on constate que les valeurs les plus élevées du rapport $k/[\text{H}^+]$, soit 39,9 et 38,1, correspondent aux mélanges « acide acétique-acétate » et « acide benzoïque-benzoate » constitués par des acides faibles; par contre les valeurs les plus basses, soit 33,3 et 33,7, se rapportent aux mélanges « acide salicylique-salicylate » et « acide o-bromobenzoïque-bromobenzoate » formés par des acides relativement plus forts.

Tableau VII.

Catalyseur: Acide benzoïque + benzoate de sodium

$$K_{\text{acide}} = 60 \times 10^{-6}$$

C = 0,02489 α = 0,94 S = 0,00242 [H·] = 0,000522			C = 0,00997 α = 0,95 S = 0,00194 [H·] = 0,000275		
t	a - x	k × 10 ³	t	a - x	k × 10 ³
0	27,62	—	0	23,03	—
10	22,68	19,70	15	19,69	10,44
20	18,64	19,66	30	16,82	10,46
30	15,35	19,57	45	14,43	10,38
40	12,58	19,66	65	11,70	10,40
50	10,23	19,86	95	8,65	10,31
65	7,54	19,96			10,40
85	5,18	19,68			2e expérience: 10,74
		19,73			
	2e expérience	19,96			
	k moyen = 0,01984			k moyen = 0,01057	
	$k_{\text{H}} = \frac{0,01984}{0,000522} = 38,0$			$k_{\text{H}} = \frac{0,01057}{0,000275} = 38,4$	
C = 0,0201 α = 0,89 S = 0,0097 [H·] = 0,0001365			C = 0,001985 α = 0,96 S = 0,000993 [H·] = 0,0001055		
t	a - x	k × 10 ³	t	a - x	k × 10 ³
0	23,05	—	0	27,95	—
25	20,31	5,06	10	26,80	4,20
55	17,49	5,02	20	25,70	4,20
75	15,78	5,05	30	24,64	4,20
105	13,60	5,03	40	23,61	4,21
135	11,80	4,96	50	22,62	4,23
155	10,69	4,95	70	20,76	4,24
		5,01	90	19,11	4,23
			110	17,57	4,21
					4,21
				2e expérience: 4,09	
	k = 0,00501			k moyen = 0,00415	
	$k_{\text{H}} = \frac{0,00501}{0,0001365} = 36,7$			$k_{\text{H}} = \frac{0,00415}{0,0001055} = 39,3$	

Tableau VIII.

Catalyseur: Acide phénylglycolique + phénylglycolate de sodium

$$K_{\text{acide}} = 417 \times 10^{-6}$$

C = 0,00201 α = 0,97 S = 0,00097 [H·] = 0,000461			C = 0,00253 α = 0,95 S = 0,00194 [H·] = 0,000396		
t	a - x	k × 10 ³	t	a - x	k × 10 ³
0	25,61	—	0	21,20	—
10	21,80	16,08	10	18,50	13,62
20	18,49	16,26	20	16,11	13,71
30	15,58	16,53	40	12,35	13,50
45	12,14	16,56	60	9,49	13,38
60	9,42	16,65	90	6,41	13,27
80	6,92	16,33			13,50
		16,40			2e expérience: 13,42
		2e expérience: 16,20			
		k moyen = 0,0163			k moyen = 0,01346
		$k_{\text{H}} = \frac{0,0163}{0,000461} = 35,4$			$k_{\text{H}} = \frac{0,01346}{0,000396} = 34,0$

Tableau IX.

Catalyseur: Acide salicylique + salicylate de sodium

$$K_{\text{acide}} = 1020 \times 10^{-6}$$

C = 0,00201 α = 0,99 S = 0,00097 [H·] = 0,00075			C = 0,00203 α = 0,97 S = 0,00194 [H·] = 0,000592			C = 0,01038 α = 0,88 S = 0,01940 [H·] = 0,000567		
t	a - x	k × 10 ³	t	a - x	k × 10 ³	t	a - x	k × 10 ³
0	15,15	—	0	27,49	—	0	22,93	—
15	10,38	25,2	10	22,50	20,0	10	19,02	18,7
25	8,08	25,1	30	15,12	19,9	20	15,74	18,8
35	6,29	25,1	40	12,32	20,0	30	13,02	18,8
50	4,38	24,8	50	10,07	20,1	45	9,81	18,9
70	2,75	24,4	70	6,92	19,7	60	7,45	18,7
		24,9			19,9			18,8
		2e expérience: 25,3			2e expérience: 19,3			
		k moyen = 0,0251			k moyen = 0,0196			k = 0,0188
		$k_{\text{H}} = \frac{0,0251}{0,00075} = 33,5$			$k_{\text{H}} = \frac{0,0196}{0,000592} = 33,1$			$k_{\text{H}} = \frac{0,0188}{0,000567} = 33,2$

Tableau X.

Catalyseur: Acide o-bromobenzoïque + bromobenzoate de sodium

$$K_{\text{acide}} = 1450 \times 10^{-6}$$

$C = 0,00203$	$\alpha = 0,95$	
$S = 0,00194$	$[H^+] = 0,00073$	
t	$a - x$	$k \times 10^3$
0	29,10	—
5	25,76	24,35
10	22,59	25,30
15	19,90	25,30
25	15,49	25,18
35	12,07	25,11
45	9,49	24,86
		25,02
		2e expérience: 24,15
		k moyen = 0,02458
		$k_H = \frac{0,02458}{0,00073} = 33,7$

Tableau XI.

Valeurs du coefficient k_H dans les mélanges « acide-sel », à 25°

Catalyseurs	Concentration en mol.-gr. par litre		Rapport acide/sel	$k_H = \frac{k}{[H^]}$
	acide	sel		
Acide acétique + acétate	0,003452	0,001185	2,91	39,9
Acide benzoïque + benzoate	0,02489	0,00242	10,30	38,0
	0,00997	0,00194	5,14	38,4
	0,02010	0,00970	2,07	36,7
	0,001985	0,000993	2,00	39,3
Acide phénylglyco- lique + phényl- glycolate	0,00201	0,00097	2,07	35,4
	0,00253	0,00194	1,30	34,0
Acide salicylique + salicylate	0,00201	0,00097	2,07	33,5
	0,00203	0,00194	1,04	33,1
	0,01038	0,01940	0,53	33,2
Acide o-bromo- benzoïque + bromobenzoate	0,00203	0,00194	1,04	33,7
k_H moyen = 36,0				

Il convient de remarquer à ce propos que la concentration des ions H^+ , qui permet de déterminer le rapport $k/[H^+]$, ne peut pas être calculée avec la même sécurité si l'acide est mélangé au sel que s'il est pur en solution. En effet, l'équation (5), déduite de (3), implique la validité de la théorie de la dissociation en ce qui concerne le « produit ionique ». Or, il n'est pas certain que la loi des masses s'applique rigoureusement dans ces milieux complexes, ou encore que le degré de dissociation α du sel, entrant dans cette équation, puisse encore être calculé exactement par la méthode des conductibilités électriques. Quoi qu'il en soit, nous ne sommes pas en mesure de faire un calcul plus précis de $[H^+]$ dans ces mélanges « acide-sel », aussi devons-nous admettre la réalité de la variation de $k/[H^+]$, en l'attribuant à la force de l'acide catalyseur.

Le tableau XI nous montre encore que les concentrations respectives d'acide et de sel paraissent sans influence appréciable sur le coefficient k_H . Les valeurs de k_H obtenues pour les mélanges « acide benzoïque-benzoate », où le rapport acide/sel variait dans la proportion de 10,3 à 2, sont, aux erreurs d'expérience près, presque identiques. Pour les mélanges « acide salicylique-salicylate », k_H est aussi resté sensiblement constant, bien que le rapport acide/sel ait varié de 2,07 à 0,53¹⁾.

Relevons enfin que le coefficient de proportionnalité moyen, $k_H = 36,0$, déduit de tous les mélanges « acide-sel » étudiés, est voisin de celui qu'on obtient en faisant la moyenne des coefficients obtenus en milieux acides purs (tableau V), soit $k_H = 37,2$.

CONCLUSIONS.

I. Nos recherches sur la décomposition du diazoacétate d'éthyle confirment en les complétant celles que nous avons effectuées précédemment en solutions très diluées. Que l'agent catalytique, en l'espèce un acide organique, soit pur ou mélangé à son sel sodique, *la constante de vitesse de réaction n'est, dans aucun cas, rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H^+ tirée des conductibilités électriques.* Cette conclusion s'applique à toute concentration d'acide catalyseur.

Dans le cas où l'action catalytique est due à un acide organique pur, le coefficient de proportionnalité k_H diminue progressivement avec la concentration de l'acide et prend, à 25°, toutes les valeurs comprises entre 39,0 et 35,5, correspondant respectivement à des solutions environ 0,04-m. et 0,0005-m.

Si le catalyseur est un acide organique mélangé à son sel alcalin, le coefficient varie dans de plus larges limites, 39,9 à 33,3, suivant la force de l'acide entrant dans la composition du mélange.

On voit donc que si la décomposition du diazoacétate d'éthyle est due essentiellement à l'action des ions H^+ , il y a cependant

¹⁾ La même constatation résulte des mesures de *Fraenkel* relatives aux mélanges « acide acétique-acétate ». La valeur moyenne de k_H , obtenue pour ces milieux, est de 40,5, et ce coefficient ne paraît pas non plus influencé par le rapport acide/sel qui varie de 45 à 10.

d'autres facteurs secondaires, pour l'instant inconnus, qui interviennent encore dans le processus catalytique.

II. Au point de vue pratique, la méthode de *Bredig* et *Fraenkel* n'en reste pas moins capable de fournir une mesure quantitative précise des ions H⁺, alors même que la vitesse de la réaction n'est pas strictement proportionnelle à la concentration de ces ions. Pour cela, il suffit d'appliquer la formule:

$$[H^+] = \frac{k}{k_H}$$

en tenant compte de la variation de k_H avec la concentration de l'acide (tableau V), ou la nature du mélange « acide-sel » catalysant la réaction (tableau XI).

Dans les milieux d'acides organiques purs, on prendra pour k_H , en solution aqueuse et à 25°, les valeurs suivantes:

Acidité, en mol.-gr. par litre = 0,1—0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005
k_H =	39,0	38,0	37,3	36,7
			36,7	36,0

En adoptant, suivant les cas, l'un ou l'autre de ces coefficients, on obtiendra, à 1—3% près, la concentration des ions H⁺ telle qu'on peut la déterminer par conductibilité électrique.

Si le catalyseur est un mélange d'acides et de sels organiques, on prendra la valeur moyenne $k_H = 36,0$, qui permettra de faire encore un calcul approximatif de cette concentration. Cette valeur coïncide presque exactement avec celle de 36,8 que *Duboux* et *Frommelt* ont obtenue dans les solutions d'acides organiques dibasiques partiellement neutralisés¹⁾.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique
de l'Université.

147. Nachtrag zu den Flavinsynthesen: krystallisierte Zwischenprodukte

von P. Karrer und H. Meerwein.

(25. IX. 36.)

Zwischenprodukt der Lactoflavinsynthese²⁾ ist [2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*d*,1'-ribamin II. Diese Verbindung wurde bisher nicht isoliert, sondern in Lösung direkt mit Alloxan zum Lactoflavin umgesetzt. Es gelingt aber, auch dieses Zwischenprodukt in

¹⁾ J. chim. phys. **24**, 253 (1927).

²⁾ P. Karrer, K. Schöpp und F. Benz, Helv. **18**, 426 (1935). — H. v. Euler, P. Karrer, M. Malmberg, K. Schöpp, F. Benz, B. Becker, P. Frei, Helv. **18**, 522 (1935).