

Hochvakuum (0,03 mm, 190°) sublimiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 218—220° erhöht.

3,860; 3,592 mg Subst. gaben 11,507; 10,695 mg CO₂ und 3,664; 3,436 mg H₂O

C₂₉H₄₆O₂ Ber. C 81,63 H 10,87%
 Gef. „ 81,35; 81,25 „ 10,62; 10,71%

Dieser Körper zeigt keine Schmelzpunkterniedrigung mit dem Oxydationsprodukt gleicher Zusammensetzung (Schmelzpunkt 218 bis 220°) aus α -Boswellinsäure.

Vergleich der Drehungen:

Diketon aus Nor- β -amyrin: $[\alpha]_D = +8,0^\circ$ (Chloroform, $l = 1$ dm, $c = 0,82$, $\alpha = +0,066^\circ$).
 Diketon aus α -Boswellinsäure: $[\alpha]_D = +7,6^\circ$ (Chloroform, $l = 1$ dm, $c = 0,93$, $\alpha = +0,07^\circ$).

Die Analysen sind in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

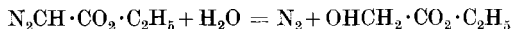
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

18. L'activité de l'ion hydrogène et la catalyse du diazoacétate d'éthyle par les acides organiques

par *M. Duboux* et *G. Pièce*.

(28. XII. 39.)

Des recherches cinétiques relatives à la catalyse du diazoacétate d'éthyle



en solution très diluée d'acide organique, ont montré que la constante de vitesse de réaction, définie par la relation:

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

n'est pas rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H⁺. Quel que soit l'acide catalyseur, le rapport $k/[H^+]$ prend, à 25°, toutes les valeurs comprises entre 39,0 et 35,5 lorsque la concentration de l'acide varie elle-même de 0,05 à 0,0005 mol.-gr. par litre de solution. Dans le cas où l'acide est mélangé à son sel sodique, le dit rapport varie encore dans de plus larges limites: 39,9 à 33,3, suivant la force de l'acide entrant dans la composition du mélange¹⁾.

On pouvait se demander si l'on n'obtiendrait pas une meilleure interprétation des résultats expérimentaux en substituant, dans le rapport précédent, la concentration de l'ion H⁺, tirée de la méthode

¹⁾ *Duboux* et *Matavulj*, *Helv.* **17**, 245 (1934); *Duboux* et *Favre*, *Helv.* **19**, 1177 (1936).

des conductibilités électriques, par son *activité*, telle qu'on peut la déduire des mesures de forces électromotrices. En effet, des recherches récentes effectuées sur l'inversion du saccharose en présence d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure, ont montré que la relation

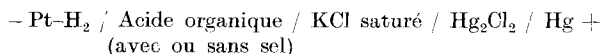
$$k_{\text{H}} = \frac{k}{a_{\text{H}}} \dots \dots \dots (1)$$

exprimant la proportionnalité entre la constante de vitesse et l'activité de l'ion H⁺, se vérifiait de façon très satisfaisante dans de larges limites de concentrations de l'acide catalyseur¹⁾. Dans le cas de la catalyse du diazoacétate d'éthyle par un acide organique peu dissocié, la relation (1) devait, semble-t-il, s'appliquer mieux encore, car dans un tel milieu l'activité de l'ion H⁺ varie beaucoup moins. C'est pourquoi il nous a paru indiqué d'entreprendre cette vérification qui paraît tout aussi intéressante que celle se rapportant à l'inversion du saccharose, puisque dans l'une et l'autre réactions, l'action catalytique de l'ion H⁺ se trouve rapprochée d'une propriété thermodynamique de cet ion.

Pour cette étude, nous avons utilisé les nombreuses mesures cinétiques qui ont fait l'objet des précédentes recherches, ainsi que de nouvelles mesures d'activité de l'ion H⁺ effectuées dans les mêmes milieux et à la même température de 25°.

Mesure de l'activité de l'ion H⁺ en milieux organiques.

Les mesures ont été effectuées par la méthode des forces électromotrices, basée sur l'emploi des piles à deux liquides du type suivant:



On sait que la f.é.m. d'une telle pile est donnée par la formule:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e a_{\text{H}^+} + \varepsilon \dots \dots \dots (2)$$

où E_0 représente le potentiel de l'électrode au calomel, a_{H^+} l'activité de l'ion H⁺ dans la solution acide et ε le potentiel de diffusion entre les deux solutions.

La relation (2) permet ainsi de calculer a_{H^+} si l'on connaît d'avance E_0 et ε . Nous verrons plus loin qu'il est aisé de déterminer la valeur de E_0 avec précision. En ce qui concerne le potentiel de contact entre le KCl saturé et la solution diluée d'acide, nous pouvons, avec d'autres expérimentateurs, le négliger en posant $\varepsilon = 0$.

D'une façon générale, on sait que la mesure ou le calcul d'un potentiel de diffusion par les formules de *Planck* ou d'*Henderson* sont encore sujets à caution, de sorte qu'au point de vue théorique strict, le problème de la détermination de a_{H^+} au moyen d'une pile à deux liquides ne peut pas, en toute rigueur, être considéré comme résolu de façon dé-

¹⁾ *Duboux et Rochat, Helv. 22, 563 (1939).*

finitive. Cependant, il convient de remarquer que si l'on se propose d'atteindre non pas la valeur absolue de a_{H} mais — ce qui est suffisant pour nous — une grandeur qui soit simplement proportionnelle à a_{H} , il n'est alors pas nécessaire de supposer que ε soit nul: il suffit que, dans l'intervalle de concentrations où l'on travaille, les variations de ε soient suffisamment petites pour qu'on puisse considérer ce potentiel de diffusion comme constant. Or, *Scatchard*¹⁾ a montré que, dans le cas de l'acide chlorhydrique, cette condition se trouvait réalisée dès que la concentration devenait inférieure à 0,1-m. A plus forte raison, cela doit-il être le cas pour les solutions acides que nous avons étudiées, dont les concentrations n'ont jamais atteint cette valeur limite de 0,1-m.

D'ailleurs, même si le potentiel de diffusion subsiste encore au contact d'une solution diluée d'acide, il ne peut fausser les mesures d'activité de l'ion H⁺, car on en tient compte en déterminant, une fois pour toutes, le potentiel de l'électrode au calomel: la valeur de E_0 , obtenue comme nous l'indiquerons plus loin, correspond en réalité au potentiel propre de l'électrode au calomel corrigé du potentiel de diffusion pouvant exister au contact de KCl saturé et de HCl 0,1-m., choisi comme solution de référence. Or, il est très probable qu'on ne modifie pas ce potentiel de diffusion en remplaçant l'acide chlorhydrique 0,1-m. par une solution plus diluée d'acide organique.

Quoi qu'il en soit, *Scatchard* a établi que ce potentiel de diffusion n'affectait pas les mesures de a_{H} en solution diluée d'acide chlorhydrique. En déterminant comparativement l'activité de l'ion H⁺ au moyen de piles à un liquide (sans diffusion) et à deux liquides (avec diffusion), il a montré que les valeurs de a_{H} obtenues par l'une ou l'autre des deux méthodes ne commençaient à diverger qu'en solution plus concentrée que 0,1-m. On peut en conclure qu'en solution plus diluée, le potentiel de diffusion est indépendant de la concentration de l'acide et peut, par conséquent, être négligé.

En tenant compte de ces considérations, la formule (2) devient:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e a_{\text{H}} \dots \dots \dots (3)$$

A la température de 25°, en remplaçant les constantes R , T et F par leurs valeurs numériques et les logarithmes népériens par les vulgaires, on obtient finalement la relation:

$$\lg a_{\text{H}} = \frac{E_0 - E}{0,05915} \dots \dots \dots (4)$$

qui permet de calculer l'activité de l'ion H⁺ dans les milieux acides dilués.

Causes d'erreur. Il est intéressant d'examiner l'influence exercée sur a_{H} par une erreur fortuite affectant soit la valeur de E , soit le titre de la solution acide.

Une mesure insuffisamment précise de la f.é.m. entraîne une erreur qu'on peut facilement calculer en différentiant l'équation (3) qui devient:

$$dE = - \frac{RT}{F} \frac{da_{\text{H}}}{a_{\text{H}}}$$

ou encore:

$$\frac{da_{\text{H}}}{a_{\text{H}}} = - \frac{F}{RT} dE = - 40 dE$$

¹⁾ Am. Soc. 47, 696 (1925).

En assimilant les erreurs aux différentielles et en admettant un écart de + 0,001 volt, on peut écrire:

$$\frac{da_{\text{H}}}{a_{\text{H}}} = -0,04$$

L'erreur relative sur a_{H} est donc de - 4 %, c'est-à-dire qu'une estimation de E de 1 millivolt trop élevée diminue l'activité de l'ion H^+ de 4 %.

En ce qui concerne l'erreur de titre, il est facile de prévoir que son importance sera d'autant plus grande que l'acide sera plus dissocié. En effet, le calcul montre, pour l'acide acétique 0,001-*m.*, qu'un titre de 1 % trop élevé entraîne une augmentation de a_{H} de 0,58 % seulement, ce qui correspond à une diminution de 0,14 millivolt de la f.é.m. La même erreur de titre sur une solution entièrement dissociée d'acide chlorhydrique provoque un abaissement de 0,25 millivolt.

La théorie montre ainsi que si les erreurs de titre de la solution acide, qui en pratique ne dépassent guère 0,2 à 0,3 %, ne nuisent pas à la précision des mesures d'activité de l'ion H^+ , il en va différemment quant aux erreurs de mesure de la f.é.m. de la pile à deux liquides: une erreur toujours possible de 0,25 à 0,5 millivolt conduira à un écart de 1 à 2 % sur le calcul de a_{H} . Nous avons pris les précautions nécessaires pour effectuer nos mesures dans ces limites d'erreurs expérimentales.

Partie expérimentale.

Les mesures de forces électromotrices ont été effectuées par la méthode potentiométrique, au moyen du dispositif général décrit précédemment pour l'étude des piles à un liquide¹). Nous pouvons donc abréger la description de l'appareillage, en nous contentant de rappeler ici les particularités propres aux piles à deux liquides et les observations faites en vue d'assurer la sensibilité des mesures et leur bonne reproductibilité.

En ce qui concerne l'électrode à hydrogène, on trouvera dans la publication précitée suffisamment de détails sur sa préparation, son fonctionnement, sa conservation, etc., pour que nous n'ayons pas besoin d'y revenir ici. Rappelons toutefois que nous avons utilisé indifféremment des fils ou des feuilles de platine, tout en donnant la préférence aux fils, plus faciles à nettoyer et surtout à platiner de façon homogène. On replatinait l'électrode après chaque série de mesures se rapportant au même acide, et après avoir enlevé l'ancien dépôt de noir de platine au moyen d'une toile d'émeri très fine et lavé à l'eau distillée le métal brillant. En prenant la précaution

¹) Duboux et Rochat, Helv. 22, 161 (1939).

de faire un dépôt mince et serré et d'introduire l'hydrogène de façon à ne provoquer aucune surpression dans l'appareil, on réduisait généralement à moins d'une heure la durée de stabilisation de l'électrode. Ajoutons encore que le tube h de l'électrode (comme d'ailleurs le tube de jonction p) avait un diamètre intérieur atteignant jusqu'à 8 mm., de manière à diminuer le plus possible la résistance intérieure de la pile et à augmenter d'autant la sensibilité des mesures.

Pour certains acides facilement réductibles, l'électrode à hydrogène n'offre plus aucune stabilité; aussi avons-nous dû la remplacer par l'*électrode à quinhydrone* qui présente l'avantage de prendre son potentiel d'équilibre en quelques minutes seulement. La quinhydrone utilisée (produit *Merck*) était simplement, avant son emploi, lavée à plusieurs reprises par décantation avec la solution à étudier. Avant chaque mesure, on prenait la précaution de chauffer au rouge la plaque de platine poli, puis de la laver avec la même solution. On tenait compte, dans les calculs, de la différence de potentiel entre l'électrode à hydrogène et celle à quinhydrone, qui, pour la même solution acide, atteint 0,699 volt, à 25°.

Electrode $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé. On sait que, pour les mesures ordinaires de p_H , la préparation de cette électrode est relativement simple, car il suffit dans ce cas d'obtenir la f.é.m. avec une précision de 2 à 3 millivolts. Par contre, lorsqu'il s'agit de déterminations d'activité, qui nécessitent des mesures exactes de la f.é.m. à 0,2 millivolt près, on rencontre parfois des difficultés provenant de ce qu'on a négligé de prendre certaines précautions indispensables. C'est pourquoi il nous paraît utile d'indiquer les observations que nous avons faites à ce sujet, tout en donnant quelques détails relatifs au mode de préparation de l'électrode (C , fig. 1) qui permettent de lui assurer une parfaite et assez rapide stabilité.

On introduisait d'abord le mercure jusqu'en M , puis une pâte de calomel de M à R , une couche de cristaux de chlorure de potassium de R à K ; enfin, on remplissait l'électrode et le tube de raccordement avec une solution saturée de KCl en veillant à ce qu'aucune bulle d'air ne reste emprisonnée dans l'électrode. La pâte de calomel était obtenue en triturant au mortier d'agate une certaine quantité de ce produit avec quelques globules de mercure et des cristaux de chlorure de potassium; le mélange se fait le mieux en humectant très peu le calomel avec la solution saturée de KCl. Après quelques instants de broyage, on obtient une masse homogène grisâtre, dans laquelle le mercure se trouve très finement divisé. On dilue cette masse avec la solution saturée de chlorure de potassium, on la porte dans un petit flacon à décantation que l'on remplit complètement avec la même solution. Par agitation, repos et décantation successifs, on lave le mélange solide à trois ou quatre reprises en renouvelant chaque fois la solution de KCl. La pâte de calomel

est alors prête à être introduite dans l'électrode. Il est important, lors du broyage de la pâte, d'incorporer à celle-ci des cristaux fins de chlorure de potassium, sinon on s'expose à augmenter considérablement la durée d'établissement d'équilibre de l'électrode.

Ajoutons que le mercure entrant dans cette préparation était le produit pur de *Merck*. Nous l'avons utilisé tel quel ou après l'avoir redistillé sans observer une variation sensible de la différence de potentiel de l'électrode. La solution saturée de chlorure de potassium a été obtenue en dissolvant dans l'eau bidistillée le sel préalablement purifié par double cristallisation. Enfin, le calomel était, avant son emploi, soigneusement lavé avec la solution saturée de KCl.

En prenant les précautions indiquées, on obtient des électrodes parfaitement stables et reproductibles déjà après une dizaine de jours. Ainsi, nous en avons préparé cinq qui ont été comparées entre elles en mesurant la f.é.m. des piles formées en les couplant deux à deux. L'expérience étant faite à 25°, les électrodes furent maintenues pendant quatre heures à cette température avant de procéder aux mesures. Voici le résultat de ces comparaisons:

Piles formées des électrodes	f. é. m. en millivolt
C ₁ —C ₂	+ 0,03
C ₁ —C ₃	+ 0,05
C ₁ —C ₄	± 0,00
C ₁ —C ₅	- 0,04
C ₂ —C ₃	- 0,02
C ₂ —C ₄	- 0,03
C ₂ —C ₅	- 0,02
C ₃ —C ₄	- 0,05
C ₃ —C ₅	- 0,01
C ₄ —C ₅	- 0,04

Les écarts sont donc inférieurs à $\pm 0,05$ millivolt. Si l'on tient compte du fait que le mercure des électrodes C₃ et C₄ avait été préalablement redistillé et qu'on avait chassé l'air dissous dans C₅ par un courant d'hydrogène, on voit que ces différences dans le mode de préparation de l'électrode ne se sont pas traduites par des variations systématiques appréciables de son potentiel. En particulier, ainsi que l'ont déjà remarqué *Randall* et *Young*, l'effet de l'air sur l'électrode Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé paraît négligeable, contrairement à ce qui a lieu pour l'électrode Hg/Hg₂Cl₂/HCl.

Un inconvénient de l'électrode Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé réside dans son coefficient de température relativement élevé: 0,6 millivolt par degré entre 18 et 25°. On est donc obligé de maintenir la température du thermostat à $\pm 0,1^{\circ}$ près si l'on veut avoir un potentiel

constant à $\pm 0,06$ millivolt. En outre, lorsque entre les mesures, ou pour une raison quelconque, la température a varié dans de plus larges limites, il est nécessaire d'observer un temps de stabilisation qui dépend de l'amplitude de la variation de température et du volume de l'électrode. Une durée de quatre heures était nécessaire et généralement suffisante pour qu'une électrode du type que nous avons utilisé, prise à 18° et portée dans le thermostat à 25° , prenne le potentiel correspondant à cette dernière température.

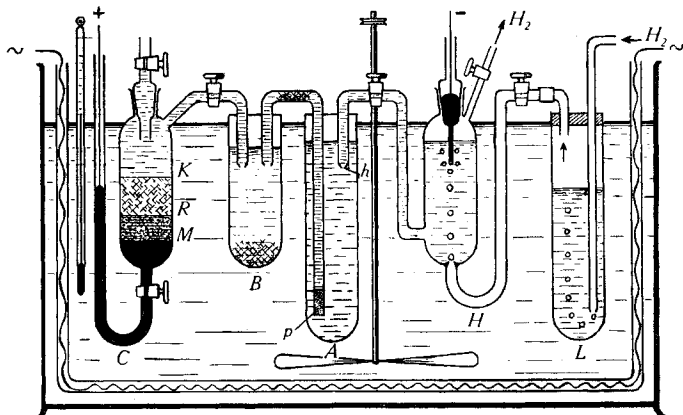


Fig. 1.

Le montage des électrodes à hydrogène et au calomel a été réalisé dans un thermostat en verre de 40 litres de capacité, maintenu à 25° au moyen d'un courant électrique avec dispositif de réglage. Les électrodes étaient reliées entre elles par l'intermédiaire de deux larges éprouvettes *A* et *B*, dont la première contenait la même solution acide maintenue au même niveau que l'électrode à hydrogène, et la deuxième la même solution saturée de chlorure de potassium que l'électrode au calomel (fig. 1). Le tube de liaison entre les éprouvettes, rempli de la solution saturée, était fermé à l'une de ses extrémités *p* par un tampon de papier filtre. Quelques cristaux de KCl introduits en excès dans le pont et dans l'éprouvette *B* assuraient la saturation parfaite de la solution. Afin d'éviter autant que possible la diffusion du chlorure de potassium dans la solution acide — qui, à la longue, aurait pu souiller le liquide au contact de l'électrode de platine — on introduisait le pont immédiatement avant la mesure et de telle façon que les extrémités *h* et *p* du tube de sortie de l'électrode à hydrogène et du pont fussent éloignées d'au moins 10 cm.

Chaque mesure étant faite à double ou à triple, on plaçait encore côte à côte dans le thermostat d'autres électrodes semblables à hydrogène et au calomel (non indiquées dans la figure), qu'on pouvait relier ou mettre en opposition au moyen des mêmes éprouvettes *A* et *B*.

Le gaz hydrogène, provenant d'un appareil de *Kipp*, était préalablement lavé dans trois flacons laveurs contenant respectivement des solutions de permanganate de potassium, de chlorure mercurique et de soude caustique. On le faisait ensuite passer dans un dernier flacon laveur *L*, immergé dans le thermostat et renfermant la même solution acide que l'électrode à hydrogène, de façon à saturer le gaz en vapeur d'eau à la même tension que l'électrode.

Pour effectuer les mesures, on réglait la température du thermostat à $25^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$, qu'on maintenait constante pendant environ quatre heures, temps jugé nécessaire pour que les électrodes au calomel prennent leur équilibre à cette température. On faisait ensuite circuler le courant gazeux pendant une heure et demie, de manière à saturer complètement l'électrode à hydrogène; on reliait les éprouvettes *A* et *B* avec le tube de liaison à chlorure de potassium et on procédait à la détermination de la f.é.m. En faisant plusieurs lectures successives échelonnées sur 20 à 30 minutes, on s'assurait ainsi que la f.é.m. restait bien constante à 0,1 millivolt près.

Purification des produits. Les mesures de f. é. m. en solutions aussi diluées n'ont de sens que si les matériaux utilisés sont très purs. La purification de l'eau — dont la conductibilité spécifique ne devait pas dépasser 10^{-6} — ainsi que celle des acides organiques a déjà été décrite ailleurs avec suffisamment de détails pour que nous n'ayons pas à y revenir ici¹⁾. L'acide chlorhydrique a été purifié selon les indications de *Duboux* et *Rochat*. La soude caustique, utilisée pour la préparation des mélanges « acide-sel », a été obtenue exempte de carbonate par action du sodium sur l'alcool éthylique, décomposition de l'alcoolate de sodium avec l'eau bouillie et élimination de l'alcool formé par ébullition en présence d'un courant d'air décarboniqué.

Sensibilité et reproductibilité des mesures.

La grande résistivité des solutions diluées d'acides organiques (0,001—0,0005-*m.*) constitue un obstacle sérieux à l'exécution de mesures précises. Pour faire des lectures de f.é.m. à 0,1—0,2 millivolt près, il faut utiliser des électrodes à grandes sections et des tubes de jonction courts et larges, afin de diminuer autant que possible la résistance intérieure de la pile. On se trouve toutefois assez vite arrêté dans cette voie, aussi doit-on renoncer, pour les acides les plus faibles, à faire des mesures en solution plus diluée que 0,001-*m.*

A titre de comparaison, disons que dans le cas de l'acide benzoïque 0,001-*m.*, une variation de f.é.m. de 0,2 millivolt correspondait à un déplacement du spot lumineux de $\frac{1}{4}$ de division de l'échelle graduée du galvanomètre; tandis que pour l'acide salicylique de même concentration, la même variation de f.é.m. correspondait à un déplacement du spot de plus d'une division de l'échelle. Dans ces conditions, il est évident que la position du zéro du galvanomètre doit être soigneusement déterminée avant chaque mesure. A cet effet, on disposait d'une clé insérée dans le circuit du galvanomètre et permettant de mettre celui-ci rapidement hors circuit, ce qui facilitait la fixation du zéro.

¹⁾ *Duboux* et *Matavulj*, loc. cit.

Pour nous rendre compte de la reproductibilité des mesures faites en solutions aussi diluées d'acides organiques, nous avons mesuré, à des époques différentes et en changeant les électrodes à hydrogène et au calomel, la f.é.m. des piles suivantes:

- Pt-H₂/Acide benzoïque 0,001-*m.*/KCl saturé/Hg₂Cl₂/Hg +
- Pt-H₂/Acide salicylique 0,001-*m.*/KCl saturé/Hg₂Cl₂/Hg +

en prenant la précaution d'opérer chaque fois avec une solution fraîchement préparée d'acide. Les résultats ont été les suivants, en ramenant l'hydrogène à la pression normale de 760 mm.:

Acide benzoïque	Acide salicylique	Electrode à H ₂
<i>E</i> = 0,4614 volt	<i>E</i> = 0,4357 volt	Plaque
0,4616 ..	0,4355
0,4615 ..	—	..
0,4618 ..	0,4354 ..	Fil
0,4613 ..	0,4358
0,4613 ..	0,4357
0,4615 ..	0,4355
<i>E</i> moyen = 0,4615 volt	0,4356 volt	
écart moyen = 0,0001 ..	0,0001 ..	
écart maximum = 0,0003 ..	0,0002 ..	

Reproduisons encore quelques mesures faites avec des piles du même type en reliant la solution acide à la solution saturée de chlorure de potassium au moyen d'une « jonction mobile »¹⁾. Ce mode de liaison est parfois utilisé lorsqu'on travaille en solution plus concentrée que 0,1-*m.*, parce qu'il permet de stabiliser très rapidement le potentiel de diffusion entre les solutions qui n'est alors plus négligeable. Bien que son emploi soit superflu dans le cas particulier des piles, telles que les nôtres, dont le potentiel de diffusion peut être négligé, il est intéressant de montrer qu'il conduit, pour les solutions diluées, aux mêmes résultats que la jonction fixe ordinaire:

	Jonction ordinaire	Jonction mobile
Acide salicylique 0,01- <i>m.</i> . . .	<i>E</i> = 0,3963 volt	<i>E</i> = 0,3962 volt
.. .. 0,001- <i>m.</i> . . .	0,4356 ..	0,4356 ..
Acide tartrique 0,03- <i>m.</i> . . .	0,3802 ..	0,3800 ..
.. .. 0,001- <i>m.</i> . . .	0,4342 ..	0,4342 ..

¹⁾ Sans entrer dans aucun détail, rappelons que ce mode de liaison consiste à faire couler, au moyen d'un dispositif spécial, les deux liquides en flots parallèles en évitant tout mélange brusque, de façon que la surface de contact entre les deux solutions soit constamment renouvelée et que la zone de diffusion soit réduite ainsi au minimum.

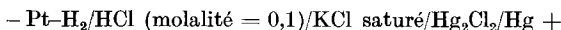
De l'ensemble de ces expériences, on peut conclure qu'en prenant les précautions indiquées pour la préparation des électrodes, les mesures de f.é.m. des piles à deux liquides sont reproductibles à $\pm 0,2$ millivolt près et indépendantes du mode de jonction des électrodes. Il résulte de là que l'activité de l'ion H \cdot dans les solutions diluées d'acides organiques sera elle-même déterminée avec une approximation d'environ 1%.

Détermination du potentiel E_0 de l'électrode Hg/Hg $_2$ Cl $_2$ /KCl saturé.

Le calcul de l'activité de l'ion H \cdot au moyen de la relation (4) exige la connaissance préalable du potentiel E_0 de l'électrode au calomel. Bien que la détermination de ce potentiel ait déjà fait l'objet de plusieurs travaux, il règne aujourd'hui encore un certain flottement sur la valeur exacte qu'il convient de lui attribuer: les valeurs obtenues à 25 $^\circ$ par différents auteurs oscillent entre 0,245 et 0,246 volt. Cet écart de 1 millivolt entraînant une incertitude de 4% sur le calcul de a_{H} , nous avons cherché à la diminuer dans la mesure du possible en déterminant nous-mêmes la valeur de E_0 par deux méthodes différentes qu'on utilise généralement en pareils cas.

Première méthode. Elle consiste à mesurer la f.é.m. d'une pile auxiliaire qu'on obtient en associant l'électrode au calomel avec une électrode à hydrogène plongeant dans une solution acide dont on connaît à l'avance l'activité de l'ion H \cdot . Comme solution de référence, nous avons choisi l'acide chlorhydrique 0,1-*m.*, dont le coefficient d'activité moyen est bien connu avec précision: $\gamma = 0,800$ à 25 $^\circ$. En faisant usage de la relation $\gamma = \sqrt{\gamma_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}}}$ qui relie le coefficient moyen de l'acide aux coefficients individuels des ions H \cdot et Cl' et en posant $\gamma_{\text{Cl}} = 0,776$, on tire $\gamma_{\text{H}} = 0,825$ et, par suite, $a_{\text{H}} = 0,825 \times 0,1 = 0,0825^1$.

Lorsqu'on a déterminé la f.é.m. E de la pile



on calcule E_0 par la formule (4) qui, dans le cas particulier, prend la forme:

$$E_0 = E + 0,05915 \lg 0,0825$$

Nous avons donc mesuré la f.é.m. de cette pile à plusieurs reprises en changeant chaque fois les électrodes au calomel ou à l'hydrogène (fil de platine platiné). Les résultats ont été les suivants, la pression de l'hydrogène étant ramenée à la pression de 760 mm.:

$$E = 0,3093; 0,3094; 0,3091; 0,3092; 0,3091; 0,30925; 0,3092,$$

ce qui conduit à la valeur moyenne:

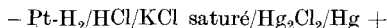
$$E = 0,30923 \text{ volt} \pm 0,00017,$$

¹⁾ Pour plus de détails, voir *Duboux et Rochat, Helv. 22, 563 (1939).*

d'où l'on tire:

$$E_0 = 0,30923 + 0,05915 \lg 0,0825 = 0,24514 \text{ volt}^1)$$

Deuxième méthode. Elle est d'ordre purement expérimental et consiste, comme on sait, à mesurer les valeurs successives de la f.é.m. de la pile



pour des concentrations d'acide de plus en plus faibles.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, on a toujours: $a_{\text{H}} = m \gamma_{\text{H}}$. La relation (4) peut donc s'écrire:

$$E = E_0 - 0,05915 \lg m \gamma_{\text{H}}$$

ou encore:

$$E + 0,05915 \lg m = E_0 - 0,05915 \lg \gamma_{\text{H}}$$

On constate que les valeurs de $E + 0,05915 \lg m$, qu'on obtient par l'expérience, diminuent avec la molalité m de l'acide. La courbe de ces valeurs, tracée comme on le fait généralement en fonction de \sqrt{m} , a l'allure représentée par la figure 2.

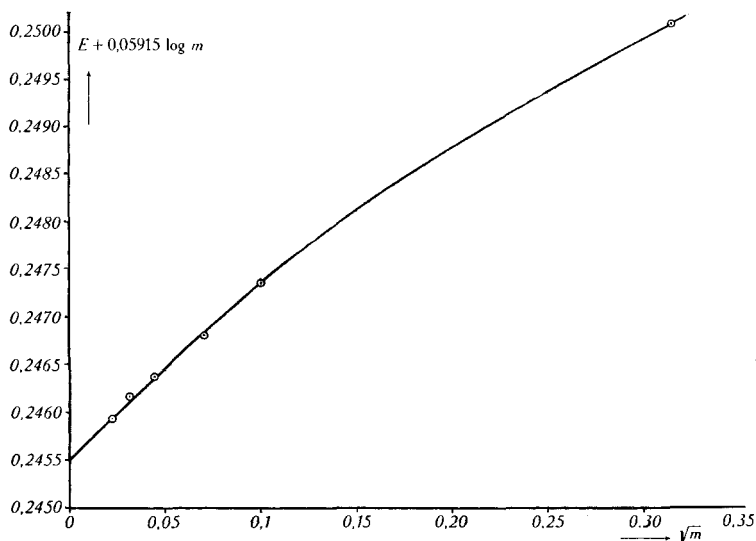


Fig. 2.

D'autre part, en solution infiniment diluée d'acide, le coefficient d'activité $\gamma_{\text{H}} = 1$. Il résulte de la relation précédente que le potentiel

¹⁾ Signalons que, dans notre laboratoire, *J. Rochat* a obtenu pour la pile $\text{Pt-H}_2/\text{HCl } m = 0,1/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ une f. é. m. $E' = 0,39825$ volt, et pour la pile $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl saturé}/\text{HCl } m = 0,1/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, avec jonction mobile, $E'' = 0,08918$ volt. La différence $E' - E'' = 0,30907$ volt, qui correspond précisément à la f. é. m. E de notre pile, est à 0,16 millivolt près la valeur que nous avons trouvée. On calculerait $E_0 = 0,2450$ volt, en bon accord avec notre propre détermination.

E_0 de l'électrode au calomel est la limite de $E + 0,05915 \lg m$ lorsque m tend vers zéro. On obtiendra donc la valeur cherchée E_0 en extrapolant la courbe considérée jusqu'à $\sqrt{m} = 0$. La méthode n'est évidemment applicable que si la courbe passant par les derniers points expérimentaux accessibles se rapproche suffisamment d'une droite pour que l'extrapolation puisse se faire sans ambiguïté, ce qui paraît bien être le cas ici.

Les expériences ont été faites jusqu'à la dilution 0,0005- m . qui permettait encore de déterminer la f.é.m. E de la pile à $\pm 0,1$ millivolt près. En solution plus diluée d'acide, les causes d'erreur provenant entre autres de la solubilité du verre ne sont probablement plus négligeables.

Dans le tableau I où sont consignés les résultats, nous avons reporté la molalité m de l'acide, la racine carrée de cette concentration qui sera utilisée pour la représentation graphique, la f.é.m. E des piles corrigée en ramenant l'hydrogène à la pression de 760 mm., enfin la quantité correspondante $E + 0,05915 \lg m$. Précisons encore que les valeurs de E indiquées ont été obtenues en faisant la moyenne de trois mesures concordantes se rapportant à la même pile.

Tableau I.
 $t = 25^\circ$.

Mol.-gr. HCl par 1000 gr. eau m	\sqrt{m}	E volt	$E + 0,05915$ $\lg m$
0,1	0,3162	0,30923	0,25008
0,01	0,1000	0,36567	0,24737
0,005	0,0707	0,38290	0,24680
0,002	0,0447	0,40603	0,24638
0,001	0,0316	0,42363	0,24618
0,0005	0,0224	0,44120	0,24594

L'examen du tableau I indique déjà que la valeur $E + 0,05915 \lg m$ tend vers une limite en solution de plus en plus diluée d'acide. Le graphique à grande échelle (fig. 2), construit à partir de ces données, montre que les derniers points expérimentaux sont presque exactement alignés. La droite passant par ces points coupe l'axe des ordonnées à la cote 0,2455 qui représente la valeur du potentiel de l'électrode au calomel, déterminée avec une précision du même ordre que celle avec laquelle les points eux-mêmes ont pu être fixés. On obtient ainsi par cette méthode d'extrapolation :

$$E_0 = 0,2455 \text{ volt} \pm 0,0001$$

soit une valeur de 0,36 millivolt supérieure à celle obtenue par le calcul.

Bien que l'on ait reproché à cette méthode de donner le plus d'importance aux mesures de E correspondant aux solutions les plus diluées, c'est-à-dire à celles dont l'exécution est particulièrement délicate, il n'en reste pas moins que c'est la seule qui permet d'obtenir E_0 sans faire appel à aucune hypothèse ou convention quelconque.

Tenant compte des résultats obtenus par les deux méthodes, nous avons finalement attribué au potentiel de l'électrode $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé la valeur moyenne:

$$E_0 = 0,2453 \text{ volt, à } 25^\circ$$

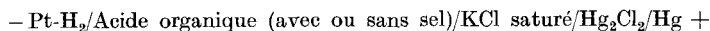
qui est en excellente concordance avec celle de 0,2454 donnée par *Scatchard*¹⁾, et diffère assez peu de la valeur 0,2458 préconisée par *Michaelis* pour les mesures courantes de p_{H} .

RÉSULTATS.

Dans les tableaux II et III, nous avons rassemblé les résultats de nos mesures d'activité de l'ion H^+ dans les solutions aqueuses d'acides organiques purs ou mélangés à leurs sels de sodium, ainsi que les valeurs du rapport k/a_{H} établissant la proportionnalité entre la constante de vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle et l'activité de l'ion hydrogène. Au sujet de ces tableaux, il y a lieu d'indiquer ce qui suit:

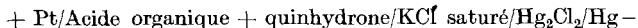
1) C et S représentent les concentrations d'acide et de sel en mol.-gr. par litre de solution. Elles ont été choisies, cela va de soi, égales à celles utilisées par *Duboux* et ses collaborateurs pour les mesures cinétiques.

2) E est la f.é.m. de la pile



Les valeurs de E , mesurées à 25° , ont été corrigées en ramenant l'hydrogène à la pression normale de 760 mm.

Dans le cas où il était fait usage de la pile



dont la f.é.m. est E_Q , on calculait E à 25° par la relation bien connue:

$$E = 0,6990 - E_Q$$

Toutes les mesures ont été faites à double ou à triple, en changeant les électrodes à hydrogène ou au calomel.

3) ΔE représente, en centièmes de millivolt, l'écart moyen de f.é.m. entre les différentes piles ainsi obtenues et leur moyenne. Entre parenthèse, le nombre de piles mesurées pour chaque concentration.

¹⁾ loc. cit.

4) a_{H} est l'activité de l'ion H^{\cdot} calculée au moyen de la relation (4), en posant $E_0 = 0,2453$ volt :

$$\lg a_{\text{H}} = \frac{0,2453 - E}{0,05915}$$

5) k est la constante de vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle, mesurée à la même température de 25° et dans les mêmes milieux par *Duboux et Matavulj* et *Duboux et Favre*. Toutefois, quelques valeurs de k ont été obtenues par calcul, lorsque les mesures cinétiques et d'activité ne se rapportaient pas exactement à la même concentration.

6) En regard des valeurs originales du rapport k/a_{H} nous reproduisons dans la dernière colonne, à titre de comparaison, celles du rapport $k/[\text{H}^{\cdot}]$ déterminées par les auteurs précédents. A ce propos, il convient de faire remarquer que si la concentration ordinaire des ions H^{\cdot} est *calculée* à partir de données tirées des conductibilités électriques, il en va différemment de l'activité de ces ions qui est *mesurée* directement par la méthode des forces électromotrices. Il s'en suit que le rapport k/a_{H} a une base expérimentale plus solide que le rapport $k/[\text{H}^{\cdot}]$ qui a été envisagé jusqu'ici.

Il résulte de la comparaison des valeurs k/a_{H} et $k/[\text{H}^{\cdot}]$ contenues dans les tableaux II et III, qu'une distinction doit être faite entre le cas des acides purs et celui des acides mélangés à leurs sels de sodium. Cette distinction que les recherches cinétiques avaient déjà fait prévoir se trouve, ici encore, justifiée. Nous discuterons séparément les deux cas.

Solutions d'acides purs. Le tableau II montre clairement que si le rapport $k/[\text{H}^{\cdot}]$ diminue régulièrement avec la concentration de l'acide, le rapport k/a_{H} , dans le même intervalle de concentrations, reste au contraire, aux erreurs d'expérience près, remarquablement constant.

Avant d'enregistrer ce résultat, on peut se demander si le comportement différent de ces rapports avec la dilution de l'acide ne tient pas simplement à une différence de précision dans les mesures respectives de $[\text{H}^{\cdot}]$ et de a_{H} . En effet, il est évident qu'une comparaison entre ces grandeurs ne peut avoir de sens, dans le cas particulier, que si elles ont été toutes deux déterminées avec le même degré d'exactitude. Or, il semble bien qu'il en soit ainsi. On sait que le calcul de la concentration des ions H^{\cdot} , à partir de la constante de dissociation de l'acide, peut être effectué avec une précision de l'ordre de 1%, qui est précisément celle qu'on obtient dans la mesure de l'activité par la méthode des forces électromotrices. Une telle concordance dans la précision des déterminations de a_{H} et de $[\text{H}^{\cdot}]$ est donc propre à justifier toute comparaison utile qu'on peut faire entre les rapports k/a_{H} et $k/[\text{H}^{\cdot}]$.

Tableau II.

Activité de l'ion H⁺ et vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle dans les solutions d'acides organiques, à 25°.

Mol.-gr. par litre solut. C	E (volt)	ΔE (centièmes de millivolt)	a_{H}	k	$\frac{k}{a_{\text{H}}}$	$\frac{k}{[\text{H}^+]}$
<i>Acide acétique</i>						
0,04885	0,42305	5 (2)	0,000988	0,03614	36,6	38,9
0,01820	0,43600	10 (2)	0,000597	0,02180 ¹⁾	36,5	38,8
0,00375	0,45795	15 (2)	0,000254	0,00929	36,6	37,0
0,000977	0,47650	20 (2)	0,000123	0,00457	37,2	36,9
<i>Acide benzoïque</i>						
0,009925	0,42880	10 (2)	0,000790	0,02897	36,7	39,0
0,003255	0,44465	5 (2)	0,000426	0,01541	36,2	37,3
0,002000	0,45170	0 (2)	0,000324	0,01185 ¹⁾	36,6	37,3
0,000992	0,46173	11 (3)	0,000219	0,00800	36,5	37,0
<i>Acide salicylique</i>						
0,009925	0,39630	10 (2)	0,002800	0,1060	37,9	39,1
0,004962	0,40715	5 (2)	0,001837	0,0677	36,9	37,7
0,000992	0,43565	15 (2)	0,000605	0,02305	38,1	37,3
0,000496	0,44920	10 (2)	0,000357	0,01312	36,8	35,9
<i>Acide succinique</i>						
0,01	0,42860	10 (2)	0,000796	0,03030 ¹⁾	38,1	38,5
0,005	0,43765	5 (2)	0,000560	0,02080 ¹⁾	37,1	38,0
0,000992	0,46127	16 (3)	0,000223	0,00831	37,3	36,3
0,000496	0,47237	18 (3)	0,000145	0,00535	36,9	34,7
<i>Acide tartrique</i>						
0,03	0,38025	25 (2)	0,00523	0,1938 ¹⁾	37,1	39,0
0,01	0,39550	5 (4)	0,00289	0,1057 ¹⁾	36,5	39,0
0,001	0,43420	20 (2)	0,000640	0,0238 ¹⁾	37,2	36,7
0,000496	0,44620	13 (3)	0,000401	0,01453	36,6	36,8
<i>Acide malique</i>						
0,000992	0,44345	15 (2)	0,000447	0,01692	37,9	36,3
0,000496	0,45625	15 (2)	0,000272	0,01018	37,4	34,7
<i>Acide fumarique</i>						
0,000992	0,43397	31 (3)	0,000646	0,02375	36,8	37,8
0,000496	0,44700	(1)	0,000389	0,01395	35,9	36,5

Or, la constance du rapport k/a_{H} , mise en regard de la variabilité du rapport $k/[\text{H}^+]$, est caractéristique pour tous les acides étudiés. La valeur k/a_{H} est indépendante à la fois de la concentration et de la nature de l'acide. Cette double constatation ressort encore mieux de l'examen du tableau IV, dans lequel nous avons porté l'écart maximum observé entre les valeurs de k/a_{H} et les valeurs moyennes de ce même rapport pour chaque acide.

¹⁾ Valeur calculée.

Tableau III.

Activité de l'ion H⁺ et vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle dans les mélanges « acide-sel », à 25°.

Mol.-gr. par litre de solution		E (volt)	ΔE (centièmes de milliv.)	a_{H}	k	$\frac{k}{a_{\text{H}}}$	$\frac{k}{[\text{H}^+]}$
Acide C	Sel S						
<i>Acide acétique + acétate de sodium</i>							
0,003452	0,001185	0,49855	15 (2)	0,0000523	0,002045	39,1	39,9
<i>Acide benzoïque + benzoate de sodium</i>							
0,02489	0,00242	0,4385	20 (2)	0,000542	0,01984	36,7	38,0
0,00997	0,00194	0,4551	10 (2)	0,000284	0,01057	37,2	38,4
0,02010	0,00970	0,4742	20 (2)	0,000135	0,00501	37,1	36,7
0,001985	0,000993	0,47905	15 (2)	0,000112	0,00415	37,1	39,3
<i>Acide phénylglycolique + phénylglycolate de sodium</i>							
0,00201	0,00097	0,4426	0 (2)	0,000462	0,01630	35,3	35,4
0,00253	0,00194	0,44607	11 (3)	0,000403	0,01346	33,4	34,0
<i>Acide salicylique + salicylate de sodium</i>							
0,00201	0,00097	0,4302	10 (2)	0,000748	0,0251	33,6	33,5
0,00203	0,00194	0,4361	0 (2)	0,000595	0,0196	32,9	33,1
0,01038	0,01940	0,4371	17 (3)	0,000571	0,0188	32,9	33,2

On voit que l'écart entre les valeurs extrêmes de k/a_{H} est en général inférieur à 3,5 %. Si l'on tient compte du fait que les valeurs de ce rapport sont affectées, non seulement par les erreurs de mesure d'activité de l'ion H⁺, mais encore par celles des constantes de vitesse, on peut conclure que, pour un même acide et dans l'intervalle de concentrations étudié, le rapport k/a_{H} est bien constant, contrairement à ce qui a lieu pour le rapport $k/[\text{H}^+]$. Lorsqu'on passe d'un acide à l'autre, la dernière colonne du tableau IV montre aussi, aux erreurs expérimentales près, que ce rapport, dont la valeur moyenne est $k/a_{\text{H}} = 37,0$, est indépendant de la nature de l'acide.

Tableau IV.

Acides	Ecarts entre les valeurs extrêmes de k/a_{H}	Valeurs moyennes de k/a_{H}
Acétique . . .	1,9%	36,7
Benzoïque . . .	1,4%	36,5
Salicylique . . .	3,4%	37,4
Succinique . . .	3,1%	37,3
Tartrique . . .	1,9%	36,8
Fumarique . . .	2,4%	36,4
Malique	1,3%	37,6
		moyenne 37,0

Ainsi, dans le cas où le catalyseur est un acide organique pur, la vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle est proportionnelle à l'activité et non à la concentration de l'ion H⁺. Cette conclusion confirme celle qui a été tirée de l'étude semblable faite sur l'inversion du saccharose par l'acide chlorhydrique. Toutefois, il convient de relever qu'elle s'applique, dans le cas envisagé ici, à des solutions très diluées d'acides organiques (0,05—0,0005-m.), dans lesquelles l'activité de l'ion H⁺ varie dans le rapport assez restreint de 1 à 42,5.

On remarque enfin que la valeur moyenne de $k/a_H = 37,0$ est comprise entre les deux valeurs extrêmes du rapport $k/[H^+]$ qui varie de 39 à 36 lorsque la concentration de l'acide catalyseur diminue. Il en résulte qu'en solution relativement concentrée d'acide (0,1 à 0,005-m.) l'activité a_H est nettement plus élevée que la concentration $[H^+]$ tirée des conductibilités électriques, tandis qu'en solution plus diluée il semble que a_H soit égal ou même légèrement inférieur à $[H^+]$. Cependant, l'écart entre ces deux grandeurs ne dépasse guère 6%.

Solutions d'acides mélangés à leurs sels de sodium. Il ressort de l'examen du tableau III que lorsque l'acide catalyseur se trouve mélangé à son sel sodique, le rapport k/a_H est sensiblement constant pour un même type de mélange, quelle que soit la composition de celui-ci. Il y a donc sur ce point similitude avec les résultats obtenus en solution d'acide pur. Par contre, ce rapport varie nettement lorsqu'on passe d'un type de mélange à un autre: de la valeur 39,9 qu'il possède dans le cas du mélange «acide acétique-acétate», il passe à 33,3 dans celui du mélange «acide salicylique-salicylate».

Une analogie tout à fait frappante apparaît ici avec les résultats fournis par la méthode des conductibilités électriques, ainsi que cela ressort du tableau V, dans lequel nous avons mis en regard les valeurs moyennes des rapports k/a_H et $k/[H^+]$ correspondant à chaque type de mélange étudié. Non seulement le sens de la variation de ces rapports est le même — k/a_H et $k/[H^+]$ diminuant tous deux quand la constante de dissociation de l'acide entrant dans la composition du mélange augmente — mais les valeurs numériques de ces rapports sont aussi presque identiques.

Tableau V.

Mélanges	Constante de dissociation de l'acide	k/a_H moyen	$k/[H^+]$ moyen
Ac. acétique + acétate.	18×10^{-6}	39,1	39,9
Ac. benzoïque + benzoate	60×10^{-6}	37,0	38,1
Ac. phénylglycolique + phénylglycolate	417×10^{-6}	34,4	34,7
Ac. salicylique + salicylate . . .	1020×10^{-6}	33,1	33,3

Pour expliquer la constance du rapport k/a_{H} lorsque l'acide est pur et sa variation dans le cas des mélanges « acide-sel » de types différents, on peut supposer que l'action catalytique est due, non seulement à l'ion $\text{H}\cdot$, mais aussi dans une certaine mesure à l'anion de l'acide. Si l'influence de l'anion n'apparaît pas avec les acides purs, c'est qu'elle est complètement masquée par l'action catalytique beaucoup plus grande de l'ion $\text{H}\cdot$, dont la concentration est toujours égale à celle de l'anion. Par contre, dans le cas des mélanges, une influence même faible de l'anion pourra se manifester nettement, puisque sa concentration devient comparativement beaucoup plus forte que celle de l'ion $\text{H}\cdot$ qui a diminué du fait de la rétrogradation de la dissociation de l'acide. On comprend dès lors pourquoi le rapport k/a_{H} reste constant dans le cas des mélanges « acide-sel » du même type, tandis qu'il varie avec la nature de l'acide contenu dans les mélanges. Sans vouloir considérer cette interprétation comme définitive, il semble bien pour le moment que ce soit la seule qui puisse être retenue.

Enfin, une autre remarque qu'on peut faire au sujet de ces mélanges « acide-sel » est la suivante: l'identité des rapports k/a_{H} et $k/[\text{H}\cdot]$ implique celle des grandeurs a_{H} et $[\text{H}\cdot]$. En d'autres termes, l'activité de l'ion $\text{H}\cdot$ dans ces mélanges se confond pratiquement avec sa concentration qu'on peut déterminer par conductibilité électrique.

RÉSUMÉ.

1. Nous avons mesuré la f.é.m. de la pile

$$-\text{Pt-H}_2/\text{HCl}/\text{KCl saturé}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} +$$
en faisant varier la molalité de l'acide de $m = 0,1$ à $m = 0,0005$.
2. En déterminant, au moyen de ces mesures, le potentiel de l'électrode $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl saturé}$, on obtient $E_0 = 0,2453$ volt, à 25° .
3. On a déterminé la f.é.m. de piles du type

$$-\text{Pt-H}_2/\text{Acide organique (avec ou sans sel)}/\text{KCl saturé}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} +$$
dans des limites de concentration d'acide comprises entre $0,05$ à $0,0005$ mol.-gr. par litre.
A partir de ces mesures, nous avons déterminé l'activité a_{H} de l'ion $\text{H}\cdot$ dans les mêmes milieux où, précédemment, *Duboux*, *Mata-vulj* et *Favre* avaient mesuré la constante k de vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle.

4. Lorsque l'acide organique catalysant la réaction

$$\text{N}_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{OHCH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$$
est pur, le rapport k/a_{H} est, aux erreurs d'expérience près, constant et indépendant de la nature de l'acide et de sa concentration. *La vitesse de la réaction est donc exactement proportionnelle à l'activité de l'ion $\text{H}\cdot$* , ce qu'exprime la relation $k/a_{\text{H}} = 37,0$ à 25° .

5. Lorsque l'acide catalyseur est mélangé à son sel sodique, le rapport k/a_{H} reste sensiblement constant pour les différents mélanges constitués par le même acide, mais il varie de 39,1 à 33,1 suivant la force de l'acide entrant dans la composition du mélange. Dans ce cas, les valeurs de k/a_{H} se confondent avec celles de $k/[\text{H}^{\bullet}]$, ce qui signifie que l'activité de l'ion H^{\bullet} déterminée par la méthode des f. é. m. devient identique à la concentration de cet ion telle qu'on peut la calculer à partir de la méthode des conductibilités électriques.

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

19. Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe

32. Mitteilung¹⁾

Drei stereoisomere Allo-pregnan-triole-(3 β , 17, 20)

von H. Reich, M. Sutter und T. Reichstein.

(28. XII. 39.)

In einer vorläufigen Mitteilung von *Sutter, Meystre* und *Reichstein* wurde berichtet²⁾, dass bei der Wasserabspaltung aus Allo-pregnan-diol-(3 β , 17 α)-mono-acetat (I) durch Erwärmen mit wasserfreiem Kupfersulfat im Vakuum ein Gemisch verschiedener Substanzen entsteht. Aus diesem Gemisch liess sich nur in sehr geringer Ausbeute (ca. 5%) ein krystallisierter Anteil vom Smp. 108—110° abscheiden, dessen Menge für eine genauere Untersuchung nicht ausreichte. Die Hauptmenge war ein dickes Öl, das nur relativ wenig des normalen Dehydratisierungsproduktes (II) enthalten konnte, zur Hauptsache aber aus Isomeren bestand, die ihre Entstehung wahrscheinlich einer Umlagerung verdankten und nicht mehr das intakte Ringsystem der Sterine enthielten. Bei der Hydroxylierung des rohen Dehydratisierungsproduktes mit Osmium-tetroxyd nach *R. Criegee*³⁾ wurde nämlich nur wenig eines Allo-pregnan-triols (III) erhalten, das sich als identisch mit der aus Nebennieren isolierten Substanz J erwies. Als Hauptprodukt entstand ein isomeres Triol, das nach dem Abbauresultat kein Stereoisomeres, sondern ein Strukturisomeres von (III) darstellt.

Die aus äusseren Gründen damals vorzeitig unterbrochene Untersuchung wurde inzwischen fortgesetzt. Zunächst zeigte es sich, dass die Wasserabspaltung bei (I) viel einheitlicher verläuft, wenn sie

¹⁾ 31. Mitteilung vgl. *Helv.* **23**, 136 (1940).

²⁾ *M. Sutter, C. Meystre, T. Reichstein*, *Helv.* **22**, 618 (1939).

³⁾ *A.* **522**, 75 (1936).