

Die Lauryl-, Tetradecyl- und Cetyl-isochinoliniumchloride kristallisieren mit Wasser (2 Mol, von denen eines beim Trocknen partiell entweicht).

	Lauryl-isochinolinium-chlorid + 1 H ₂ O	Tetradecyl-isochinolinium-chlorid + 1 H ₂ O	Cetyl-isochinolinium-chlorid + 2 H ₂ O
Ber. C	71,63%	72,67%	70,50%
H	9,74%	10,08%	10,34%
N	mit 1 bzw. 2 Mol H ₂ O		3,92%
Cl			8,33%
Gef. C	71,51%	72,34%	70,99%
H	9,89%	9,94%	10,22%
N			4,00%
Cl			7,97%

Isonicotinsäure-amid-jodmethylat.

Darstellung aus Isonicotinsäure-amid durch Kochen mit Methyljodid und Alkohol. Gelbliche Krystalle Smp. 255°.

C₇H₉ON₂J Ber. C 31,81 H 3,40 N 10,60%
Gef. „ 31,89 „ 3,58 „ 10,44%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

32. Application de la formule d'Arrhénius relative à l'influence de la température sur la vitesse d'inversion du saccharose dans les milieux chlorhydriques concentrés

par M. Duboux.

(9. II. 38.)

On calcule la variation de la constante de vitesse d'une réaction, due à un changement de température, au moyen de la formule d'Arrhénius:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = A \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1)$$

où k_2 et k_1 sont les constantes de vitesse correspondant aux températures absolues T_2 et T_1 , et A une constante dépendant de la réaction étudiée. Dans le cas de l'inversion du saccharose sous l'influence d'un acide, $A = 5568^1$) lorsqu'on calcule les constantes de vitesse par la formule (7) indiquée plus loin.

¹⁾ En faisant usage des logarithmes népériens, le coefficient A prend la valeur 12820 donnée par Arrhénius.

En solution diluée d'acide, ce coefficient A a toujours été considéré comme étant constant et indépendant de la concentration du catalyseur. C'est ainsi que les expériences de *Spohr*, relatives à l'inversion du sucre en présence d'acides 0,25-n., ont permis de vérifier l'exactitude de la relation (1) et du coefficient 5568, dans l'intervalle de température compris entre 25° et 55°.

Lorsque l'inversion du saccharose a lieu en présence d'acide chlorhydrique concentré ou encore en présence d'acide additionné de chlorure, je me propose de montrer qu'en réalité le coefficient A diminue nettement au fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente. La démonstration repose sur l'observation suivante qui a été soumise au contrôle expérimental :

Considérons un certain nombre d'expériences d'inversion effectuées à température constante, en choisissant comme catalyseur soit l'acide chlorhydrique pur à différentes concentrations, soit des mélanges tels que HCl + NaCl, HCl + MgCl₂ etc., dans lesquels on fait varier les proportions respectives d'acide et de sel tout en maintenant constante la molalité totale en ions Cl'. En désignant par *m* la molalité de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire sa concentration équivalente rapportée à 1000 gr. d'eau, on constate alors, aussi bien dans le cas où l'acide est pur que dans celui où il est mélangé à un chlorure, que $\lg k/m$ est une fonction linéaire de *m*, de la forme :

$$\lg \frac{k}{m} = \alpha + \beta m \quad (2)$$

où α et β sont des constantes qui varient avec la température et la nature du catalyseur. En portant sur un graphique les valeurs de $\lg k/m$ en fonction de *m* croissant, on obtient ainsi, pour chaque catalyseur, une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à α et dont le coefficient angulaire β détermine l'angle *a* que fait la droite avec une parallèle à l'axe des abscisses. Ainsi, dans la figure 2, représentant les résultats obtenus à 25°, ces valeurs sont désignées par α_2 , β_2 et a_2 pour les différents catalyseurs utilisés.

Si l'on considère maintenant deux séries de mesures d'inversion effectuées à deux températures différentes, T₂ et T₁, mais en présence du même catalyseur — soit HCl pur, soit un des mélanges sus-indiqués — on pourra, pour chacun de ces milieux, écrire les équations suivantes :

$$\lg \frac{k_2}{m} = \alpha_2 + \beta_2 m \quad (3)$$

$$\lg \frac{k_1}{m} = \alpha_1 + \beta_1 m \quad (4)$$

d'où, en retranchant membre à membre¹⁾, on obtient :

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = (\alpha_2 - \alpha_1) - (\beta_1 - \beta_2) m. \quad (5)$$

En combinant les équations (1) et (5), on obtient la relation cherchée :

$$A = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) - (\beta_1 - \beta_2) m}{(T_2 - T_1)/T_1 T_2} \quad (6)$$

qui montre immédiatement que le coefficient A entrant dans la formule d'Arrhénius, contrairement à ce que l'on a toujours admis jusqu'ici, diminue avec la molalité m de l'acide catalyseur. La valeur de A n'est véritablement constante et indépendante de la concentration de l'acide que dans l'éventualité où $\beta_2 = \beta_1$, ce qui n'est possible que si les deux droites correspondant aux températures T_2 et T_1 et représentées par les équations (3) et (4) ont le même coefficient angulaire ou la même pente. Ce cas spécial mis à part, la variation de A avec m est d'autant plus grande que les coefficients angulaires des deux droites sont différents l'un de l'autre. (Les figures 2 et 4, interprétant les résultats obtenus à 25° et 0°, montrent, par exemple, que pour l'acide chlorhydrique pur les coefficients angulaires à ces deux températures n'ont pas la même valeur : $\beta_2 = 0,170$ et $\beta_1 = 0,193$; la même observation peut être faite pour chacun des autres systèmes catalyseurs).

Pour obtenir les valeurs successives du coefficient A correspondant à tel ou tel agent catalytique, il est donc nécessaire d'effectuer un certain nombre de mesures d'inversion à deux températures différentes, T_2 et T_1 , en faisant varier suffisamment la concentration de l'acide si celui-ci est pur, ou les proportions respectives d'acide et de sel si le catalyseur est constitué par un mélange „HCl-chlorure“.

PARTIE EXPÉRIMENTALE²⁾.

Toutes nos mesures d'inversion ont été exécutées par la méthode optique, aux deux températures de 25° et 0°. La concentration initiale du saccharose a , dans tous les cas, été maintenue constante, soit de 11,42 gr. dans 100 cm³ de solution.

A chacune de ces températures, nous avons effectué plusieurs séries d'expériences, soit avec HCl pur, soit avec les mélanges HCl + NaCl, HCl + NH₄Cl et HCl + MgCl₂. Dans les expériences faites en présence d'acide chlorhydrique pur, la molalité de l'acide variait entre 0,1 et 6,89; dans celles effectuées en présence d'un mélange « HCl-chlorure », nous avons fait varier les proportions respectives d'acide et de sel, tout en maintenant la molalité totale en ions Cl' constante et égale à 4,2 ou 0,825.

¹⁾ En faisant $T_2 > T_1$, l'expérience montre que $\alpha_2 > \alpha_1$ et $\beta_2 < \beta_1$.

²⁾ Je tiens à remercier ici M. de Souza, qui a collaboré à l'exécution d'une partie des mesures consignées dans ce mémoire.

Les solutions ont été préparées en introduisant successivement dans un ballon de 100 cm³: 11,42 gr. de sucre qu'on dissolvait dans un peu d'eau, éventuellement le poids de sel ou de solution saline titrée nécessaire pour obtenir la molalité désirée en chlorure, le poids nécessaire de solution titrée de HCl; enfin on complétait au trait de jauge par addition d'un volume d'eau connu. On avait ainsi la possibilité de calculer les concentrations d'acide et de chlorure soit en équiv.-grammes par litre de solution (normalité), soit en équiv.-grammes par 1000 gr. d'eau (molalité).

Sitôt après le mélange, on remplissait un tube polarimétrique de 20 cm. de longueur. Ce tube était introduit et fixé dans une chemise métallique adaptée au polarimètre, à l'intérieur de laquelle on faisait circuler un courant d'eau provenant d'un thermostat maintenu à la température rigoureusement constante de 25°. Pour les mesures à 0°, on se contentait d'utiliser un dispositif dans lequel le tube polarimétrique était entouré de glace fondante.

On commençait à faire les lectures en général 4 à 5 minutes après que l'acide se trouvait en contact avec le sucre. La durée des observations variait, suivant l'acidité du milieu et la température, de quelques minutes à plusieurs jours.

Les constantes de vitesse étaient calculées par la formule bien connue:

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{\theta_0 - \theta_\infty}{\theta_t - \theta_\infty} \quad (7)$$

où θ_0 est l'angle de rotation choisi comme initial, θ_t l'angle observé au temps t , compté en minutes, et θ_∞ l'angle final correspondant au sucre interverti. Le pouvoir rotatoire du sucre interverti étant assez fortement influencé par la présence des électrolytes concentrés, θ_∞ a été déterminé expérimentalement dans chaque cas particulier.

Contrairement aux observations de divers auteurs, nous n'avons jamais constaté de variation systématique de la constante de vitesse au cours de l'inversion du saccharose. Pour obtenir de bonnes constantes, il suffit de commencer les lectures seulement 2 à 3 minutes après avoir fait circuler l'eau du thermostat autour du tube polarimétrique, de façon que la solution à examiner ait le temps de prendre la température ambiante¹⁾. En procédant ainsi, la lecture de l'angle choisi comme initial est correcte, puisqu'elle est faite à la température réelle de l'expérience qui doit rester constante à $1/20$ de degré près jusqu'à la fin de la réaction.

A titre d'exemple, donnons ici le détail de deux expériences que nous choisissons à dessein parmi les plus rapides et les plus lentes que nous ayons effectuées. On se rendra compte que, malgré les différences considérables de vitesse, les erreurs d'expérience ne dépassent guère 1—2% pour les mesures à 25° et 4% pour celles à 0°.

¹⁾ Faute d'avoir observé cette précaution, certains auteurs, tels que *Colin et Chaudun* (J. chim. phys. **24**, 507 (1927)) ont obtenu des variations anormales de la constante de vitesse atteignant jusqu'à 15%, ce qui les a induit en erreur dans les conclusions qu'ils tirent de leur travail, en affirmant que l'inversion du saccharose n'appartient pas au groupe des réactions monomoléculaires!

Sucre: 11,42 gr. dans 100 cm³ de solution

Catalyseur: HCl $m = 4,10$

Catalyseur: $\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} \quad m = 0,099 \\ \text{MgCl}_2 \quad m' = 0,723 \end{array} \right.$

Température = 25°

Température = 0°

t (minutes)	$\Theta_t - \Theta_\infty$	$k \times 10^4$	t (minutes)	$\Theta_t - \Theta_\infty$	$k \times 10^4$
0	8°23	—	0	21°69	—
1,72	6°31	1542	2687	20°53	0,205
2,38	5°73	1524	3242	20°23	0,214
3,08	5°13	1535	4090	19°93	0,207
4,00	4°17	1527	4674	19°69	0,207
4,96	3°85	1530	6994	18°82	0,203
5,88	3°34	1532			0,207
6,88	2°91	1514			
7,03	2°43	1540			
9,10	2°00	1552			
10,57	1°63	1530			
15,47	0°80	1520			
		1531			
	2e exp.: 1553				
	k moyen = 0,1542			k moyen = 0,0000207	

RÉSULTATS.

Nos mesures d'inversion à 25° et à 0° sont consignées dans les tableaux I et II. Les concentrations en acide et en chlorures sont exprimées en normalités (C et C') et en molalités (m et m'). Les constantes de vitesse k_{25} et k_0 ont été obtenues par application de la formule (7). Pour chaque expérience, nous indiquons enfin le rapport k/m .

En examinant les données du tableau I, nous retrouvons le fait déjà connu que, dans le cas où le catalyseur est l'acide chlorhydrique pur, les constantes de vitesse augmentent beaucoup plus rapidement que la concentration de l'acide: à 25°, le rapport k/m varie de 79,2 à 376×10^{-4} lorsque la molalité de l'acide passe de $m = 0,102$ à $m = 4,10$; à 0°, les variations de ce rapport sont encore plus fortes, la concentration du catalyseur ayant fluctué entre des limites plus éloignées. Dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique, il n'y a donc aucune proportionnalité entre la constante de vitesse et la molalité de l'acide.

Le tableau II, comparé au précédent, fait ressortir l'influence considérable exercée par un chlorure sur le pouvoir catalytique de l'acide chlorhydrique. Cette action est particulièrement nette avec les mélanges contenant une plus forte proportion de sel que d'acide. C'est ainsi que le mélange contenant 0,328 mol-gr. HCl et 3,84 mol-gr.

NaCl donne, à 25°, une constante $k = 98,5 \times 10^{-4}$, alors qu'en l'absence de chlorure la constante vaudrait à peine 29×10^{-4} . Par contre, l'effet de sel est moins marqué lorsque l'acide prédomine: pour le mélange renfermant 3,28 mol-gr. HCl et 0,845 mol-gr. NaCl, on a $k = 1155 \times 10^{-4}$, tandis que pour l'acide seul, à la même concentration, on obtiendrait sensiblement $k = 920 \times 10^{-4}$.

Tableau I.

Inversion du saccharose à 25° et 0°.
Catalyseur: Acide chlorhydrique.

11,42 gr. sucre dans 100 cm³ solution.

Mol.-gr. HCl dans 1 lit. solut. C	1000 gr. eau m	$k_{25^\circ} \times 10^4$	$\frac{k_{25^\circ}}{m} \times 10^4$	$k_{0^\circ} \times 10^4$	$\frac{k_{0^\circ}}{m} \times 10^4$
0,095	0,1024	8,1	79,2	0,15	1,46
0,152	0,164	—	—	0,25	1,52
0,281	0,304	—	—	0,54	1,77
0,296	0,321	27,6	86,0	0,56	1,74
0,425	0,461	43,0	93,3	—	—
0,454	0,494	—	—	0,86	1,74
0,562	0,612	61,0	99,7	—	—
0,605	0,661	—	—	1,27	1,92
0,688	0,752	79,4	105,6	—	—
0,702	0,769	—	—	1,62	2,10
0,757	0,830	—	—	1,73	2,08
1,400	1,555	223,3	143,6	4,95	3,18
2,12	2,39	477,9	200,0	10,8	4,52
2,805	3,21	877,9	273,5	20,7	6,45
—	4,05	—	—	35,5	8,75
3,52	4,10	1542	376,1	—	—
3,60	4,20	—	—	40,7	9,69
—	6,02	—	—	128,3	21,3
—	6,89	—	—	208,5	30,3

Il en résulte que, dans ces mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante, la constante de vitesse augmente avec la concentration de l'acide beaucoup plus régulièrement qu'en l'absence de sel; les variations du rapport k/m y sont par conséquent moins marquées. Ainsi, les mesures faites à 25° accusent pour les mélanges HCl + NaCl une variation relativement faible de 300 à 352×10^{-4} lorsque la molalité de l'acide augmente de 10 fois; pour les mélanges HCl + NH₄Cl le rapport varie de 234 à 324×10^{-4} quand la molalité de l'acide devient 6 fois plus grande. Le cas le plus intéressant est fourni par les mélanges HCl + MgCl₂ ($m + m' = 4,10$) qui sont, aux erreurs d'expérience près, caractérisés par la même valeur du rapport $k/m = 367$ à 382×10^{-4} , quelles que soient les quantités respectives

d'acide et de sel; la constante de vitesse est donc exactement proportionnelle à la molalité de l'acide catalysant la réaction. On observe le même phénomène avec les mélanges HCl + MgCl₂ dilués ($m + m' = 0,825$): là aussi le rapport k/m est sensiblement constant pour tous les mélanges.

Tableau II.

Inversion du saccharose à 25° et 0°.
Catalyseurs: Mélanges « HCl-chlorure ».

11,42 gr. sucre dans 100 cm³ solution.

Equiv.-gr. par litre solution		Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		$k_{25^{\circ}} \times 10^4$	$\frac{k_{25^{\circ}}}{m} \times 10^4$	$k_{0^{\circ}} \times 10^4$	$\frac{k_{0^{\circ}}}{m} \times 10^4$
HCl C	chlorure C'	HCl m	chlorure m'				
Catalyseur: HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$ env.)							
0,281	3,28	0,328	3,840	98,5	300	2,37	7,23
0,702	2,86	0,821	3,345	254	309	5,75	7,00
1,405	2,14	1,639	2,490	521	318	13,1	7,99
2,110	1,43	2,458	1,668	835	340	20,3	8,26
2,810	0,72	3,280	0,845	1155	352	28,8	8,78
Catalyseur: HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$ env.)							
0,422	3,02	0,525	3,755	123	234	3,06	5,82
0,702	2,75	0,868	3,405	212	244	5,53	6,37
1,405	2,06	1,712	2,510	462	269	11,8	6,89
2,110	1,375	2,530	1,648	740	292	19,6	7,75
2,810	0,687	3,315	0,809	1074	324	27,6	8,34
Catalyseur: HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$ env.)							
0,288	3,29	0,325	3,720	119,2	367	2,67	8,22
0,721	2,86	0,816	3,245	299	366	6,89	8,44
1,404	2,27	1,604	2,605	615	383	—	—
2,160	1,43	2,485	1,645	921	370	22,4	9,01
2,880	0,715	3,335	0,828	1272	382	31,3	9,39
Catalyseur: HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 0,825$ env.)							
0,091	0,666	0,099	0,723	10,0	101	0,207	2,09
0,152	0,605	0,165	0,660	17,3	105	0,346	2,09
0,303	0,454	0,330	0,495	34,1	103	0,702	2,13
0,454	0,303	0,496	0,331	52,5	106	1,060	2,14
0,605	0,152	0,660	0,166	70,0	106	1,460	2,21

La figure 1 donne la représentation graphique des résultats obtenus à 25° avec l'acide chlorhydrique pur et les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante $m + m' = 4,15$. On constate que, pour les mélanges HCl + MgCl₂, la constante de vitesse est bien une fonction linéaire de la molalité de l'acide, tandis que pour les autres mélanges, ainsi que pour l'acide chlorhydrique pur, k est une fonction exponentielle de m .

Nous avons pu établir les équations de ces courbes en nous inspirant des travaux de *Akerlöf* concernant la décomposition de la

diacétone-alcool par les mélanges « alcali caustique-chlorure » à concentration totale constante. L'auteur a montré que, pour cette réaction, $\lg k/m$ varie linéairement avec la concentration de l'alcali¹).

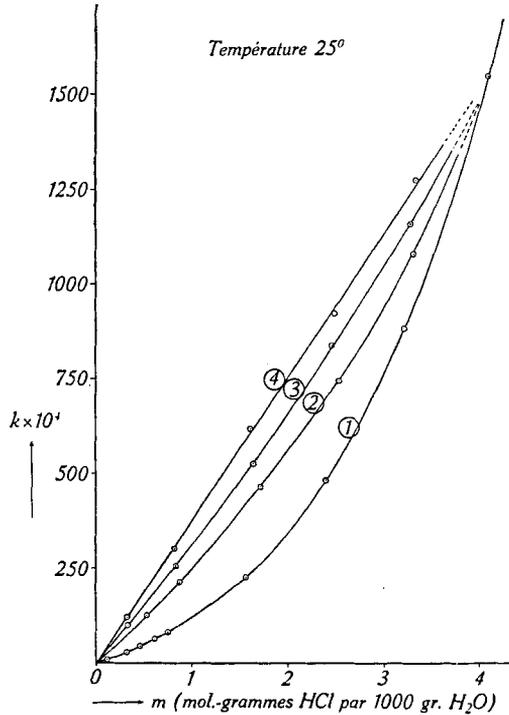


Fig. 1.

- ① HCl
- ② HCl + NH₄Cl ($m + m' = 4,20$)
- ③ HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$)
- ④ HCl + MgCl₂ ($m + m' = 4,10$)

Nous avons pensé qu'il devait en être de même dans le cas de l'inversion du saccharose catalysée par l'acide chlorhydrique pur ou additionné de chlorure. C'est en effet ce que l'expérience montre. Au moyen des données se rapportant à 25°, nous avons calculé pour chaque solution la valeur de $\lg k/m$ et établi la variation de cette grandeur en fonction de m croissant (voir fig. 2). Pour un milieu tel que HCl pur, on constate que $\lg k/m$ est une fonction linéaire de la molalité de l'acide: la droite qu'on obtient peut être représentée par l'équation:

$$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{3},890 + 0,170 m$$

¹) G. Akerlöf, Am. Soc. 49, 2955 (1927).

où l'ordonnée à l'origine $\bar{3},890$ et le coefficient angulaire $0,170$ sont des constantes qu'il est facile de déterminer graphiquement avec précision en utilisant le papier millimétré.

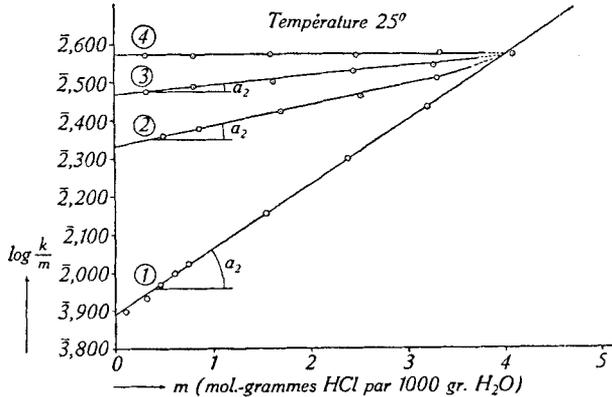


Fig. 2.

$$\beta_2 = \frac{\Delta \log \frac{k_{25^\circ}}{m}}{\Delta m}$$

① HCl	$\alpha_2 = \bar{3},890$	$\beta_2 = 0,170$
② HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$)	$\alpha_2 = \bar{2},331$	$\beta_2 = 0,055$
③ HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$)	$\alpha_2 = \bar{2},470$	$\beta_2 = 0,024$
④ HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$)	$\alpha_2 = \bar{2},574$	$\beta_2 = 0$

Avec les mélanges HCl + NaCl et HCl + NH₄Cl à molalité totale constante, on obtient des droites¹⁾ de pente plus faible :

$$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{2},470 + 0,024 m \qquad \lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{2},331 + 0,055 m$$

dont les ordonnées à l'origine $\bar{2},470$ et $\bar{2},331$ sont plus élevées et les coefficients angulaires $0,024$ et $0,055$ plus petits que ceux de l'acide chlorhydrique. La droite correspondant aux mélanges concentrés HCl + MgCl₂ est même caractérisée par un coefficient angulaire nul :

$$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{2},574$$

ce qui explique son parallélisme à l'axe des abscisses.

Ces diverses expressions ne sont d'ailleurs que de simples applications à des cas particuliers de l'équation (3) plus générale :

$$\lg \frac{k_2}{m} = \alpha_2 + \beta_2 m$$

En écrivant cette dernière relation sous la forme :

$$k_2 = m 10^{\alpha_2 + \beta_2 m} \qquad (3')$$

¹⁾ La figure 2 montre que pour les mélanges HCl + NH₄Cl contenant très peu de sel et beaucoup d'acide, $\lg \frac{k}{m}$ n'est plus, à 25°, une fonction rigoureusement linéaire de m .

on voit immédiatement que, pour les milieux HCl pur, HCl + NaCl et HCl + NH₄Cl, la constante de vitesse d'inversion est une fonction exponentielle de la molalité m de l'acide catalysant la réaction. Dans le cas des mélanges HCl + MgCl₂, où $\beta_2 = 0$, l'équation (3') se réduit à celle d'une droite:

$$k_2 = m \times \text{const.}$$

la constante de vitesse étant alors simplement proportionnelle à la molalité de l'acide, comme le montre la figure 1.

La représentation graphique des résultats obtenus à 0° est donnée par les figures 3 et 4 qui ne diffèrent que très peu des précédentes se rapportant à 25°. La variation de $\lg k/m$ est encore, pour chaque système étudié, une fonction linéaire de la molalité de l'acide. Pour HCl pur, on a la relation:

$$\lg \frac{k_{0^\circ}}{m} = \bar{4},175 + 0,193 m$$

et les mélanges HCl + NaCl, HCl + NH₄Cl et HCl + MgCl₂ sont de même représentés par les équations:

$$\lg \frac{k_{0^\circ}}{m} = \bar{4},821 + 0,038 m \quad \lg \frac{k_{0^\circ}}{m} = \bar{4},741 + 0,057 m \quad \lg \frac{k_{0^\circ}}{m} = \bar{4},910 + 0,018 m$$

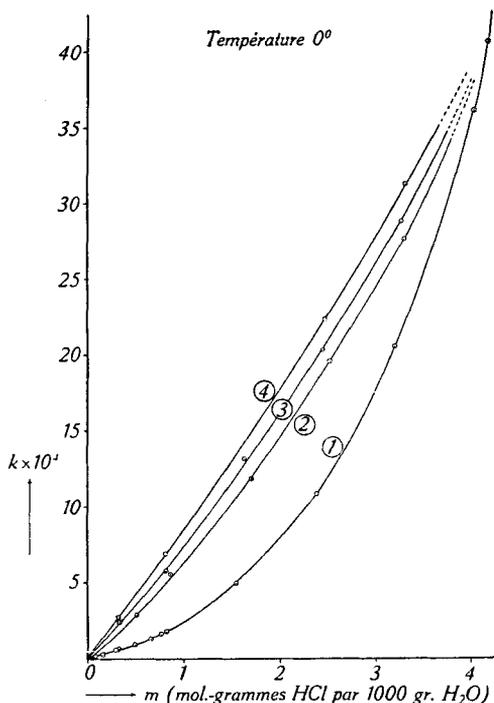


Fig. 3.

- | | |
|--|---|
| ① HCl | ③ HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$) |
| ② HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$) | ④ HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$) |

Il y a lieu de remarquer que les droites de la figure 4, correspondant à ces relations, n'ont plus exactement les mêmes inclinaisons que celles des droites de la figure 2, les coefficients angulaires obtenus à 0° étant sensiblement plus grands que ceux observés à 25°.

Il va de soi que ces dernières expressions, valables à 0°, dérivent de l'équation (4) plus générale :

$$\lg \frac{k_1}{m} = \alpha_1 + \beta_1 m$$

qui, mise sous la forme :

$$k_1 = m 10^{\alpha_1 + \beta_1 m} \quad (4')$$

montre que la constante de vitesse est aussi, pour tous les systèmes étudiés à cette température, une fonction exponentielle de la molalité de l'acide.

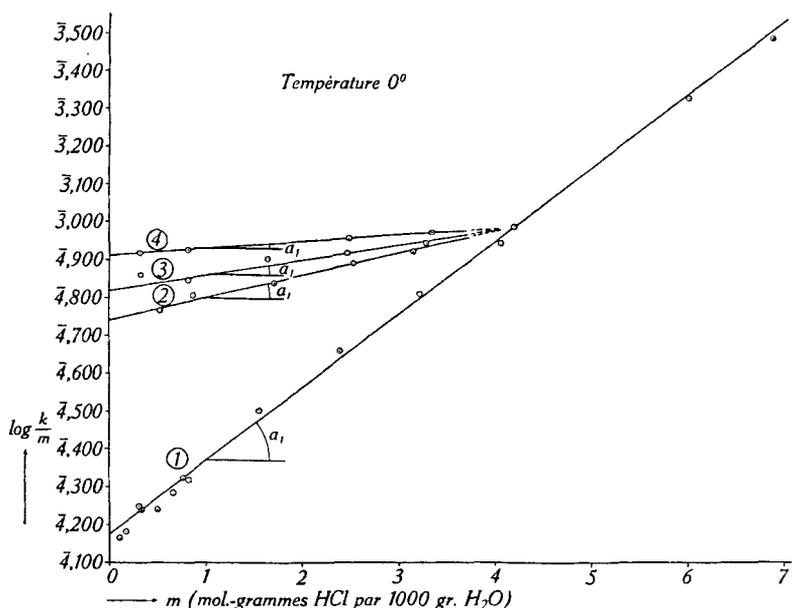


Fig. 4.

$$\beta_1 = \frac{\Delta \log \frac{k_{00}}{m}}{\Delta m}$$

① HCl	$\alpha_1 = \bar{4},175$	$\beta_1 = 0,193$
② HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$)	$\alpha_1 = \bar{4},741$	$\beta_1 = 0,057$
③ HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$)	$\alpha_1 = \bar{4},821$	$\beta_1 = 0,038$
④ HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$)	$\alpha_1 = \bar{4},910$	$\beta_1 = 0,018$

Calcul du coefficient A de la formule d'Arrhénius.

A l'aide des données rassemblées dans les tableaux I et II, nous avons donc pu tracer avec précision, sur papier millimétré, les droites représentant les variations de $\lg k_{250}/m$ et $\lg k_{00}/m$ en fonc-

tion de m croissant. Chaque système catalyseur est ainsi caractérisé par deux droites dont il est facile de déterminer les ordonnées à l'origine et les coefficients angulaires, c'est-à-dire les constantes α_2, α_1 et β_2, β_1 entrant dans les équations (3), (4), (5) et (6), qui nous permettront de calculer le coefficient A de la formule d'Arrhénius. En remplaçant dans ces équations les constantes par leurs valeurs numériques obtenues graphiquement, et $(T_2 - T_1)/T_1 T_2$ par 0,0003073, nous avons pu dresser le tableau III qui montre l'application des dites relations à chaque milieu étudié.

Tableau III.

Catalyseur: HCl pur	
$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{3},890 + 0,170 m$	$\lg \frac{k_{25^\circ}}{k_0} = 1,715 - 0,023 m$
$\lg \frac{k_0}{m} = \bar{4},175 + 0,193 m$	$A = \frac{1,715 - 0,023 m}{0,0003073}$
Catalyseur: HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$)	
$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{2},470 + 0,024 m$	$\lg \frac{k_{25^\circ}}{k_0} = 1,649 - 0,014 m$
$\lg \frac{k_0}{m} = \bar{4},821 + 0,038 m$	$A = \frac{1,649 - 0,014 m}{0,0003073}$
Catalyseur: HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$)	
$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{2},331 + 0,055 m$	$\lg \frac{k_{25^\circ}}{k_0} = 1,590 - 0,002 m$
$\lg \frac{k_0}{m} = \bar{4},741 + 0,057 m$	$A = \frac{1,590 - 0,002 m}{0,0003073}$
Catalyseur: HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$)	
$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{2},574$	$\lg \frac{k_{25^\circ}}{k_0} = 1,664 - 0,018 m$
$\lg \frac{k_0}{m} = \bar{4},910 + 0,018 m$	$A = \frac{1,664 - 0,018 m}{0,0003073}$
Catalyseur: HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 0,825$)	
$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{2},012 + 0,020 m$	$\lg \frac{k_{25^\circ}}{k_0} = 1,697 - 0,019 m$
$\lg \frac{k_0}{m} = \bar{4},315 + 0,039 m$	$A = \frac{1,697 - 0,019 m}{0,0003073}$

Au moyen des données figurant dans le tableau III, il est intéressant de calculer les valeurs que prend le coefficient A de la formule d'Arrhénius, lorsqu'on fait croître la molalité m de l'acide chlorhydrique. Le tableau IV indique, pour chaque milieu, la valeur de A correspondant à $m = 0, 0,5, 1, 2, 3$, etc., mol-gr. HCl par 1000 gr. d'eau.

Tableau IV.
Valeurs du coefficient A de la formule d'Arrhénius.

Mol-gr. HCl par 1000 gr. eau	Catalyseurs:				
	HCl	HCl+NaCl $m+m'=4,15$	HCl+NH ₄ Cl $m+m'=4,20$	HCl+MgCl ₂ $m+m'=4,10$	HCl+MgCl ₂ $m+m'=0,825$
$m=0$	5581	5366	5175	5415	5522
0,5	5543	5343	5171	5386	5491
1	5506	5321	5168	5356	—
2	5431	5275	5161	5298	—
3	5356	5229	5155	5239	—
4	5282	5184	5148	5181	—
5	5207	—	—	—	—
6	5132	—	—	—	—

On constate tout d'abord que nos résultats obtenus en solution diluée d'acide chlorhydrique pur confirment pleinement ceux d'Arrhénius. En effet, cet auteur a établi que $A = 5568^1$), en se basant sur des mesures de catalyse faites en présence d'acides 0,25-n. Or, si nous calculons avec notre formule la valeur de ce coefficient, pour la même concentration, nous obtenons $A = 5561$: la concordance est donc parfaite lorsque l'acide est à la fois pur et suffisamment dilué.

Le tableau IV montre en outre que, pour toute concentration d'acide, la présence de chlorure a pour effet de diminuer la valeur du coefficient A. Cette influence est d'autant plus nette que le milieu contient moins d'acide et plus de chlorure. Ainsi, en comparant les valeurs calculées pour $m = 0$, on obtient, suivant qu'on considère une solution infiniment étendue de HCl dans l'eau ou dans NaCl de molalité 4,15, $A = 5581$ ou $A = 5366$. La diminution est encore plus forte dans NH₄Cl de molalité 4,20: $A = 5175$.

Par contre, l'action du sel est moins marquée dans le cas où l'acide est relativement plus concentré par rapport au chlorure. Par exemple, pour $m = 4$, on calcule $A = 5282$ lorsque l'acide est pur, et $A = 5184$ ou 5148 lorsqu'il se trouve en présence de 0,15 mol-gr. de NaCl ou NH₄Cl.

On comprend dès lors pourquoi la diminution du coefficient A en fonction de m croissant n'est pas la même pour les différents milieux étudiés: elle est en général plus forte dans le cas où le catalyseur est HCl pur que dans celui où il est constitué par un mélange « HCl-chlorure ». L'explication théorique de ce fait nous est d'ailleurs donnée par la relation (6) établissant que la diminution de A est d'autant forte que la différence entre les coefficients angulaires des droites représentées par les relations (3) et (4) est plus accusée. Or, il résulte du tableau III que cette différence est relativement grande pour HCl pur ($\beta_1 - \beta_2 = 0,023$), moyenne pour les mélanges HCl+NaCl

¹⁾ Voir la note au bas de la page 236.

($\beta_1 - \beta_2 = 0.014$) et faible pour les mélanges HCl + NH₄Cl ($\beta_1 - \beta_2 = 0,002$).

Ces considérations prouvent qu'il convient d'utiliser la formule d'*Arrhénius* en tenant compte de la diminution du coefficient A due à la présence de l'acide catalyseur et du chlorure ajouté éventuellement en solution. Cette double influence peut être exprimée par les relations empiriques suivantes, en désignant toujours par m la molarité de l'acide et par m' celle du chlorure¹⁾:

Catalyse par HCl pur:

$$A = 5581 - 75 m \quad (8)$$

Catalyse par un mélange « HCl-chlorure »:

$$A = 5581 - 100 m - S m' \quad (9)$$

où $S=40$ pour NaCl; $S=52$ pour MgCl₂; $S=97$ pour NH₄Cl.

A vouloir négliger ces formules de correction, le calcul des constantes de vitesse par la formule d'*Arrhénius* serait entaché d'erreurs d'autant plus grandes que les solutions sont plus concentrées en acide ou en chlorure. Pour s'en rendre compte il suffit, à partir des constantes de vitesse observées à 25°, de calculer pour quelques-uns de nos milieux les constantes à 0°, au moyen de la dite formule:

$$\lg k_0 = \lg k_{25} - A \frac{25}{273 \times 298}$$

en admettant successivement: 1) que le coefficient A a la valeur uniforme 5568 dans tous les milieux; 2) que A varie avec la concentration en acide ou en chlorure, suivant les relations (8) et (9). Le tableau V montre que le premier mode de calcul de k_0 n'est précis qu'en solution suffisamment étendue ($m < 0,5$) d'acide chlorhydrique pur, tandis qu'il conduit à des écarts pouvant atteindre jusqu'à 25% dans le cas des solutions plus concentrées en acide ou contenant du chlorure. Par contre, le deuxième mode de calcul de k_0 , basé sur la variation de A en fonction de m et de m' , donne des résultats satisfaisants pour tous les milieux étudiés: les différences, de l'ordre de 2,5% en moyenne, entre les valeurs de k_0 calculées et observées peuvent être considérées comme négligeables si l'on tient compte du fait que nous avons appliqué la formule d'*Arrhénius* dans l'intervalle de température relativement grand de 25°.

¹⁾ Ces molarités m et m' peuvent être calculées à partir de la normalité C de l'acide, de la normalité C' du chlorure et du nombre de grammes p de sucre dissous dans 1 litre de solution.

Dans le cas où HCl est pur, on calculera m , à moins de 1% près, au moyen de la relation:

$$m = (1 + 0,02 C) C \frac{1000}{1000 - 0,63 p}$$

Dans le cas d'un mélange « HCl-chlorure », on utilisera les formules approchées:

$$m = [1 + 0,026(C + C')] C \frac{1000}{1000 - 0,63 p} \quad m' = [1 + 0,026(C + C')] C' \frac{1000}{1000 - 0,63 p}$$

Tableau V.

Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		$k_{25^{\circ}} \times 10^4$ observé	$k_{0^{\circ}} \times 10^4$ calculé avec A = 5568	$k_{0^{\circ}} \times 10^4$ calculé avec A variable [formules (8) et (9)]	$k_{0^{\circ}} \times 10^4$ observé
HCl <i>m</i>	Chlorure <i>m'</i>				
0,1024	—	8,1	0,157	0,157	0,150
0,321	—	27,6	0,537	0,541	0,540
1,555	—	223,3	4,34	4,67	4,95
2,39	—	477,9	9,30	10,5	10,8
3,21	—	877,9	17,1	20,1	20,7
4,20	—	1687	32,8	40,6	40,7
0,821	3,345 NaCl	254	4,94	5,87	5,75
2,458	1,668 „	835	16,2	20,3	20,3
3,28	0,845 „	1155	22,5	28,9	28,8
0,525	3,755 NH ₄ Cl	123	2,39	3,18	3,06
3,315	0,809 „	1074	20,9	27,7	27,6
0,325	3,72 MgCl ₂	119,2	2,32	2,61	2,67
2,485	1,645 „	921	17,9	22,2	22,4
3,335	0,828 „	1272	24,7	31,8	31,3

CONCLUSIONS.

1) Dans la catalyse de l'inversion du saccharose par l'acide chlorhydrique ou par les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale en ions Cl' constante, l'expression $\lg k/m$ varie linéairement avec la molalité m de l'acide. Les droites correspondant à ces variations sont représentées par des équations de la forme :

$$\lg \frac{k}{m} = \alpha + \beta m$$

où l'ordonnée à l'origine α et le coefficient angulaire β varient avec la nature du catalyseur et la température de la réaction.

2) Dans tous ces milieux, la constante de vitesse est donc une fonction exponentielle de la molalité de l'acide :

$$k = m 10^{\alpha + \beta m}$$

mais l'augmentation de k en fonction de m croissant a une tout autre allure si la catalyse est due à l'acide chlorhydrique pur que si elle est provoquée par des mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante. En d'autres termes, le rapport k/m , très variable en présence d'acide pur, change relativement peu lorsque l'acide est additionné de sel; il est même rigoureusement constant dans le cas des mélanges HCl+MgCl₂ considérés à 25°.

3) Nos mesures d'inversion, effectuées parallèlement à 25° et à 0° en présence de HCl pur et des mélanges, à molalité totale constante, HCl + NaCl, HCl + NH₄Cl et HCl + MgCl₂, ont permis d'établir un

nouveau mode de calcul du coefficient A entrant dans la formule d'Arrhénius:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = A \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

On constate que ce coefficient, considéré jusqu'ici comme étant constant, diminue en réalité au fur et à mesure qu'augmentent les concentrations de l'acide catalyseur et du sel qui l'accompagne éventuellement. Il est indispensable de tenir compte de cet abaissement lorsque les concentrations d'acide ou de chlorure dépassent 0,5 mol-gr. par litre. En désignant respectivement par *m* et *m'* les molalités en acide et en chlorure, on pourra, dans chaque cas particulier, faire la correction nécessaire au moyen d'une des deux relations:

Catalyse par HCl pur: $A = 5581 - 75 m$.

Catalyse par un mélange « HCl-chlorure »: $A = 5581 - 100 m - S m'$ où S est un facteur qui varie avec la nature du chlorure.

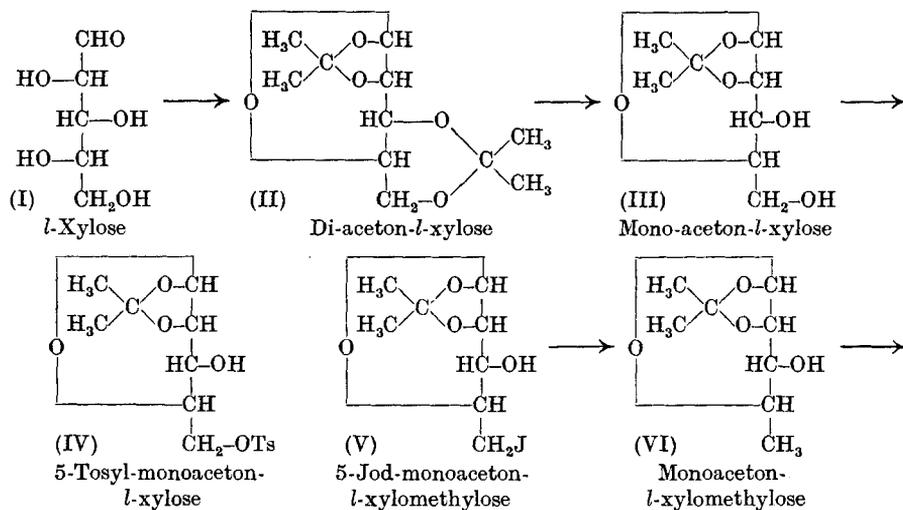
Lausanne, Laboratoire de Chimie physique de l'Université.

33. *l*-Gulomethylit¹⁾

von H. Müller²⁾ und T. Reichstein.

(10. II. 38.)

Für Vergleichszwecke sowie für synthetische Versuche wurde *l*-Gulomethylit (XI) benötigt. Er wurde ausgehend von *l*-Xylose (I) auf dem im folgenden skizzierten Weg bereitet:



¹⁾ Auszug aus der Diss. H. Müller, die demnächst erscheint.

²⁾ Ich danke der Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, für ein Stipendium, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.