

EFFETS DE SELS DANS LES MILIEUX EAU-DIOXANNE—I INFLUENCE DES SELS SUR LA FONCTION D'ACIDITÉ H_0 DANS CES MILIEUX

J. P. H. BOYER, R. J. P. CORRIU et R. J. M. PERZ

Laboratoire Associé au C.N.R.S. no 82 "Intermédiaires réactionnels et mécanismes de réaction",
Faculté des Sciences, Place Eugène Bataillon, 34-Montpellier

(Received in France 22 March 1971; Received in the UK for publication 7 May 1971)

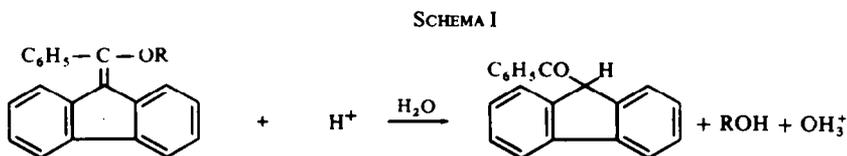
Abstract—The effects of neutral salts on the indicator acidity function H_0 have been studied in dioxane: water (40:60) and water. Acidity is strongly increased by salts. The effect is a specific one: the smaller the cation and the higher the charge the more the acidity increases. Some salts increase acidity more than strong acids. The observed differences have been explained by the solvation of the cations.

The effects of salts are more important in dioxane water mixture than in water: dioxane is a "deaquate".

Résumé—Les effets de sels neutres sur la fonction d'acidité H_0 ont été étudiés dans un milieu dioxanne: eau (40:60) et dans l'eau. Les sels provoquent une forte augmentation de l'acidité de ces milieux. Leur effet est spécifique: l'acidité augmente d'autant plus que le cation est petit et sa charge élevée. Certains sels augmentent l'acidité plus que les acides forts. Les différences observées ont pu être expliquées en tenant compte de la solvation des cations.

Les effets de sels sont plus importants dans le mélange eau-dioxanne que dans l'eau: le dioxanne joue le rôle de "desséchant".

DANS UN précédent mémoire,¹ nous avons étudié en solvant eau-dioxanne l'hydrolyse acidocatalysée des alcoyl oxy-1' benzylidène-9 fluorènes qui conduit à la formation de benzoyl-9 fluorène et d'alcool suivant le Schéma 1:



Nous avons montré qu'elle s'effectuait par un mécanisme ASE_2 , l'étape lente du processus étant le transfert du proton de l'entité acide à la double liaison de l'éther d'énol.

L'étude des effets de sels sur des réactions régies par ce même mécanisme a été effectuée dans l'acide acétique.^{2,3,4} Elle a essentiellement montré que l'addition de sels dans ces milieux provoquait une augmentation de l'acidité due à des phénomènes de solvation spécifique. Il nous a semblé intéressant d'étudier les effets de sels dans le cas de réactions du type ASE_2 effectuées dans des solvants de forte constante diélectrique. L'étude des milieux aqueux nous a paru d'autant plus intéressante que Paul et Long⁵ ont signalé de fortes modifications de la fonction d'acidité H_0 par l'addition de sels dans de tels milieux. Ces auteurs notent que les cations volumineux

provoquent une diminution de l'acidité alors que les petits cations provoquent au contraire une augmentation de l'acidité. Ces faits laissent nettement supposer l'intervention de phénomènes de solvation spécifique.

Nous nous proposons de décrire dans ce premier mémoire l'influence des sels sur l'acidité dans les milieux eau-dioxanne. Dans un deuxième mémoire, nous déterminerons l'influence des mêmes sels sur les vitesses d'hydrolyse des alcoyl oxy-1' benzylidène-9 fluorènes réalisées dans les mêmes milieux acides eau-dioxanne.

RESULTATS

Pour caractériser l'acidité d'un milieu de forte concentration en acide on a recours à la fonction d'acidité h_0 qui est définie par

$$h_0 = a_{H^+} f_B / f_{BH^+}$$

a_{H^+} étant l'activité du proton f_B et f_{BH^+} les coefficients d'activité de la base indicateur sous sa forme neutre et protonée. Cette fonction d'acidité h_0 augmente en même temps que l'acidité de la solution contrairement à $H_0 = -\log h_0$ que, pour des raisons de commodité, nous réserverons uniquement aux calculs et aux représentations graphiques.

Les sels étudiés sont ceux qui se sont révélés suffisamment solubles (solubilité supérieure à 0.1 mole par litre) dans les milieux considérés :

LiClO₄, NaClO₄, AgClO₄, Mg(ClO₄)₂, NH₄ClO₄, NH₃C₆H₁₁ClO₄, BeCl₂, LiCl, NaCl, Me₄NCl, NaBr, KBr, NMe₄Br, NEt₄Br.

Les concentrations maximales envisagées correspondent à la saturation de la solution.

Nous utilisons les acides perchlorique, chlorhydrique, sulfurique à des concentrations qui doivent permettre l'hydrolyse des alcoyl oxy-1' benzylidène-9 fluorènes dans de bonnes conditions de vitesse (2ème mémoire). Dans la mesure où la concentration en acide reste faible (inférieure à 1 mole/litre) on sait qu'elle a peu d'influence sur les effets de sels.^{6,7} Par contre ces effets de sels augmentent quand la concentration en acide devient nettement plus importante comme le montre l'examen du Tableau 1

TABLEAU 1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SUR L'IMPORTANCE DES EFFETS DE SELS SUR H_0

HCl-LiCl				
Eau-dioxanne				
[HCl] MI ⁻¹	0.1	1	2	3.2
-ΔH ₀ /Cs	0.24	0.24	0.39	0.47
Eau				
[HCl] MI ⁻¹	0.1	1		3.2
-ΔH ₀ /Cs	0.245	0.25		0.27
HClO ₄ -LiClO ₄				
Eau-Dioxanne				
[ClO ₄ H] MI ⁻¹	0.1	1	2.9	4.16
-ΔH ₀ /Cs	0.53	0.50	0.69	0.81
Eau				
[ClO ₄ H] MI ⁻¹		1.04	2.9	4.16
-ΔH ₀ /Cs		0.28	0.36	0.48

où nous indiquons pour différentes concentrations en HCl ou HClO₄ les pentes $\Delta H_o/C_s$ des droites représentant les variations de H_o en fonction de la concentration C_s en sels (exprimée en ml^{-1}).

Les proportions d'eau et de dioxanne (60:40 en volume) ont été choisies de façon à obtenir :

—une bonne solubilisation des sels tout en rendant possible celle de l'éther d'énol (ce qui est nécessaire pour la suite du travail).

—des effets de sels maxima: la fonction d'acidité H_o correspondant à une concentration en acide donnée varie avec la composition du milieu. Pour les mélanges eau-dioxanne elle passe par un minimum quand on augmente progressivement la proportion de dioxanne.⁸ C'est pour ce minimum que la solvation des protons est la plus grande. C'est donc pour cette composition que l'on doit attendre des effets de sel maxima.

Les variations de la fonction H_o dans les solutions eau-dioxanne en fonction de la

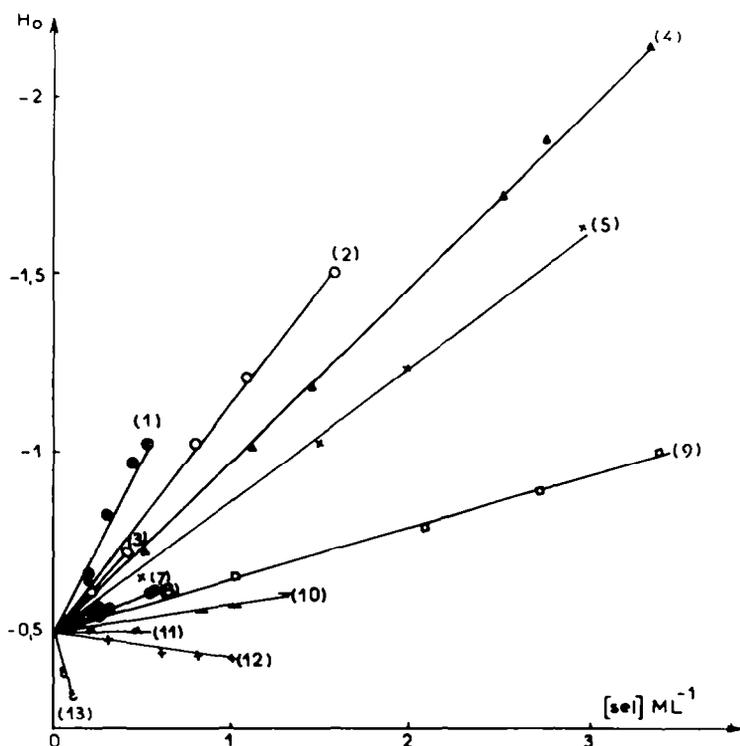


FIG 1. Variations de H_o en fonction de la concentration en sels avec HCl catalyseur
HCl = 3.2 ml^{-1} , milieu eau-dioxanne 60:40

- | | |
|-------------------------------------|---|
| (1) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (⊙) | (7) NH_4ClO_4 (⊙) |
| (2) LiClO_4 (·) | (8) $\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$ (⊙) |
| (3) NaClO_4 (○) | (9) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ (□) |
| (4) LiCl (▲) | (10) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$ (—) |
| (5) LiBr (×) | (11) NaBr (α) |
| (6) NaCl (△) | (12) $\text{N}(\text{Et})_4\text{Br}$ (+) |
| | (13) KBr (e) |

concentration en Ml^{-1} des différents sels sont indiquées sous forme de tableaux dans la partie expérimentale. Elles sont analogues pour les trois acides étudiés: la relation entre Ho et la concentration en sels est linéaire, l'ordre d'efficacité des sels est le même. Nous visualisons ces résultats dans le cas de HCl sur la Fig. 1. Le cas de BeCl_2 est traité à part. Le comportement de ce sel est totalement différent des autres: c'est en effet le seul qui provoque une augmentation de la concentration en acide.

Pour mieux connaître ces effets de sel, il nous a paru intéressant de comparer les résultats obtenus en milieu eau-dioxanne à ceux qui peuvent être obtenus dans l'eau pure dans les mêmes conditions. Nos résultats sont indiqués dans la partie expérimentale et sur le graphique 2. De plus certains sels comme CsCl et RbCl ont été étudiés seulement dans l'eau pure.

DISCUSSION

L'ensemble des résultats met en évidence 2 faits essentiels:

—l'importance de la nature des cations sur l'efficacité d'un sel. Dans les trois acides envisagés, on constate l'ordre d'efficacité $\text{Mg} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{N}(\text{CH}_3)_4 > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

—l'influence plus grande des sels dans les milieux eau-dioxanne relativement aux milieux purement aqueux.

Nous allons discuter ces deux points.

Influence de la nature des cations

En raison des fortes concentrations en sels utilisées, il n'est pas possible de rendre compte des résultats de façon quantitative. Nous nous bornerons donc à donner une interprétation qualitative et schématique de nos résultats.

Rappelons la définition:

$$h_o = a_{\text{H}^+} f_{\text{B}} / f_{\text{BH}^+}$$

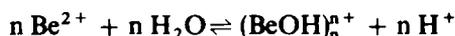
La fonction h_o est liée d'une part à l'activité du proton et d'autre part au rapport des coefficients d'activité de l'indicateur sous sa forme neutre et protonée. Nous n'avons pas la possibilité de mesurer l'un quelconque de ces termes. Cependant, on peut considérer que les effets de sels influencent fortement a_{H^+} . En effet comme nous le verrons dans le mémoire suivant, les augmentations de h_o provoqués par les sels se traduisent par des accélérations importantes des réactions acidocatalysées. Il existe une relation directe entre le logarithme de la constante de vitesse et la fonction Ho . Cette observation est d'ailleurs analogue à celle qui a été faite dans l'acide acétique²

$$\log k = \alpha \text{Ho} + \beta \quad (1)$$

De plus les termes α et β de la relation 1 sont identiques pour un même acide catalyseur quelles que soient la nature et la concentration en sel dissous. Ceci implique que la vitesse d'une réaction chimique s'effectuant par transfert de protons est la même pour une même valeur de Ho . On peut donc considérer en première approximation que les variations du rapport $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}$ sont négligeables à côté de celles de a_{H^+} . Dans la suite de l'exposé, nous considérerons que les variations de h_o peuvent être attribuées soit aux modifications de la concentration en protons soit à celles de leurs coefficients d'activité.

La modification de la composition acide du milieu a été invoquée pour expliquer certains effets de sels dans des solvants acides. C'est ainsi qu'en ajoutant à de l'acide trifluoroacétique un halogénure de lithium, Eaborn⁹ a pu isoler l'hydracide correspondant à l'état gazeux.

Dans les milieux dissociants eau et eau-dioxanne cette interprétation n'est valable que dans le cas très particulier de BeCl_2 . De tous les sels étudiés, c'est en effet le seul pour lequel nous ayons constaté une augmentation de la concentration analytique en protons. Ceci n'est pas inattendu puisqu'en milieu neutre BeCl_2 est capable d'acidifier la solution suivant:¹⁰



Pour aucun des autres sels étudiés, nous n'avons pu mettre en évidence la moindre modification de cette concentration. Les variations de H^+ provoquées par ces sels peuvent donc être attribuées à une modification du coefficient d'activité du proton. Ceci est cohérent avec ce que l'on sait des solutions de sels dans l'eau: "la présence de sels diminue l'activité de l'eau ce qui a pour effet d'augmenter les coefficients d'activité des ions qui y sont dissouts et en particulier des protons".¹¹

Les effets de sels apparaissent très spécifiques de chacun d'eux: la fonction d'acidité H^+ de la solution augmente d'autant plus que le cation considéré a une charge positive plus grande et un rayon ionique plus petit. Ceci est mis en évidence dans les Tableaux 2

TABLEAU 2. $\Delta\text{H}^+/\text{Cs}$ DANS LES MILIEUX EAU ET EAU-DIOXANNE EN PRÉSENCE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE 3.2 ml^{-1}

Cations (rayon ionique Å) ^a	ClO_4^-		Cl^-		Br^-	
	eau	eau dioxanne	eau	eau dioxanne	eau	eau dioxanne
Mg^{++} (0.65)		0.96				
Li^+ (0.68)	0.4	0.6	0.275	0.48	0.24	0.37
Na^+ (0.98)	0.4	0.57	0.24	0.33	0.196	0
K^+ (1.33)		0			0.08	-1.7
NH_4^+ (1.43)	0.4	0.21				
Rb^+ (1.48)			0.09			
Cs^+ (1.67)			0.09			
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$			-0.023	0.14	-0.06	0.076
$\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4 (>2)$	-0.18	0.27			-0.18	-0.07

^a ref. 12

et 3 où nous indiquons pour les différents acides dans les milieux eau et eau-dioxanne les pentes des droites représentant les variations de H^+ en fonction de la concentration Cs en mole/litre de chaque sel.

On constate que ces pentes ($\Delta\text{H}^+/\text{Cs}$) diminuent quel que soit l'anion considéré au fur et à mesure que diminue le rapport charge sur rayon ionique du cation. Ainsi le magnésium bivalent dont le rayon ionique est analogue à celui du lithium monovalent provoque une diminution de H^+ nettement plus importante: pour les perchlorates les rapports des pentes respectives sont sensiblement de 1.5 à 1 avec HClO_4 et HCl et de 2 à 1 avec H_2SO_4 . La différence d'efficacité entre des ions de même charge

et de rayon ionique différent est également considérable: ainsi pour le Li^+ (0.68 Å) et le Rb^+ (1.48 Å) les pentes respectives de leurs chlorures dans HCl en milieu aqueux passent de 0.275 à 0.09.

Cette incidence du cation sur les effets de sels s'explique bien par une solvation spécifique des sels dans les milieux eau et eau-dioxanne: en l'absence de sels les protons sont solvatés par les atomes d'oxygène des molécules d'eau ou de dioxanne.

TABLEAU 3. $\Delta\text{Ho}/\text{Cs}$ DANS LES MILIEUX EAU ET EAU-DIOXANNE POUR LES PERCHLORATES EN PRÉSENCE D'ACIDE PERCHLORIQUE 2.9 ml⁻¹ ET D'ACIDE SULFURIQUE 3.4 ml⁻¹

Acide	ClO_4^- (rayon ionique Å) ^a	$\Delta\text{Ho}/\text{Cs}$ eau	$\Delta\text{Ho}/\text{Cs}$ eau-dioxanne
HClO_4	Mg^{++} (0.65)	0.58 ^b	0.96
	Li^+ (0.68)	0.37	0.68
	Na^+ (0.98)	0.25	0.39
	Ag^+ (1.13)	0.09	0.30
	NEt_4 (>2)	-0.6	0.48
H_2SO_4	Mg^{++}	0.46	1.2
	Li^+	0.28	0.65
	Na^+	0.14	0.44
	$\text{N}^+(\text{Et})_4$	-0.44	0.40

^a ref. 12

^b Correspond à la partie pleine de la corbe représentant les variations de Ho en fonction de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

Quand on ajoute un sel dont le cation a une densité de charge suffisante, il y a compétition entre ce cation et le proton pour la solvation par les atomes d'oxygène. Le proton se trouve ainsi partiellement désolvaté donc plus réactif. Son coefficient d'activité augmente et l'activité protonique de la solution également. Si les cations deviennent trop volumineux, leur solvation ne peut pas concurrencer de façon importante celle des protons et on ne constate qu'une faible modification de Ho: c'est le cas pour AgClO_4 dans l'eau en présence de HClO_4 ; pour RbCl , CsCl et KBr dans l'eau en présence de HCl; pour NaBr dans l'eau-dioxanne en présence de HCl (remarques 1 et 2). Ce phénomène de solvation spécifique des sels dans les solvants hydroxylés a été d'ailleurs abondamment illustré par différents travaux^{6, 7, 13, 18} et en particulier par l'emploi de la RPE.¹⁹

En résumé le rôle des cations peut être schématisé ainsi: leur solvation par les entités nucléophiles des agglomérats eau-dioxanne provoque une diminution de la basicité du milieu qui se manifeste alors comme plus acide. Ce résultat est comparable à ceux obtenus dans les solvants CH_3COOH et CHCl_2COOH : nous avons en effet observé que la solvation des sels permettait à l'acide acétique et à l'acide dichloroacétique de se comporter comme des acides forts⁴ et que ceci pouvait s'expliquer en supposant que les cations étaient solvatés par l'extrémité nucléophile du groupement 

Il est assez remarquable que dans des milieux aussi différents que l'eau, les mélanges eau-dioxanne et les acides carboxyliques, l'addition de sels provoquent des effets analogues qui peuvent s'interpréter de façon similaire.

Remarque 1. L'influence des anions est directement opposée à celle des cations et doit provoquer une diminution de l'acidité du milieu. Elle ne paraît pas prépondérante

contrairement à ce qui a été constaté en milieu basique.²⁰ La séquence des effets des anions $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ correspond à leur degré de solvatation. En effet, les paramètres d'hydratation de leurs sels de sodium déterminés par des mesures de coefficients d'activité sont: 2.60 pour NaClO_4 , 3.60 pour NaCl , 3.94 pour NaBr .²¹ Signalons cependant que dans le cas de solutions de concentration beaucoup plus

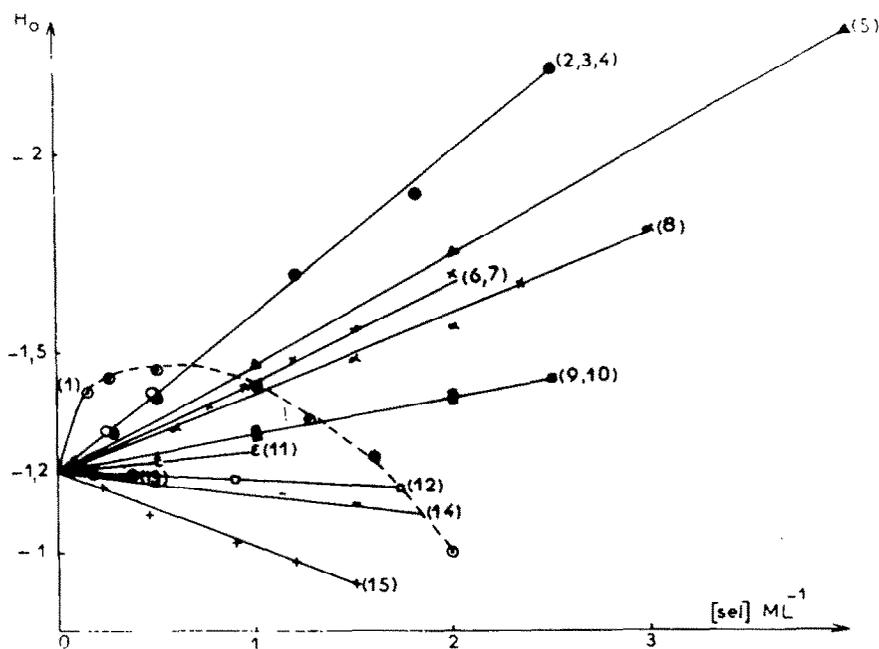


FIG 2. Variations de H_o en fonction de la concentration en sels $\text{HCl} = 3.2 \text{ ml}^{-1}$. Milieu eau

- | | |
|--|---|
| (1) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (⊙) | (8) NaBr (α) |
| (2) LiClO_4 (·) | (9) RbCl (□) |
| (3) NaClO_4 (○) | (10) CaCl_2 (⊗) |
| (4) NH_4ClO_4 (⊙) | (11) KBr (ε) |
| (5) LiCl (▲) | (12) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ (□) |
| (6) NaCl (∇) | (13) $\text{N}(\text{Et})_4\text{Cl}$ (⊙) |
| (7) LiBr (×) | (14) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$ (—) |
| (15) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ (+) | |

faibles en HCl . Bunton²² obtient relativement aux chlorures, un milieu plus acide avec les bromures.

Remarque 2. Nous n'avons pas d'explication à proposer pour les anomalies que présentent :

—le $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'eau.

—les perchlorates d'ammonium dans l'eau-dioxanne qui augmentent l'acidité du milieu très nettement malgré leur taille élevée. Il ne semble pas que ces anomalies puissent être attribuées à une interaction entre les sels et la chloro-4 nitro-2 aniline utilisée comme indicateur (nous n'avons constaté aucune modification de son spectre UV par addition jusqu'à saturation de NEt_4ClO_4). Cependant, il est possible que

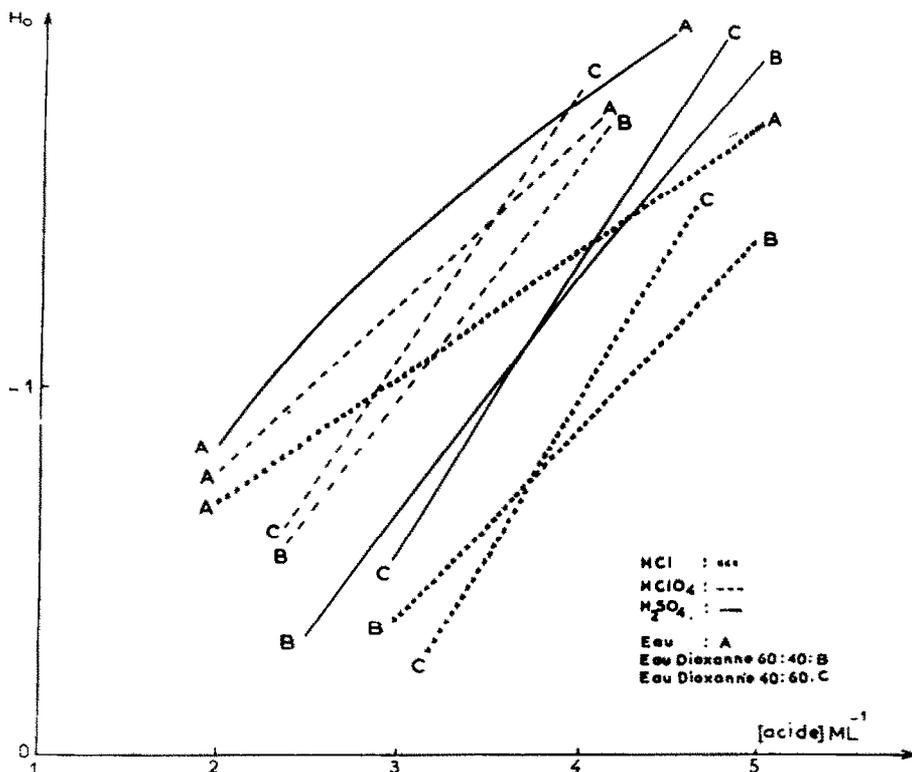


FIG 3. Variation de H_o en fonction de la concentration en acide dans différents milieux

ces sels entraînent des modifications importantes du rapport f_B/f_{BH^+} liées aux interactions hydrophobes que peuvent donner ces composés.²³

Comparaison entre les effets de sels dans le mélange eau-dioxanne et dans l'eau

La différence d'efficacité des sels quand on passe de l'eau au mélange eau-dioxanne est encore plus frappante: l'examen des Tableaux 2 et 3 où sont indiquées les pentes $\Delta H_o/C_s$ pour chaque sel dans les différents milieux étudiés montre qu'à de rares exception près, l'effet de sel est beaucoup plus prononcé dans l'eau-dioxanne que dans l'eau.

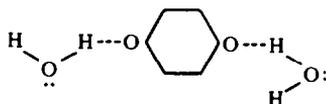
Il est intéressant de rapprocher ce fait des différences qui existent pour une même concentration en acide entre les milieux eau-dioxanne et eau et qui sont relatives soit à la fonction H_o ,²⁴ soit à la fonction J_o .²⁵ Sur le graphique 3, nous avons porté la variation de H_o avec la concentration en acide dans les milieux suivants: eau, eau-dioxanne 60:40 et 40:60. L'examen de ce graphique fait ressortir 2 faits caractéristiques:

(a)—Pour des concentrations en acide inférieures à 3 ou 4 ml^{-1} l'acidité du milieu est d'autant plus forte que la proportion en dioxanne est plus faible ($OH_2 > OH_2$ -dioxanne 60:40 $>$ OH_2 -dioxanne 40:60).

(b)—La pente $-\Delta H_o/[\text{acide}]$ est par contre d'autant plus importante que la proportion de dioxanne est plus élevée.



Le premier de ces faits est général²⁶ et a été constaté dans les mélanges eau-acétone et eau-EtOH,⁸ eau-MeOH et eau-THF.²⁷ Il s'interprète bien on considère la possibilité de formation d'agglomérats dioxanne-eau du type ci-dessous analogues à ceux qui ont été proposés pour le dioxanne et MeOH.²⁸ L'existence de ces agglomérats se justifie par le fait que l'eau est un composé amphotère alors que le dioxanne est uniquement basique. Ils ont pour effet de détruire les associations des molécules d'eau.



En raison des liaisons hydrogène eau-dioxanne ces agglomérats sont plus basiques que les molécules d'eau et doivent donc diminuer l'acidité du milieu. Ils pourront être plus nombreux dans l'eau-dioxanne 40:60, que dans l'eau-dioxanne 60:40. Il est donc normal de constater que pour des acidités relativement faibles les mélanges eau-dioxanne se manifestent comme moins acides que l'eau.

Dans les mélanges eau-dioxanne le nombre des molécules d'eau susceptibles de solvater les protons est inférieur à celui qui existe dans l'eau: dans les milieux eau-dioxanne 60:40 on a 4.5 moles de dioxanne pour 33.3 moles d'eau et dans les milieux 40:60 on a 6.8 moles de dioxanne pour 22 moles d'eau. Quand la concentration en acide s'accroît, le degré de solvation des protons diminue donc beaucoup plus dans les milieux riches en dioxanne que dans l'eau pure. Ceci se traduit par une augmentation de leur coefficient d'activité f_H . Il est donc normal que les pentes des courbes représentant les variations de H_o en fonction de la concentration en acide soient plus grandes dans les milieux riches en dioxanne que dans l'eau pure.

Les mêmes explications vont permettre de comprendre que les effets de sels soient plus importants dans les milieux eau-dioxanne que dans l'eau. Du fait de la solvation des cations, une augmentation de la concentration en sel provoque une diminution de la solvation des protons qui sera plus accentuée dans les mélanges eau-dioxanne. L'efficacité des sels comme desséchants est donc plus grande dans ces milieux que dans l'eau pure. Cet effet desséchant dû au dioxanne a été particulièrement bien illustré par Bockris.²⁹

Il faut souligner que les différences constatées entre l'eau et l'eau-dioxanne proviennent bien du phénomène de solvation puisqu'elles s'atténuent dans l'ordre: $Mg > Li > Na$. (voir Tableaux 2 et 3).

Nous avons cherché à savoir si l'effet relatif acide-sel était analogue dans l'eau et dans l'eau-dioxanne. Pour cela, nous avons déterminé pour chaque addition de sel quelle était la proportion d'acide qu'il [fallait] ajouter pour obtenir un H_o identique. Les résultats indiqués dans les dernières colonnes des Tableaux 4 à 9 montrent que pour les deux milieux la situation est assez analogue: à concentration acide donnée, il est possible d'obtenir une diminution de H_o par addition soit d'une certaine quantité d'acide soit d'une quantité comparable de sels. Certains sels provoquent

même une diminution de Ho plus importante que celle correspondant à des quantités équivalentes d'acide: dans l'eau et l'eau-dioxanne c'est le cas des perchlorates en présence d'acide chlorhydrique; dans l'eau-dioxanne c'est le cas du perchlorate de magnésium en présence de tous les acides.

TABLEAU 4. VARIATION DE Ho EN MILIEU EAU-DIOXANNE 60:40. INFLUENCE COMPARÉE DES SELS ET DE L'ACIDE PERCHLORIQUE. CATALYSEUR HClO_4 2.9 ml^{-1} $t^\circ 25^\circ$ Ho = -0.9

Nature du sel	[sel] ml^{-1}	-Ho	$[\text{HClO}_4] \rightarrow \text{Ho}^a$	$[\text{HClO}_4] \rightarrow \text{sel}^b$
NaClO_4	0.5	1.1	3.16	0.26
	0.9	1.25	3.38	0.48
	1.08	1.35	3.54	0.64
	1.53	1.52	3.78	0.88
	1.8	1.61	3.92	1.02
	2	1.68	4	1.1
LiClO_4	0.2	1.03	3.05	0.15
	0.4	1.20	3.32	0.42
	0.72	1.42	3.64	0.74
	1.15	1.69	4.04	1.14
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0.23	1.10	3.16	0.26
	0.42	1.30	3.46	0.56
	0.8	1.65	3.97	1.07
	0.92	1.8	4.20	1.3
	1.05	1.98	4.46	1.56
$\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_4$	0.2	1.03	3.05	0.15
	0.3	1.07	3.1	0.2
	0.4	1.12	3.18	0.28
	0.6	1.22	3.32	0.42
$\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$	0.05	0.96	2.96	0.06
	0.15	1.0	3	0.1
	0.29	1.06	3.1	0.2
	0.40	1.13	3.2	0.3
	0.54	1.16	3.24	0.34
AgClO_4	0.42	1.03	3.05	0.15
	1.06	1.22	3.32	0.42
	2.4	1.64	3.96	1.06

^a Concentration en HClO_4 correspondant normalement au Ho mesuré (3ème colonne)

^b Concentration en HClO_4 correspondant à l'effet de sel: $[\text{HClO}_4]^a - 2.9$

Ainsi, la proportion de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [à] ajouter à une solution 3.2 m de HCl dans l'eau-dioxanne est à peu près la moitié de la quantité d'acide qu'il faudrait ajouter pour obtenir le même Ho. Il faut souligner ce fait assez remarquable: un sel peut donc remplacer un acide et même être plus efficace que lui pour augmenter l'acidité dans les milieux eau-dioxanne et eau.

Cette analogie entre le rôle desséchant des sels et des acides doit être également responsable de l'importance croissante des effets de sels quand augmente la concentration en acide dans le milieu (Tableau 1): plus grande est la quantité de protons, plus faible est le degré de leur solvatation, plus grande sera donc l'efficacité des cations à augmenter leur coefficient d'activité.

TABLEAU 5. VARIATION DE H_o EN MILIEU EAU-DIOXANNE 60:40. INFLUENCE COMPARÉE DES SELS ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR CETTE VARIATION. CATALYSEUR HCl 3.2 ml⁻¹ à 25° $H_o = -0.5$

Nature du sel	[sel] ml ⁻¹	- H_o	[CHI] → H_o'	[HCl] → sel
LiClO ₄	0.2	0.64	3.46	0.26
	0.4	0.75	3.68	0.48
	0.6	0.92	4	0.8
	0.8	1.02	4.19	0.99
	1.10	1.20	4.53	1.33
	1.21	1.26	4.64	1.44
	1.6	1.50	5.10	1.9
NaClO ₄	0.2	0.62	3.42	0.22
	0.4	0.73	3.64	0.44
NH ₄ ClO ₄	0.15	0.54	3.26	0.06
	0.30	0.56	3.31	0.09
	0.55	0.62	3.42	0.22
Mg(ClO ₄) ₂	0.2	0.66	3.5	0.3
	0.3	0.82	3.81	0.61
	0.45	0.97	4.1	0.9
	0.54	1.02	4.19	0.99
NEt ₄ ClO ₄	0.27	0.54	3.27	0.07
	0.54	0.65	3.48	0.28
LiCl	0.5	0.73	3.64	0.42
	1.12	1.03	4.21	1.01
	1.45	1.18	4.49	1.29
	2.55	1.72	5.52	2.32
	2.90	1.87	5.77	2.57
	3.38	2.13	6.13	3.13
NaCl	0.18	0.56	3.31	0.11
NMe ₄ Cl	1.2	0.66	3.5	0.3
	2.1	0.79	3.76	0.56
	2.75	0.89	3.94	0.74
	3.42	1	4.15	1.15
LiBr	0.5	0.65	3.48	0.28
	1.5	1.02	4.19	1.19
	2	1.24	4.61	1.41
	3	1.62	5.33	2.03
NaBr	0.22	0.50	3.2	0
	0.43	0.50	3.2	0
KBr	0.05	0.38	2.98	-0.22
	0.10	0.33	2.87	-0.33
N(CH ₃) ₄ Br	0.5	0.52	3.23	+0.03
	0.83	0.56	3.31	0.11
	1.04	0.57	3.33	0.13
	1.3	0.6	3.38	0.18
N(C ₂ H ₅) ₄ Br	0.3	0.49	3.18	-0.02
	0.6	0.44	3.08	-0.12
	0.8	0.43	3.06	-0.14
	1	0.43	3.06	-0.14

TABLEAU 6. VARIATION DE HO EN MILIEU EAU-DIOXANNE 60:40. INFLUENCE COMPARÉE DES SELS ET DE L'ACIDE SULFURIQUE. CATALYSEUR H_2SO_4 3.4 ml^{-1} $t^\circ 25^\circ$ Ho = -0.9

Nature du sel	[sel] ml^{-1}	-Ho	$[H_2SO_4] \rightarrow$ Ho	$[H_2SO_4] \rightarrow$ sel
LiClO ₄	0.35	1.1	3.69	0.29
	0.63	1.32	4.03	0.63
	0.9	1.48	4.27	0.87
	1.26	1.72	4.62	1.22
NaClO ₄	0.3	1.02	3.57	0.17
	0.5	1.12	3.72	0.32
	0.72	1.24	3.9	0.5
	0.9	1.3	4.0	0.6
Mg(ClO ₄) ₂	0.2	1.18	3.82	0.42
	0.35	1.35	4.07	0.67
	0.45	1.51	4.31	0.91
	0.76	1.86	4.82	1.42
NEt ₄ ClO ₄	0.18	1	3.53	0.13
	0.45	1.08	3.65	0.25

TABLEAU 7. VARIATION DE HO EN MILIEU AQUEUX. INFLUENCE COMPARÉE DES SELS ET DE L'ACIDE PERCHLORIQUE. CATALYSEUR HClO₄ 2.9 ml^{-1} $t^\circ 25^\circ$ Ho = -1.27

Nature du sel	[sel] ml^{-1}	-Ho	$[HClO_4] \rightarrow$ Ho	$[HClO_4] \rightarrow$ sel	
LiClO ₄	1.95	2.0	4.16	1.26	
	1.5	1.85	3.96	1.06	
	1	1.66	3.62	0.72	
	0.5	1.46	3.27	0.37	
NaClO ₄	4	2.26	4.7	1.8	
	3	2.02	4.26	1.36	
	2	1.76	3.8	0.99	
	1	1.5	3.34	0.44	
NH ₄ ClO ₄	0.5	1.34	3.04	0.14	
	0.25	1.31	2.98	0.08	
NEt ₄ ClO ₄	0.15	1.20	2.39	0.51	
	0.255	1.12	2.32	0.58	
Mg(ClO ₄) ₂	2	1.42	3.18	0.28	
	1.7	1.98	4.21	1.31	
	1.5	2.14	4.5	1.6	
	1.3	2.12	4.46	1.56	
	1	1.93	4.12	1.22	
	0.5	1.61	3.62	0.72	
AgClO ₄	λ_{max} 370-80	4	1.55	3.42	0.52
	380	3	1.55	3.42	0.52
	390	2	1.49	3.3	0.4
	395	1.5	1.45	3.24	0.34
	405	1	1.42	3.18	0.28
	418	0.5	1.35	3.04	0.14

TABLEAU 8. VARIATION DE Ho EN MILIEU AQUEUX. INFLUENCE COMPARÉE DES SELS ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. CATALYSEUR HCl 3·2 ml⁻¹ t° 25° Ho = -1·20

Nature du sel	[sel] ml ⁻¹	-Ho	[HCl] → Ho	[HCl] → sel
LiClO ₄	0·5	1·4	3·85	0·65
	1·2	1·68	4·72	1·52
	1·8	1·9	5·4	2·2
	2·5	2·2	6·34	3·14
NaClO ₄	0·3	1·3	3·53	0·33
	0·5	1·4	3·85	0·65
NH ₄ ClO ₄	0·3	1·3	3·53	0·33
	0·5	1·4	3·85	0·65
NEt ₄ ClO ₄	0·2	1·19	3·19	-0·01
	0·4	1·19	3·19	0·01
Mg(ClO ₄) ₂	0·16	1·4	3·85	0·65
	0·25	1·44	3·92	0·72
	0·5	1·47	4·06	0·86
	1	1·43	3·93	0·73
	1·3	1·34	3·63	0·43
	1·6	1·24	3·36	0·16
	2	1	2·64	-0·56
NaBr	0·6	1·32	3·6	0·4
	1·5	1·48	4·09	0·89
	2	1·56	4·33	1·13
	3	1·79	5·05	1·85
KBr	0·5	1·22	3·29	0·09
	1	1·28	3·47	0·27
N(CH ₃) ₄ Br	0·46	1·17	3·17	-0·03
	1·2	1·14	3·04	-0·16
	1·5	1·12	2·99	-0·21
	1·8	1·09	2·9	-0·3
N(C ₂ H ₅) ₄ Br	0·22	1·16	3·11	-0·09
	0·45	1·10	2·93	-0·27
	0·90	1·03	2·73	-0·47
	1·2	0·98	2·58	-0·62
	1·5	0·93	2·43	-0·77
LiCl	1	1·46	4·03	0·83
	2	1·74	4·9	1·7
	4	2·3	6·62	3·42
NaCl	1	1·42	3·9	0·7
	2	1·68	4·7	1·5
RbCl	1	1·30	3·53	0·33
	2	1·39	3·81	0·61
	2·5	1·43	3·93	0·73
CsCl	1	1·29	3·51	0·31
	2	1·39	3·82	0·62
N(CH ₃) ₄ Cl	0·9	1·18	3·17	-0·03
	1·7	1·16	3·11	-0·09

Nature du sel	[sel] Ml^{-1}	-Ho	[HCl] \rightarrow Ho	[HCl] \rightarrow sel
LiBr	0.77	1.36	3.78	0.58
	0.96	1.42	3.9	0.7
	1.2	1.49	4.13	0.93
	1.5	1.55	4.3	1.1
	2	1.68	4.7	1.5

TABLEAU 9. VARIATION DE HO EN MILIEU AQUEUX. INFLUENCE COMPARÉE DES SELS ET DE L'ACIDE SULFURIQUE. CATALYSEUR H_2SO_4 3.4 ml^{-1} $t^\circ 25^\circ$ Ho = -1.5

Nature du sel	[sel] Ml^{-1}	-Ho	$[\text{H}_2\text{SO}_4] \rightarrow$ Ho	$[\text{H}_2\text{SO}_4] \rightarrow$ sel
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0.33	1.65	3.62	0.22
	0.75	1.80	3.94	0.54
	1	1.96	4.30	0.9
LiClO_4	0.6	1.65	3.62	0.22
	1.3	1.86	4.08	0.68
	2	2.06	4.5	1.1
NaClO_4	0.5	1.56	3.43	0.03
	1	1.63	3.57	0.17
	1.5	1.71	3.75	0.35
NEt_4ClO_4	0.13	1.43	3.16	-0.24
	0.26	1.38	3.12	-0.28

CONCLUSION

L'étude de l'influence des sels sur les variations de la fonction d'acidité a été effectuée dans les milieux eau et eau-dioxanne. Mis à part le BeCl_2 qui est le seul sel capable de modifier par sa présence la concentration en protons des milieux acides étudiés, tous les autres sels interviennent de façon très spécifique en modifiant le coefficient d'activité des protons. Ils augmentent d'autant plus l'acidité que leurs cations ont une charge positive plus grande et un rayon ionique plus petit. Ce comportement analogue à celui existant dans les acides carboxyliques^{2,4} s'explique de façon similaire en considérant la possibilité pour les cations d'être solvatés par les entités nucléophiles des agglomérats eau-dioxanne. De plus nous avons constaté que les effets de sels étaient plus importants dans les mélanges eau-dioxanne que dans l'eau. Nous avons rapproché ce fait du comportement des acides dans des milieux à différente teneur en dioxanne et confirmé que le dioxanne jouait un rôle de desséchant du milieu et diminuait ainsi l'importance de la solvation des protons et des cations. En terminant, il est intéressant de souligner que dans des milieux aussi différents que l'eau, les mélanges eau-dioxanne et les acides carboxyliques il est possible d'obtenir une très sensible augmentation d'acidité par simple addition d'électrolytes neutres convenablement choisis.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les sels utilisés sont tous anhydres et commerciaux sauf le perchlorate de cyclohexylammonium qui est préparé avec les précautions d'usage par simple mélange d'acide perchlorique et de cyclohexylamine.

Pour chacun des acides étudiés, les solutions eau-dioxanne sont préparées en ajoutant chaque fois une même quantité de cet acide (dont le contenu en eau est compensé par un volume calculé de dioxanne) au poids de sel voulu et en complétant jusqu'à un volume standard (25 cm³) par un mélange eau-dioxanne 60:40 (proportions en volume).

L'acidité de la solution est alors redosée avec exactitude par alcalimétrie. Sauf dans le cas de BeCl₂ elle correspond exactement à l'acide introduit.

La méthode de mesure de Ho a été indiquée précédemment.¹

Détermination des proportions eau-dioxanne

La solubilité des sels sera en général, d'autant plus grande que la proportion d'eau par rapport au dioxanne sera plus grande. Nous avons donc augmenté cette proportion jusqu'à la limite de solubilité de l'éthyl oxy-1' benzylidène-9 fluorène que nous devons utiliser dans ces mêmes milieux (2ème mémoire). Cette limite est atteinte pour 60% d'eau.

Nous avons par ailleurs suivi les variations de Ho pour les acides étudiés dans différents milieux eau-dioxanne. Nous les indiquons ci-dessous :

Eau-dioxanne % volume	ClO ₄ H 2.9 ml ⁻¹	ClH 3.2 me ⁻¹	SO ₄ H ₂ 3.4 ml ⁻¹
100-0	-1.27	-1.20	-1.55
60-40	-0.93	-0.5	0.09
40-60	-1.02	-0.4	-0.89
20-80	-1.78		-1.59

Comportement du BeCl₂

La dissolution de BeCl₂ dans le mélange eau-dioxanne 60:40 se fait avec un très fort dégagement de chaleur. Elle a été réalisée sous boîte à gants en refroidissant fortement. Nous donnons ci-dessous les résultats des mesures :

[HCl] ^a	Ho ^b	[BeCl ₂] ^c	[H ⁺] ^d	Ho ^e	Ho mesuré
0		1.42	2.21	0.06	-0.03
2.73	-0.24	2.2	5.16	-1.53	-0.86
3.2	-0.5	0.7	4.4	-1.16	-0.98

^a [HCl] ml⁻¹ avant l'introduction de BeCl₂

^b Ho correspondant à ^a, ref. 30

^c [BeCl₂] ml⁻¹ introduit

^d [H⁺] après introduction de BeCl₂ (déterminé par dosage à la soude)

^e Ho correspondant théoriquement à ^d, ref. 30

L'ensemble de nos résultats est indiqué dans les Tableaux IV, V, VI (mélanges eau-dioxanne 60:40) et VII, VIII, IX (eau) respectivement pour les acides perchlorique, chlorhydrique et sulfurique.

Remerciements—Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Mademoiselle Tchoubar, Directeur de Recherches au C.N.R.S. pour une lecture critique de notre manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. Perz et J. Boyer, *Bull. Soc. Chim.* 262, (1970)
- ² R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Ibid.*, 1099, 1107 (1970)
- ³ R. Corriu et J. Guenzet, *C.R. Acad. Sci.* 265 C, 45 (1967)
- ⁴ R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters* 6083 (1968)
- ⁵ M. A. Paul et F. A. Long, *Chem. Rev.* 57, 1 (1957)
- ⁶ M. A. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3236 (1954)
- ⁷ D. Rosenthal et J. S. Dwyer, *Canad. J. Chem.* 41, 80 (1963)
- ⁸ E. A. Braude et E. S. Stern, *J. Chem. Soc.* 1978 (1948)

- ⁹ C. Eaborn, P. M. Jackson et R. Taylor, *J. Chem. Soc. (B)* 613 (1966)
- ¹⁰ D. A. Everest, *The Chemistry of Beryllium*, Vol. I, p. 8, Elsevier, (1964)
- ¹¹ M. Lucas, *Bull. Soc. Chim.* 2767 (1966)
- ¹² F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (2nd Edition) pp 45 and 334. Intersciences, N.Y. (1966)
- ¹³ J. Baliarda, *Etude cinétique de l'effets spécifique de sels sur la transposition de Favorsky*. Thèse, Paris (1969)
- ¹⁴ R. F. Hudson et G. Moss, *J. Chem. Soc.* 2982 (1964)
- ¹⁵ K. Bowden, *Chem. Rev.* 66, 122 (1966)
- ¹⁶ C. A. Bunton et L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5965 (1958)
- ¹⁷ J. D. Reinheimer, W. F. Kieffer, S. W. Frey, J. C. Cochran et E. N. Barr, *Ibid.* 79, 1263 (1957)
- ¹⁸ H. Yamatera, B. Fitzpatric et G. Gordon, *J. Mol. Spectroscopy* 14 (3) 268-78 (1964)
- ¹⁹ R. Briere, A. Rassat, P. Rey et B. Tchoubar, *J. Chem. Phys.* 1575 (1966)
- ²⁰ T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sci.* 272 C, 779 (1971)
- ²¹ C. H. Rochester. "Acidity Functions". p. 103. Academic Press. London and New York (1970)
- ²² C. A. Bunton, J. H. Crabtree et L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1258 (1968)
- ²³ A. D. Pethybridge et J. E. Prue, *Ann. Report* 65 A, 145 (1968)
- ²⁴ C. A. Bunton, J. B. Ley, A. J. Rhindtutt et C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.* 2327 (1957)
- ²⁵ H. Dahn, L. Loewe, G. Rotzler, *Chem. Ber.* 93, 1572 (1960)
- ²⁶ J. F. Coetzee et C. D. Ritchie, *Solute-solvent interactions*, Marcel Dekker, New York and London (1969)
- ²⁷ F. Brycman-Hauptschein, *Bull. Soc. Chim.* 1837 (1965)
- ²⁸ B. Tchoubar, *Ibid.* 2069 (1964)
- ²⁹ J. O. M. Bockris et H. Egan, *Experimentia* 3, 453 (1947)
- ³⁰ B. Torck, M. Hellin et F. Coussebant, *Bull. Soc. Chim.* 1669 (1962)