

liefert die Differenz der Strommengen beider Stromkreise sowie die Dauer des primären Stromstosses ein Mass für die in die Luft verschwundene Wasserstoff-Menge, folglich auch ein Mass für die Geschwindigkeit des Vorganges der Zersetzung von Palladium-Wasserstoff.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Vorstellung der sekundären Wasserstoffentwicklung an der Kathode wurden mit Hilfe der Adsorptionsisotherme der statischen Verdrängungstheorie die Gleichungen der galvanischen Polarisierung abgeleitet. Sie führten zum Resultat, dass die Polarisierungsspannung im stationären Zustande der Elektrolyse geradlinig mit der seitens der Elektrode aufgenommenen Wasserstoffmenge verläuft, was durch die Versuche von *Masing* und *Laue* in hohem Grade bestätigt wurde.

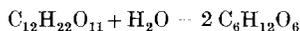
Zürich, März 1939.

67. Rapport entre la vitesse d'inversion du saccharose et l'activité des ions hydrogène dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure

par M. Duboux et J. Roehat.

(30. III. 39.)

Dans une publication antérieure, *Duboux* et *Mermoud*¹⁾ ont recherché, en étudiant la réaction d'inversion du saccharose



sous l'influence de l'acide chlorhydrique relativement concentré, dans quelle mesure se vérifiait la relation

$$k_H = \frac{k}{a_H} \quad (1)$$

exprimant la proportionnalité entre la constante k de vitesse de réaction et l'activité a_H des ions H^+ dans des solutions de HCl 0,1-n. à 3,6-n. Les résultats obtenus, bien que satisfaisants en première approximation, n'ont cependant pas confirmé rigoureusement la relation précédente, les auteurs ayant observé une variation de 23 % du coefficient k_H dans les milieux où soit l'activité des ions H^+ , soit les constantes de vitesse augmentaient dans le rapport de 1 à 320 environ. La conclusion qui se dégageait de cette étude était qu'à défaut de proportionnalité stricte entre k et a_H , il y avait tout au moins un parallélisme étroit entre les variations de ces deux grandeurs.

¹⁾ Helv. 11, 583 (1928).

Toutefois, les données qui avaient servi de base à ces recherches préliminaires n'étaient pas à l'abri de toute critique. C'est ainsi que l'activité des ions H^+ avait été calculée au moyen de coefficients d'activité mesurés par d'autres auteurs avec une précision qui n'était pas toujours suffisante. D'ailleurs, les calculs ne tenaient pas compte de l'influence du saccharose qui, nous le verrons plus loin, augmente l'activité des ions H^+ dans une proportion variable suivant la concentration de l'acide: les valeurs de a_H étaient ainsi entachées d'erreurs pouvant atteindre jusqu'à 14 %.

D'autre part, la comparaison de l'activité des ions H^+ calculée pour la température de 25° avec la constante de vitesse d'inversion mesurée à 0° n'allait pas sans entraîner une certaine incertitude sur le rapport k/a_H . Bien que l'action de la température sur l'activité de l'ion H^+ soit faible, on pouvait néanmoins se demander si cette activité variait dans la même proportion à toute concentration d'acide, lorsqu'on passait de 0° à 25° ? Les travaux récents de *Randall* et *Young*¹⁾ ont montré depuis que ce n'est pas tout à fait le cas: l'activité moyenne des deux ions H^+ et Cl^- diminue de 0,7 % en solution 0,1-n. et de 3,2 % en solution 1-n. En ne rapportant pas à la même température les valeurs de k et de a_H , on faisait intervenir un nouvel élément de trouble dans l'établissement du rapport k/a_H .

Etant donné les diverses causes d'erreur affectant les résultats de ces premières recherches, il nous a paru intéressant de reprendre et de compléter cette étude en soumettant d'une part le rapport k/a_H à un contrôle expérimental plus serré, lorsque le catalyseur est l'acide chlorhydrique pur; d'autre part, en examinant ce que devient ce rapport dans le cas des mélanges $HCl + NaCl$, $HCl + NH_4Cl$, $HCl + MgCl_2$, obtenus en faisant varier les concentrations respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la concentration totale en ions Cl^- constante et égale à 4,2 et 0,825 ions-gr. par 1000 gr. d'eau. A cet effet, nous avons utilisé les constantes de vitesse d'inversion du saccharose mesurées par l'un de nous²⁾ à 25° , ainsi que nos propres déterminations du coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique effectuées dans les mêmes milieux et à la même température.

Il est à peine besoin de souligner l'intérêt que présentent ces recherches pour la théorie de la catalyse par les acides, puisque l'adoption d'un rapport k/a_H constant signifierait la restauration de l'ancienne conception des ions H^+ catalysant seuls la réaction d'inversion du saccharose.

¹⁾ Am. Soc. **50**, 989 (1928).

²⁾ *Duboux*, Helv. **21**, 236 (1938).

Calcul du coefficient d'activité de l'ion H^+ .

A partir des mesures du coefficient d'activité moyen γ de l'acide chlorhydrique, qui ont fait l'objet de notre précédente publication²⁾, il est facile d'obtenir le coefficient d'activité de l'ion H^+ , aussi bien dans le cas où l'acide est pur que dans celui où il est mélangé à un chlorure. En effet, la relation $\gamma = \sqrt{\gamma_H \gamma_{Cl}}$, mise sous la forme:

$$\gamma_H = \frac{\gamma^2}{\gamma_{Cl}} \quad (2)$$

permet de calculer le coefficient γ_H si l'on connaît d'avance le coefficient de l'ion Cl^- à la même concentration. Or, les valeurs de γ_{Cl} peuvent s'obtenir en faisant usage des deux postulats de *Mac Innes*³⁾ relatifs à la théorie de l'activité individuelle des ions. Rappelons que, d'après le premier, l'activité des ions Cl^- est toujours, quelle que soit la concentration, indépendante de la nature du cation monovalent associé: elle est donc la même dans des solutions d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium également concentrées en Cl^- . D'après le second, l'activité de l'ion Cl^- est identique à celle de l'ion K^+ , dans une solution de chlorure de potassium de concentration quelconque; il en résulte qu'une telle solution est caractérisée par:

$$\gamma_{KCl} = \gamma_{Cl} = \gamma_K \quad (3)$$

Or, le coefficient d'activité du chlorure de potassium peut être aisément calculé au moyen de la formule de *Harned*⁴⁾ qui relie ce coefficient à la molalité m_1 du chlorure:

$$\lg \gamma_{KCl} = \alpha m_1 - \beta m_1^\delta \quad (4)$$

où $\alpha = 0,07$; $\beta = 0,292$; $\delta = 0,396$.

¹⁾ Nous avons tout d'abord cherché, sans succès d'ailleurs, à atteindre ce coefficient en mesurant la f. é. m. de piles du type $Pt-H_2/HCl$ (additionné ou non de chlorure et de saccharose)/ KCl saturé/ Hg_2Cl_2/Hg . Le calcul de γ_H par cette méthode n'est possible que si l'on connaît d'avance la différence de potentiel ε à la jonction liquide HCl/KCl saturé. ε doit être certainement à peu près négligeable en solution chlorhydrique 0,1- m ou plus diluée. Certains auteurs tels que *Fales* et *Vosburgh* [*Am. Soc.* **40**, 1291 (1918)], *Fales* et *Morrell* [*Am. Soc.* **44**, 2071 (1922)], etc., ont supposé que ε restait négligeable en solution normale ou même plus concentrée. Cette supposition nous paraît injustifiée et controuvée par nos résultats expérimentaux. Dans une série de mesures, non rapportées ici, nous avons déterminé les f. é. m. des piles du type ci-dessus en l'absence de chlorure, la concentration de l'acide chlorhydrique variant de $m = 0,1$ à $m = 4$. Les jonctions liquides ont été du type « jonction mobile », ce qui assurait aux mesures une excellente reproductibilité. Les coefficients γ_H calculés par cette méthode, en supposant ε nul, sont très différents de ceux indiqués dans le tableau I, excepté en solution diluée. Pour $m = 1$, l'écart est déjà de 25%; pour $m = 4$, γ_H ainsi calculé devient 4 fois plus petit.

Il paraît certain que cette méthode ne pourra être utilisée pour la détermination de l'activité de l'ion H^+ dans les milieux aussi acides qui sont les nôtres tant qu'on ne posséderait pas une formule permettant de calculer exactement les potentiels de diffusion.

²⁾ *Duboux* et *Rochat*, *Helv.* **22**, 161 (1939).

³⁾ *Am. Soc.* **41**, 1036 (1919).

⁴⁾ *Am. Soc.* **44**, 258 (1922).

Il s'ensuit que pour l'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure monovalent, on peut calculer le coefficient d'activité de l'ion Cl' au moyen de la relation :

$$\lg \gamma_{Cl} = \alpha m_1 - \beta m_1^{\circ} \quad (5)$$

où m_1 représente alors la « force ionique » de la solution¹⁾, qui se confond avec la molalité de l'acide s'il est pur, ou avec la molalité totale en ions Cl' dans le cas des mélanges HCl + NaCl et HCl + NH₄Cl.

Il convient d'ajouter que les hypothèses de *Mac Innes*, permettant le calcul du coefficient d'activité individuel de l'ion Cl' lié à un cation monovalent, ont été confirmées par les belles recherches de *Harned*²⁾ effectuées dans les milieux de même nature que ceux que nous avons étudiés (HCl 0,1-*m.* + MeCl).

Dans les mélanges HCl + MgCl₂, caractérisés par une force ionique supérieure à la molalité totale en ions Cl', le calcul de γ_{Cl} ne peut plus être fait en utilisant la relation (5). Des travaux récents ont montré en effet que, dans les solutions concentrées, le coefficient d'activité γ_{Cl} n'a plus la même valeur quand l'ion Cl' est associé à un cation monovalent ou divalent. La règle suivant laquelle γ_{Cl} dépend de la force ionique n'est valable que pour des solutions contenant des chlorures de même valence. Reproduisons ici, à titre d'exemple, les valeurs obtenues pour ce coefficient par *Harned* et *Brumbaugh*³⁾ dans les mélanges HCl 0,1-*m.* + MeCl et HCl 0,1-*m.* + MeCl₂, où Me est un métal tel que: potassium, sodium, lithium ou calcium, strontium, baryum :

μ (force ionique)	γ_{Cl} (mél. HCl 0,1- <i>m.</i> + MeCl)	γ_{Cl} (mél. HCl 0,1- <i>m.</i> + MeCl ₂)
0,10	0,779	0,779
0,40	0,668	0,620
0,70	0,625	0,547
1,00	0,600	0,514
1,60	0,576	0,470
2,35	0,569	0,447
3,10	0,576	0,426
4,00	0,594	0,420

On voit que le coefficient d'activité de l'ion Cl' est nettement plus petit dans les milieux HCl + MeCl₂ que dans les milieux HCl + MeCl de même force ionique; l'écart entre les valeurs respectives de γ_{Cl} augmente avec les concentrations en chlorures.

¹⁾ Rappelons qu'on obtient la force ionique d'une solution en multipliant la concentration de chaque ion (exprimée dans l'hypothèse de la dissociation complète en ion-gr. par 1000 gr. d'eau) par le carré de sa valence et en faisant la demi-somme de ces produits.

²⁾ Am. Soc. **42**, 1808 (1920).

³⁾ Am. Soc. **44**, 2729 (1922).

Bien que les auteurs précédents n'aient pas déterminé γ_{Cl} dans les solutions acides de chlorure de magnésium, on peut, en première approximation, admettre que les valeurs de ce coefficient doivent être sensiblement les mêmes que dans les solutions acides de chlorures alcalino-terreux. C'est pourquoi, à défaut de mesures directes, nous avons calculé γ_{Cl} dans les mélanges HCl + MgCl₂ en nous basant sur les données de *Harned* et *Brumbaugh*: l'excès de HCl dépassant 0,1-m. a été assimilé à un chlorure alcalin et il a été tenu compte des proportions relatives des chlorures MeCl et MeCl₂ dans les mélanges, pour estimer la valeur qu'il convenait d'attribuer à γ_{Cl} . On comprendra sans peine qu'un tel calcul ne présente plus le même degré de précision que celui qui a trait aux solutions d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure monovalent.

Tableau I.

Coefficients d'activité de l'ion H⁺ dans les solutions d'acide chlorhydrique, à 25°.

Mol.-gr. HCl par 1000 gr. eau <i>m</i>	γ_{Cl}	En l'absence de saccharose			En présence de saccharose 11,42 gr. dans 100 cm ³ solut.			
		Mol.-gr. HCl par lit. solut. <i>c</i>	γ	γ_H	Mol.-gr. HCl par lit. solut. <i>c</i>	γ	γ_H	$\Delta\gamma_H$ %
0,100	0,776	0,0997	0,800	0,825	0,0925	0,853	0,939	13,8
0,164	0,739	0,1634	0,777	0,817	—	—	—	—
0,321	0,686	0,319	0,762	0,846	0,295	0,807	0,950	12,3
0,498	0,651	—	—	—	0,458	0,810	1,007	—
0,500	0,651	0,495	0,766	0,901	—	—	—	—
0,655	0,629	0,646	0,776	0,959	0,599	0,820	1,074	12,0
0,799	0,615	0,785	0,791	1,017	0,729	0,839	1,145	12,6
1,000	0,600	0,979	0,817	1,112	—	—	—	—
1,555	0,577	1,508	0,918	1,460	1,400	0,962	1,604	9,9
2,393	0,569	2,283	1,130	2,244	2,118	1,171	2,411	7,4
3,202	0,577	3,011	1,412	3,455	2,794	1,444	3,619	4,7
4,101	0,597	3,789	1,833	5,628	3,516	1,851	5,741	2,0
6,02	0,671	5,38	3,354 ¹⁾	16,76	—	—	—	—
6,89	0,716	6,06	4,334 ¹⁾	26,24	—	—	—	—

Les tableaux I et II reproduisent les résultats des calculs faits en vue de déterminer les coefficients d'activité des ions Cl⁻ et H⁺ dans les solutions, additionnées ou non de saccharose, où nous avons précédemment²⁾ mesuré les valeurs du coefficient d'activité moyen

¹⁾ Calculé par la relation: $-\lg \gamma = 0,245 - 0,128 m$ (*Schreiner*, Z. anorg. Ch. **135**, 344 (1924).

²⁾ *Duboux* et *Rochat*, loc. cit.

γ de l'acide chlorhydrique¹⁾. Les concentrations en acide et en chlorures sont exprimées en molalités (m et m'). Le coefficient γ_H

Tableau II.

Coefficients d'activité de l'ion H⁺ dans les mélanges «HCl-chlorure», à 25°

Equiv.-gr. par 1000 gr. eau ²⁾		Force ionique μ	γ_{Cl}	En l'absence de saccharose		En présence de 11,42 gr. saccharose dans 100 cm ³ de solution		
HCl m	chlorure m'			γ	γ_H	γ	γ_H	$\Delta\gamma_H$ %
HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$ env.)								
0,3285	3,840	4,168	0,600	1,437	3,44	1,464	3,57	3,8
0,821	3,345	4,166	0,600	1,489	3,695	—	—	—
1,639	2,490	4,129	0,599	1,561	4,07	—	—	—
2,458	1,668	4,126	0,599	1,650	4,54	—	—	—
3,280	0,845	4,125	0,599	1,745	5,08	1,774	5,25	3,3
HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$ env.)								
0,5255	3,755	4,281	0,603	1,008	1,685	1,048	1,821	8,1
0,868	3,405	4,273	0,603	1,056	1,849	—	—	—
1,712	2,510	4,222	0,602	1,202	2,40	—	—	—
2,530	1,648	4,178	0,600	1,377	3,16	—	—	—
3,315	0,809	4,124	0,599	1,580	4,17	1,610	4,33	3,8
HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$ env.)								
0,3255	3,720	5,905	0,46	1,806	7,1	—	—	—
0,816	3,245	5,883	0,48	1,807	6,8	—	—	—
1,604	2,605	5,511	0,51	1,892	7,0	—	—	—
2,485	1,645	4,952	0,54	1,841	6,3	—	—	—
3,335	0,828	4,577	0,57	1,865	6,1	—	—	—
HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 3,80$ env.)								
0,301	3,445	5,468	0,45	1,633	5,9	1,688	6,3	6,8
3,083	0,766	4,232	0,56	1,691	5,1	1,714	5,2	2,0
HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 0,825$ env.)								
0,099	0,723	1,183	0,50	0,757	1,15	0,796	1,27	10,4
0,1653	0,660	1,155	0,51	0,762	1,14	—	—	—
0,330	0,495	1,072	0,54	0,772	1,10	—	—	—
0,496	0,331	0,992	0,56	0,777	1,07	—	—	—
0,660	0,166	0,909	0,59	0,789	1,05	—	—	—

¹⁾ Dans une publication antérieure [Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. **59**, N° 243, p. 49 (1937)], l'un de nous a fait ces calculs en admettant que l'ion Cl' a le même coefficient d'activité dans tous les mélanges «HCl-chlorure» que dans les solutions de chlorure de potassium de mêmes concentrations en ions Cl'. Les chiffres obtenus pour γ_{Cl} et γ_H sont ainsi, dans le cas des séries de mélanges HCl + MgCl₂, assez différents de ceux qui sont indiqués dans notre tableau II. Nous pensons avoir serré la réalité de plus près en attribuant au coefficient γ_{Cl} une valeur différente suivant que l'ion Cl' est lié à un cation monovalent ou divalent.

²⁾ On trouvera ces concentrations exprimées en equiv.-gr. par litre de solution, dans notre précédente publication (Helv. **22**, 161 (1939)).

a été obtenu par application de la relation (2). Au sujet du calcul de γ_{Cl} dans les milieux contenant du sucre, il convient de préciser encore que nous n'avons pas tenu compte de la présence de ce produit. En effet, il résulte des recherches de *Corran* et *Lewis*¹⁾ et de *Corran*²⁾ que le coefficient d'activité du chlorure de potassium n'est pas modifié par l'addition de quantités croissantes de saccharose, cette substance ne paraissant intervenir que pour déplacer un certain volume de solution: γ_{KCl} n'étant pas changé, on peut considérer qu'il en est de même pour γ_{Cl} .

Enfin, $\Delta\gamma_{\text{H}}$ représente l'augmentation en pour-cent du coefficient d'activité de l'ion H^+ , due à la présence de 11,42 gr. de sucre dans 100 cm³ de solution. Lorsque l'acide est pur, on constate qu'en solution de molalité $m = 0,1$, le saccharose augmente γ_{H} de 13,8 %, tandis qu'en solution $m = 4,1$ l'accroissement n'atteint que 2 %. Cette influence du sucre ressort encore mieux de l'examen des courbes 1 et 2 de la figure 1, représentant les variations de $\lg \gamma_{\text{H}}$ en fonction de la molalité de l'acide, dans les solutions non sucrées ou sucrées: les deux courbes se rapprochent de plus en plus au fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente, ce qui prouve bien que l'action du saccharose sur γ_{H} tend à devenir négligeable en solution concentrée.

La même observation peut être faite avec les mélanges « HCl-chlorure »: la même quantité de sucre accroît de 4 à 10 % le coefficient γ_{H} dans les mélanges contenant relativement peu d'acide, et d'environ 3 % seulement dans ceux où l'acide prédomine.

Il convient de signaler aussi l'énorme augmentation du coefficient d'activité de l'ion H^+ , mise en évidence par le tableau I, dans les solutions concentrées d'acide. Alors que pour $m = 0,1$ (en l'absence de sucre) les coefficients d'activité des ions H^+ et Cl^- ont à peu près la même valeur, pour $m = 6,89$ le coefficient γ_{H} devient 36,7 fois plus grand que γ_{Cl} : cela prouve que les propriétés thermodynamiques de l'ion H^+ sont très différentes de celles de l'ion Cl^- en solution concentrée.

Nous avons déjà insisté, dans notre publication précédente, sur l'accroissement du coefficient moyen d'activité de l'acide chlorhydrique dû à la présence de chlorure en solution. La comparaison des valeurs de γ_{H} contenues dans les tableaux I et II montre que cet accroissement est encore beaucoup plus marqué avec les coefficients d'activité de l'ion H^+ . Par exemple, γ_{H} qui vaut 0,85 à la concentration $m = 0,328$, devient 3,44 en présence de 3,84 équiv.-gr. de NaCl, et 7,1 en présence de 3,72 équiv.-gr. de MgCl_2 . La figure 1 met d'ailleurs en lumière d'une façon particulièrement nette cette action spécifique des chlorures sur le coefficient d'activité de l'ion H^+ .

¹⁾ Am. Soc. **44**, 1673 (1922).

²⁾ Am. Soc. **45**, 1627 (1923).

A noter encore que dans ces mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante, le coefficient γ_H varie moins brusquement que dans les solutions d'acide chlorhydrique pur. Ainsi, lorsque la concentration de l'acide passe de $m = 0,32$ à $m = 3,3$, γ_H varie dans le rapport de 1 à 1,47 dans la série HCl + NaCl, de 1 à 0,86 dans la série concentrée HCl + MgCl₂; tandis que l'acide pur accuse, dans les mêmes limites de concentrations, une variation de γ_H beaucoup plus forte: 1 à 4,4.

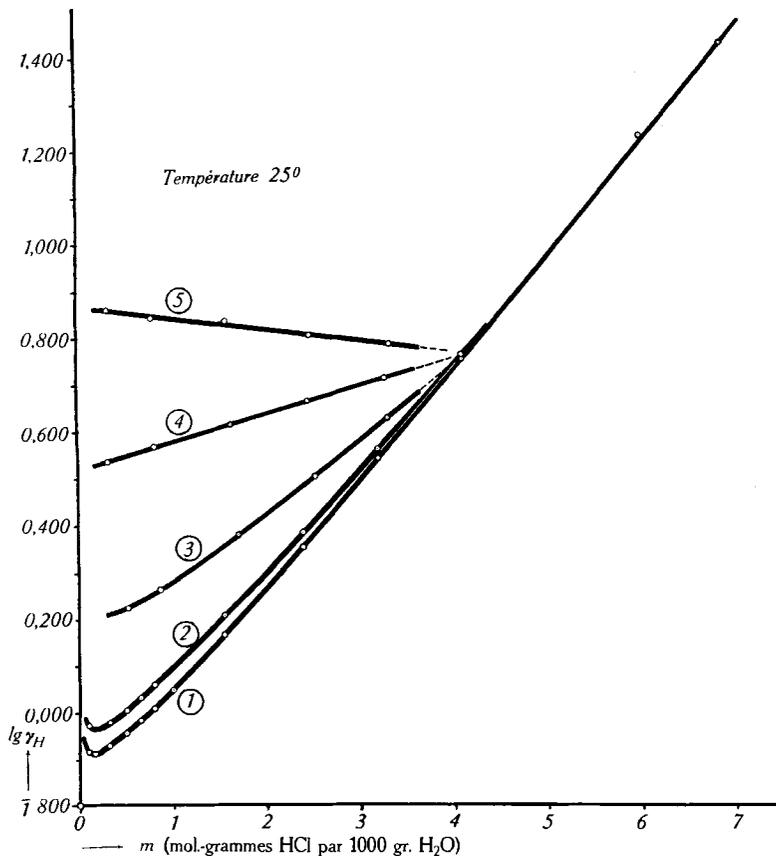


Fig. 1.

- ① HCl
- ② HCl + 11,42 gr. saccharose par 100 cm³ solution.
- ③ HCl + NH₄Cl ($m + m' = 4,20$).
- ④ HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$).
- ⑤ HCl + MgCl₂ ($m + m' = 4,10$).

D'autre part, on constate que les courbes 1 et 2 correspondant à l'acide pur présentent un minimum du coefficient d'activité de l'ion H⁺ à la concentration $m = 0,18$ environ, tandis que les courbes 3, 4 et 5 se rapportant aux mélanges « HCl-chlorure » à molalité

totale constante, n'offrent pas la même particularité: γ_H augmente ou diminue dans ces mélanges plus ou moins rapidement, mais sans passer par aucun minimum¹⁾.

On relève enfin que pour les mélanges HCl + NaCl et HCl + MgCl₂ $\lg \gamma_H$ est une fonction rigoureusement linéaire (tout comme $\lg \gamma$) de la concentration de l'acide, alors que pour les mélanges HCl + NH₄Cl et surtout pour l'acide chlorhydrique pur les valeurs de $\lg \gamma_H$ se placent sur une courbe qui, il est vrai, tend à se confondre avec une droite, à partir de $m = 1$ environ.

Rapport k/a_H dans les solutions d'acide chlorhydrique.

Dans le tableau III, nous avons consigné les valeurs de ce rapport obtenues dans les solutions d'acide renfermant 11.42 gr. de saccharose dans 100 cm³. La troisième colonne reproduit les constantes de vitesse d'inversion mesurées par Duboux²⁾ à 25°, aux concentrations indiquées dans les deux premières colonnes. Les valeurs du coefficient d'activité de l'ion H⁺ ont été obtenues à la même température et dans les mêmes milieux par interpolation des valeurs contenues dans le tableau I. L'activité des ions H⁺ a été calculée par la relation: $a_H = \gamma_H m$.

Tableau III.

Vitesse d'inversion du saccharose et activité de l'ion H⁺ dans les solutions d'acide chlorhydrique.

11,42 gr. de sucre dans 100 cm³ solution. $t = 25^\circ$.

Mol.-gr. HCl dans		$k \cdot 10^4$	γ_H	a_H	$\frac{k}{a_H} \cdot 10^4$	a_{H_2O}	$\frac{k}{a_H a_{H_2O}} \cdot 10^4$
1 lit. solut. C	1000 gr. eau m						
0,095	0,1024	8,1	0,938	0,096	84,4	0,995	84,8
0,296	0,321	27,6	0,950	0,305	90,5	0,988	91,6
0,425	0,461	43,0	0,990	0,457	94,2	0,984	95,7
0,562	0,612	61,0	1,050	0,643	94,9	0,978	97,0
0,688	0,752	79,4	1,122	0,844	94,1	0,973	96,7
1,400	1,555	223,3	1,604	2,494	89,5	0,939	95,3
2,12	2,39	477,9	2,41	5,76	83,0	0,895	92,7
2,805	3,21	877,9	3,63	11,65	75,4	0,848	88,9
3,52	4,10	1542	5,74	23,53	65,5	0,795	82,4
4,98	6,02	4844 ³⁾	16,76	100,9	48,0	0,668	71,9
5,62	6,89	7518 ³⁾	26,24	180,8	41,6	0,608	68,4

¹⁾ On remarquerait encore mieux l'absence de minimum en portant en graphique les résultats obtenus avec les mélanges dilués HCl + MgCl₂ de molalité $m + m' = 0,825$.

²⁾ Loc. cit. La mesure de k a été faite par voie optique en utilisant la formule bien connue

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

le temps t étant exprimé en minutes.

³⁾ Mesures faites à 0° et ramenées par le calcul à la température de 25°.

En examinant ce tableau, on relève que l'activité des ions H^+ et la constante de vitesse augmentent plus rapidement que la concentration de l'acide. En considérant les deux molalités extrêmes, on voit qu'elles sont dans le rapport de 1 à 67,3, tandis que celui des activités correspondantes de l'ion H^+ est de 1 à 1883 et celui des constantes de vitesse de 1 à 928. Etant donné des variations aussi considérables soit des valeurs de a_H , soit des valeurs de k , il est tout à fait surprenant de constater que le rapport k/a_H ne varie que de 1 à 0,49. La variation de ce rapport étant négligeable en regard de celles de a_H ou de k , on peut en conclure que, dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique, la constante de vitesse d'inversion du saccharose est approximativement proportionnelle à l'activité des ions H^+ .

La proportionnalité entre k et a_H n'est cependant pas rigoureuse. On constate, en effet, que le rapport k/a_H croît tout d'abord avec la concentration de l'acide, passe par un maximum pour une molalité voisine de $m = 0,6$, puis diminue régulièrement au fur et à mesure que la concentration augmente. Cette variation de k/a_H doit, semble-t-il, être rapprochée de celle, en sens inverse, du coefficient d'activité γ_H qui, ainsi que nous l'avons vu, passe par un minimum à la concentration sensiblement différente $m = 0,18$. Le fait que ces deux concentrations ne coïncident pas exactement n'est certainement pas fortuit, mais semble prouver au contraire que si la vitesse d'hydrolyse du saccharose est déterminée essentiellement par l'activité des ions H^+ , il y a encore un ou plusieurs autres facteurs, pour l'instant mal définis, qui doivent intervenir dans le processus d'inversion. A vrai dire, le rôle de ces facteurs est très accessoire et ne saurait masquer à nos yeux le fait fondamental que la vitesse de la réaction donne une mesure approchée de l'activité des ions H^+ dans ces milieux chlorhydriques concentrés.

Pour mieux faire ressortir la nature des relations existant entre l'activité des ions H^+ et la constante de vitesse, comparons les fonctions correspondantes $\lg \gamma_H$ et $\lg k/m$ obtenues avec l'acide chlorhydrique en présence de sucre¹⁾. Si nous portons en abscisse la molalité m de l'acide et en ordonnée $\lg k/m$, on obtient une droite²⁾; en faisant la même opération avec $\lg \gamma_H$, on obtient la courbe 2 de la figure 1. Le fait que $\lg \gamma_H$ passe par un minimum pour $m = 0,18$ alors que $\lg k/m$ est une fonction linéaire de m prouve déjà qu'en solution diluée tout au moins il n'y a pas de relation simple entre l'activité des ions H^+ et la constante de vitesse. En solution plus concentrée, où la fonction $\lg \gamma_H$ tend à devenir aussi linéaire, on constate que la « droite » correspondante n'a pas tout à fait la même

¹⁾ Les deux fonctions correspondent exactement, puisque $\gamma_H = a_H/m$.

²⁾ *M. Duboux*, loc. cit.

penne que la droite représentative de la fonction $\lg k/m$. Ainsi à la concentration $m = 3$, on obtient respectivement les coefficients angulaires suivants: 0,21 et 0,17. Cela prouve que, même en solution concentrée où le parallélisme entre l'activité des ions H^+ et la constante de vitesse est plus étroit qu'en milieu dilué, il est également inutile de s'attendre à une proportionnalité rigoureuse entre ces deux grandeurs.

Remarquons encore qu'il est possible d'obtenir une relation plus étroite entre la vitesse de la réaction et l'activité des ions H^+ en faisant intervenir l'activité de l'eau dans les calculs. L'eau prenant part au mécanisme de la réaction, tout comme les ions H^+ , il est logique d'en tenir compte aussi dans l'expression qui permet de calculer la vitesse de la réaction. Cette idée paraît même s'imposer dans le cas particulier des milieux chlorhydriques où nous avons opéré, car l'activité de l'eau, loin d'être constante, diminue au contraire assez fortement lorsque la concentration de l'acide augmente. Pour des raisons qui seront exposées plus loin, on doit s'attendre à obtenir un rapport $k/a_H a_{H_2O}$ à peu près constant.

Le contrôle de ce rapport a été rendu possible par les travaux de *Dobson* et *Masson*¹⁾ et *Randall* et *Young*²⁾ qui ont mesuré ou calculé l'activité de l'eau dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique. En utilisant les données concordantes de ces auteurs, nous avons pu compléter le tableau III en calculant l'activité de l'eau dans nos milieux et les valeurs correspondantes du rapport $k/a_H a_{H_2O}$. Bien que les calculs aient été faits sans tenir compte de la présence de saccharose, ils n'en sont pas moins exacts, car à la dose de 11,42% ce produit diminue l'activité de l'eau de 1% à peine. On constate que les valeurs du rapport $k/a_H a_{H_2O}$ sont, conformément aux prévisions, plus constantes que celles du rapport k/a_H ³⁾.

Rapport k/a_H dans les mélanges « acide chlorhydrique-chlorure ».

Le tableau IV indique les valeurs de ce rapport dans les mélanges étudiés. Dans les deux premières colonnes, nous reproduisons la composition des mélanges. La 3e colonne contient les constantes de vitesse mesurées par *Duboux* à 25°, en présence de 11,42 gr. de sucre dans 100 cm³ de solution. L'activité des ions H^+ a été cal-

¹⁾ Soc. 125, 668 (1924). ²⁾ Loc. cit.

³⁾ Les mesures d'inversion de *Moran* et *Lewis* [Soc. 121, 1613 (1922)], qui faisaient agir l'acide chlorhydrique 0,1-n. sur des quantités croissantes de saccharose, semblent prouver que la vitesse de la réaction est influencée par la viscosité du milieu. Suivant ces auteurs, il y aurait lieu de multiplier les constantes de vitesse par un terme correctif d'autant plus grand que la viscosité est elle-même plus élevée. La viscosité de nos milieux étant restée presque constante, nous n'avons pas jugé à propos d'en tenir compte dans nos calculs; il est cependant intéressant de mentionner que l'introduction de ce nouveau facteur de correction ne pourrait qu'améliorer encore sensiblement les résultats obtenus.

culée au moyen de la relation: $a_H = \gamma_H m$, en utilisant les valeurs du coefficient γ_H obtenues en l'absence de saccharose et reproduites dans le tableau II.

Le tableau IV fait ressortir le parallélisme existant, dans chaque série de mélanges, entre l'activité des ions H⁺ et la constante de vitesse d'inversion. Le fait est assez frappant avec les mélanges HCl + MgCl₂ de molalité $m + m' = 0,825$: les valeurs de k et de a_H ont respectivement septuplé et sextuplé avec la concentration de l'acide, mais le rapport k/a_H est resté constant à 12% près. Dans la série de molalité $m + m' = 4,1$, le rapport k/a_H est encore constant à 21% près.

Tableau IV.

Vitesse d'inversion du saccharose et activité de l'ion H⁺
dans les mélanges «HCl-chlorure», à 25°

Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		11,42 gr. sucre par 100 cm ³ sol.	E _n l'absence de sucre	$\frac{k}{a_H} \cdot 10^4$
HCl <i>m</i>	chlorure <i>m'</i>	<i>k</i> 10 ⁴	<i>a</i> _H	
HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$ env.)				
0,3285	3,840	98,5	1,131	87,1
0,821	3,345	254	3,03	83,7
1,639	2,490	521	6,67	78,1
2,458	1,668	835	11,17	74,8
3,280	0,845	1155	16,67	69,3
HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$ env.)				
0,5255	3,755	123	0,886	138,8
0,868	3,405	212	1,605	132,1
1,712	2,510	462	4,11	112,4
2,530	1,648	740	8,00	92,5
3,315	0,809	1074	13,82	77,7
HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$ env.)				
0,3255	3,720	119,2	2,3	52
0,816	3,245	299	5,5	54
1,604	2,605	615	11,2	55
2,485	1,645	921	15,6	59
3,335	0,828	1272	20,3	63
HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 0,825$ env.)				
0,099	0,723	10,0	0,114	88
0,1653	0,660	17,3	0,19	91
0,330	0,495	34,1	0,36	95
0,496	0,331	52,5	0,53	99
0,660	0,1663	70,0	0,70	100

Dans les mélanges HCl + NaCl, l'activité des ions H⁺ et la constante de vitesse augmentent aussi à peu près dans la même mesure avec la concentration de l'acide. Alors que a_{H} et k croissent respectivement dans la proportion de 1 à 14,7 et de 1 à 11,7, le rapport k/a_{H} diminue d'environ 20 % seulement. Avec les mélanges HCl + NH₄Cl, la diminution de ce rapport, qui atteint 44 %, prouve que le parallélisme entre a_{H} et k n'est plus aussi satisfaisant que dans les cas précédents.

Il convient de remarquer que le fait d'avoir utilisé les mesures d'activité effectuées en l'absence de sucre est sans importance dans le cas particulier. Les quelques mesures faites en solutions sucrées (voir tableau II) montrent en effet que le coefficient γ_{H} augmente en moyenne de 7 % ou 3 %, suivant que c'est le sel ou l'acide qui prédomine dans les mélanges. Il en résulte que si l'on voulait introduire dans les calculs la correction due au sucre, il faudrait augmenter dans les mêmes proportions les valeurs de a_{H} en diminuant d'autant les valeurs de k/a_{H} ; cette correction serait d'ailleurs insuffisante pour améliorer nettement les chiffres contenus dans la dernière colonne du tableau IV.

Enfin, en considérant l'ensemble des résultats rapportés dans ce dernier tableau, on relève que toutes les valeurs de a_{H} et de k sont comprises entre les limites respectives de 0,114 — 20,3 et $10 - 1272 \times 10^{-4}$, et que les valeurs extrêmes du rapport k/a_{H} sont 52×10^{-4} et $138,8 \times 10^{-4}$. Cela signifie que lorsque l'activité des ions H⁺ a augmenté de 178 fois et la constante de vitesse de 127 fois, le rapport entre ces deux grandeurs n'a varié que dans la modeste proportion de 1 à 2,7. On a ainsi la preuve que dans ces milieux constitués par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure, la constante de vitesse est aussi, en première approximation, proportionnelle à l'activité des ions H⁺. Si la proportionnalité n'est pas rigoureuse, c'est que l'inversion du saccharose doit, nous l'avons déjà constaté, être encore influencée par d'autres facteurs secondaires inconnus. Bien que l'action de ces facteurs soit plus sensible que dans le cas où l'hydrolyse est due à l'acide chlorhydrique pur, elle est toutefois peu importante en regard de l'activité des ions H⁺ qui joue le rôle principal dans le processus catalytique.

Nous pensons que, dans ces mélanges, le rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ doit être aussi plus constant que le rapport k/a_{H} ; mais l'activité de l'eau dans ces milieux n'étant pas connue, il n'est pas possible de soumettre le premier de ces rapports à un contrôle expérimental rigoureux, comme nous l'avons fait pour l'acide chlorhydrique pur. Ce qui rend toutefois l'hypothèse plausible, c'est l'écart des valeurs k/a_{H} observé dans les deux séries de mélanges HCl + MgCl₂: la valeur moyenne de k/a_{H} est 57×10^{-4} ou 95×10^{-4} suivant qu'on considère les mélanges de molalité $m + m' = 4,1$ ou ceux de molalité $m + m' = 0,825$. Ce décalage s'atténue en bonne partie si l'on fait intervenir l'activité de l'eau dans ces rapports. A défaut de mesures précises, on peut obtenir les valeurs approchées de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ dans ces milieux en assimilant les deux séries de mélanges à deux solutions d'acide chlor-

hydrique dont les concentrations seraient respectivement $m = 4,1$ et $m = 0,825$. On calculerait ainsi pour les mélanges concentrés $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$: $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,79$ et $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ moyen = 72×10^{-4} ; pour les mélanges dilués : $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,97$ et $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ moyen = 98×10^{-4} .

On constate non seulement que les valeurs de ces rapports se sont rapprochées pour les deux séries de mélanges magnésiens, mais encore qu'elles ne sont pas très éloignées de la valeur moyenne du rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \times 10^{-4}$, qu'on obtient en faisant les mêmes calculs avec les mélanges $\text{HCl} + \text{NaCl}$.

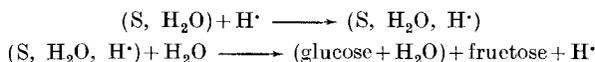
Mécanisme de la réaction d'inversion.

Le fait d'obtenir un rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ à peu près constant pour tous les milieux étudiés paraît justifier un mécanisme d'inversion qui serait le suivant :

La presque totalité du saccharose existerait en solution à l'état anhydre, en équilibre avec une faible quantité qui serait à l'état hydraté :



Cet équilibre serait caractérisé par la constante $K = a_{\text{S}, \text{H}_2\text{O}}/a_{\text{S}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ où a_{S} et $a_{\text{S}, \text{H}_2\text{O}}$ représentent les activités des deux modifications. Le processus d'inversion se ferait en deux phases : dans une première réaction lente, le saccharose monohydraté réagirait seul avec l'ion H^+ pour former un ion complexe peu stable ; dans une seconde réaction, l'ion complexe réagirait instantanément avec une molécule d'eau pour former le sucre interverti et régénérer l'ion H^+ :



La première réaction, du deuxième ordre, est seule mesurable ; sa vitesse est définie par la relation :

$$-\frac{dx}{dt} = k' a_{\text{S}, \text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}}$$

qui, en tenant compte de l'équilibre entre le sucre anhydre et le sucre hydraté, devient :

$$-\frac{dx}{dt} = k' K a_{\text{S}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}}$$

Mais les mesures d'inversion permettent de poser¹⁾ :

$$-\frac{dx}{dt} = k a_{\text{S}}$$

d'où on tire finalement :

$$k' K = \frac{k}{a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

On voit ainsi que le rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ doit rester constant pour autant que la viscosité reste invariable. C'est précisément ce que nous avons observé dans les solutions d'acide chlorhydrique

¹⁾ On admet ici que l'activité du saccharose est proportionnelle à sa concentration.

pur, où la viscosité ne peut varier que dans des limites assez étroites: le tableau III prouve que le dit rapport est sensiblement constant à toute concentration d'acide catalyseur.

Le mécanisme que nous préconisons diffère d'ailleurs assez peu de celui proposé par *Moran* et *Lewis*¹⁾. Ces auteurs admettent l'existence en solution d'un sucre dihydraté réagissant avec l'ion H⁺ pour former un ion complexe instable, lequel se combinerait avec plusieurs molécules d'eau en donnant naissance à du fructose anhydre et à un glucose dihydraté dont l'existence est hypothétique. L'avantage de notre processus est non seulement d'être conforme aux faits d'expérience, mais encore de faire prévoir la formation en solution d'un glucose monohydraté qui est bien connu à l'état cristallisé²⁾.

RÉSUMÉ.

I. En utilisant nos précédentes mesures du coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique et en faisant usage des hypothèses de *Mac Innes* permettant le calcul du coefficient d'activité de l'ion Cl', nous avons pu calculer les coefficients d'activité de l'ion H⁺ dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur ou additionné de saccharose, de chlorures de sodium, d'ammonium et de magnésium. Avec l'acide pur, nous avons opéré à des concentrations comprises entre 0,1 et 6,89 mol.-gr. HCl par 1000 gr. d'eau. Avec les mélanges « HCl-chlorure », nous faisons varier les quantités respectives d'acide et de sel, tout en maintenant la molalité en ions Cl' constante et égale à 4,2 ou 0,825. Les résultats obtenus ont été les suivants:

1^o En solution diluée d'acide chlorhydrique pur nous pouvons confirmer que le coefficient d'activité de l'ion H⁺ diminue d'abord lorsque la concentration de l'acide augmente, passe par un minimum correspondant à la molalité $m = 0,18$ environ, puis s'accroît considérablement. Tandis qu'à la concentration $m = 0,1$ les coefficients γ_{H} et γ_{Cl} sont du même ordre de grandeur, en solution $m = 6,89$ γ_{H} devient 36,7 fois plus grand que γ_{Cl} .

2^o L'addition de chlorure à l'acide chlorhydrique augmente très fortement le coefficient d'activité de l'ion H⁺. Dans les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante, le coefficient γ_{H} aug-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *Scatchard* [Am. Soc. **43**, 2387 (1921)], en interprétant d'autres mesures d'inversion de *Jones* et *Lewis* en présence de H₂SO₄ 0,1-n. et de quantités croissantes de sucre, a obtenu un rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}^6$ constant. Il a ainsi été conduit à admettre un mécanisme d'inversion analogue au nôtre, mais basé sur l'existence d'un hydrate de saccharose avec 6 H₂O. Le rapport de *Scatchard* est nettement contourné par nos expériences qui montrent que l'activité de l'eau intervient avec l'exposant 1 et non pas avec l'exposant 6. Il est vrai que cet auteur a négligé de tenir compte de l'influence de la viscosité qui variait fortement dans les milieux qu'il a considérés.

mentę ou diminue, suivant la série envisagée, plus ou moins rapidement avec la concentration de l'acide, mais sans passer par aucun minimum.

3° La présence de saccharose, à la dose de 11,42 gr. par 100 cm³ de solution, a pour effet d'augmenter le coefficient d'activité de l'ion H⁺ d'autant plus que l'acide est plus dilué. Alors qu'à la concentration $m = 0,1$ l'accroissement de γ_{H} est de 13,8%, à la concentration $m = 4,1$ il n'atteint plus que 2%. Dans les mélanges « HCl-chlorure » l'augmentation, qui varie de 3 à 10%, est d'autant plus marquée que le mélange contient moins d'acide.

II. A partir de la relation $a_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} m$, nous avons calculé l'activité des ions H⁺ dans les mêmes milieux. En comparant les valeurs de a_{H} ainsi obtenues avec les constantes de vitesse d'inversion du saccharose, on peut tirer les conclusions ci-après:

4° La constante de vitesse d'inversion en solution concentrée d'acide chlorhydrique est, en première approximation, proportionnelle à l'activité des ions H⁺. Lorsque la constante de vitesse varie de 1 à 928 et l'activité des ions H⁺ de 1 à 1883, le rapport k/a_{H} varie seulement de 1 à 0,49. Les fluctuations de ce rapport sont encore atténuées si l'on y introduit l'activité de l'eau qui diminue lorsque la concentration de l'acide augmente: le rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ ne varie plus que de 1 à 0,81.

5° Le rapport k/a_{H} passe par un maximum pour $m = 0,6$ environ, soit à un moment sensiblement différent de celui où le coefficient d'activité γ_{H} passe lui-même par un minimum.

6° Dans les mélanges « HCl-chlorure », le parallélisme entre les variations de la constante de vitesse et de l'activité des ions H⁺ est également évident. Tandis que les valeurs de k et de a_{H} varient respectivement dans la proportion de 1 à 127 et de 1 à 178 le rapport k/a_{H} change seulement dans la proportion de 1 à 2,7.

Le rapport k/a_{H} est même presque constant pour les mélanges dilués HCl + MgCl₂; il l'est un peu moins et de 42% plus faible en moyenne pour les mélanges concentrés de même nature. Comme l'activité de l'eau est plus petite dans les systèmes concentrés que dans les dilués, on peut affirmer que, là aussi, le rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ doit être plus constant que le rapport k/a_{H} .

Ces recherches confirment donc, tout en les complétant, celles de *Duboux* et *Mermoud* se rapportant aux solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur. En établissant que le rapport k/a_{H} reste sensiblement constant, que l'acide soit additionné ou non de chlorure, nous croyons ainsi apporter la preuve que la vitesse d'hydrolyse du saccharose est déterminée avant tout par l'activité des ions H⁺; si d'autres facteurs, tels que l'activité de l'eau ou la viscosité, interviennent dans le processus de la réaction, ce ne peut être qu'à titre

tout à fait accessoire. En tenant compte du fait que l'activité de l'eau varie infiniment moins que celle des ions H⁺ dans les milieux chlorhydriques concentrés qui sont les nôtres, on peut affirmer, dès maintenant déjà, que *la constante de vitesse d'inversion du saccharose est presque proportionnelle au produit des deux activités de l'ion H⁺ et de l'eau.*

Cette conclusion est d'autant plus intéressante que tous nos calculs de γ_{H} , et par conséquent de a_{H} , reposent sur les postulats de *Mac Innes* relatifs à l'activité individuelle de l'ion Cl⁻. Le fait, mis en lumière par nos recherches, qu'il existe une relation aussi étroite entre la vitesse d'hydrolyse du saccharose, l'activité des ions H⁺ et l'activité de l'eau, constitue un argument sérieux en faveur des hypothèses du savant américain, hypothèses qui sont à la base de la théorie de l'activité individuelle des ions et qui, ainsi que nous venons de le montrer, sont susceptibles de rendre les plus grands services pour interpréter les phénomènes de catalyse par les acides en solutions concentrées.

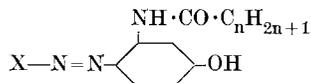
Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique de
l'Université.

68. Homologe Reihen des N-Acyl-m-aminophenols und der daraus hergestellten Azofarbstoffe

von **Hans Eduard Fierz-David** und **Hans Meister**.

(30. III. 39.)

H. E. Fierz-David und *W. Kuster*¹⁾ haben Azofarbstoffe beschrieben, welche aus dem N-Acyl-1,7-aminonaphthol erhalten wurden. Es gelang dagegen nicht, die entsprechenden Azofarbstoffe aus den acylierten o- und p-Aminophenolen zu erhalten. Da derartige Produkte für gewisse biologische Versuche interessant sind, haben wir die Derivate des m-Aminophenols studiert und gefunden, dass sich die in der Aminogruppe des m-Aminophenols acylierten Produkte sehr wohl zur Darstellung von Monoazofarbstoffen von folgender Konstitution eignen:



Wir haben verschiedene Reihen von Monoazofarbstoffen hergestellt und dieselben in bezug auf ihre Netzwirkung untersucht. Die Darstellung der homologen Reihe der N-Acyl-m-aminophenole

¹⁾ *H. E. Fierz* und *W. Kuster*, *Helv.* **22**, 82 (1939).