

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Zeitschrift:</b> | Archives des sciences [1948-1980]   |
| <b>Herausgeber:</b> | Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève   |
| <b>Band:</b>        | 9 (1956)  |
| <b>Heft:</b>        | 1   |
| <br><b>Artikel:</b> | Sur l'influence des ions sur la saponification des esters phosphoriques et sur le mécanisme de cette réaction |
| <b>Autor:</b>       | Cherbuliez, E. / Gandillon, Claude  |
| <b>DOI:</b>         | <a href="https://doi.org/10.5169/seals-738955">https://doi.org/10.5169/seals-738955</a>                       |

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 06.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

**E. Cherbuliez et Claude Gandillon.** — *Sur l'influence des ions sur la saponification des esters phosphoriques et sur le mécanisme de cette réaction.*

Pour étudier l'influence que peuvent avoir sur l'hydrolyse d'un ester phosphorique les ions présents dans la solution, à côté de H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>, nous avons choisi l'acide salicylphosphorique (acide o-carboxyphényl-phosphorique). Cet acide arylphosphorique est caractérisé par l'aisance relative de son hydrolyse en milieu aqueux ainsi que par la facilité avec laquelle cette dernière peut être suivie à l'aide de la détermination de l'extinction à 300 m $\mu$  (extinction presque dix-sept fois plus élevée pour l'acide salicylique que pour l'acide salicylphosphorique, l'acide phosphorique mis en liberté n'absorbant pas à cette longueur d'onde). Nous avons travaillé à 37°, et au pH 2, car à ce pH la variation de la vitesse d'hydrolyse en fonction de la concentration en ions hydrogène est faible. La vitesse d'hydrolyse en absence d'ions provenant d'électrolytes étrangers a été déterminée avec une solution 0,0087-m de l'acide salicylphosphorique (pH = 2,07). Dans ce milieu relativement acide, le pH ne varie pas durant l'hydrolyse: l'apport d'ions hydrogène, soit par la fonction phénolique, soit par la troisième fonction acide de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> libérées, est tout à fait négligeable. Les ions dont l'effet était à étudier étaient ajoutés sous forme de solutions de tampon de même pH (voir tableau); pour deux des solutions tampons étudiées, la vitesse d'hydrolyse a été déterminée à deux concentrations du tampon qui étaient dans le rapport de 1 à 10. Dans les solutions tamponnées, la concentration de l'acide salicylphosphorique était de 0,00005-m.

Comme les concentrations de tous les constituants restaient pratiquement constantes, à l'exception de celles du substrat et de ses produits d'hydrolyse, et comme l'hydrolyse est pratiquement irréversible, sa vitesse doit toujours affecter l'allure d'une réaction monomoléculaire, ce que nous avons effectivement constaté. Le pH des solutions a été contrôlé avant et après l'hydrolyse et a toujours été trouvé constant.

*Hydrolyse de solutions 0,00005-m d'acide salicyllyphosphorique <sup>a</sup>  
à pH 2,08 ± 0,02 et à 37°, en présence de divers tampons.*

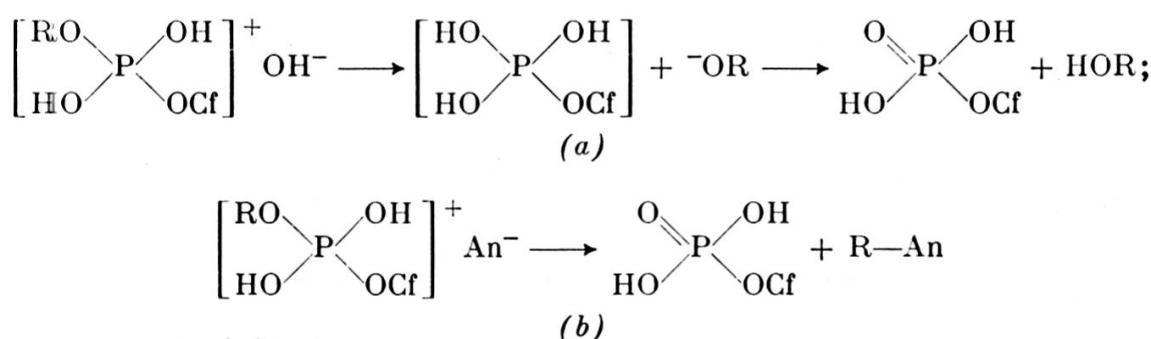
| Tampon  | Concentration<br>des composants<br>du tampon<br>en molarité |        | pH   | $k \times 10^2$<br>( $h^{-1}$ ) | Concentration<br>décuplé<br>du tampon<br>molarité |       | pH   | $k \times 10^2$<br>( $h^{-1}$ ) |
|---|---|--------|------|---------------------------------|---|-------|------|---------------------------------|
|   | Acide   | Sel    |      |                                 | Acide   | Sel   |      |                                 |
| Sans <sup>a</sup>   | —   | —      | 2,07 | 1,37                            | —   | —     | —    | —                               |
| PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> /PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Na | 0,0078  | 0,0082 | 2,08 | 1,62                            | 0,078   | 0,032 | 2,10 | 1,40                            |
| PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> /PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> K  | 0,0078  | 0,0082 | 2,09 | 1,68                            | —   | —     | —    | —                               |
| SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>   | 0,00076   | 0,004  | 2,08 | 2,08                            | —   | —     | —    | —                               |
| SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>    | 0,00076   | 0,004  | 2,10 | 2,24                            | —   | —     | —    | —                               |
| ClH/ClNa  | 0,00085   | 0,004  | 2,08 | 2,22                            | —   | —     | —    | —                               |
| ClH/ClLi  | 0,00085   | 0,004  | 2,09 | 2,26                            | 0,0085  | 0,04  | 2,09 | 1,45                            |
| ClH/ClK   | 0,00085   | 0,004  | 2,10 | 2,32                            | —   | —     | —    | —                               |
| ClH/Cl <sub>2</sub> Ca  | 0,00085   | 0,002  | 2,06 | 2,56                            | —   | —     | —    | —                               |
| BrH/BrK   | 0,00085   | 0,004  | 2,07 | 2,38                            | —   | —     | —    | —                               |
| BrH/BrNa  | 0,00085   | 0,004  | 2,06 | 2,50                            | —   | —     | —    | —                               |

<sup>a</sup> Concentration de la solution non tamponnée de l'acide salicyllyphosphorique : 0,0087-m.

Il serait prématué de vouloir discuter en détail les chiffres donnés dans le tableau qui résume les résultats de nos expériences. Il en ressort toutefois que la vitesse d'hydrolyse — toutes conditions restant d'ailleurs égales — est nettement fonction de la nature et de la concentration des anions et cations présents dans la solution, puisque cette vitesse varie presque du simple au double (respectivement sans tampon, et en présence de tampon ClH-Cl<sub>2</sub>Ca). Avec un cation donné (K), et pour des concentrations molaires du même ordre de grandeur, les anions se rangent dans l'ordre dans lequel ils se rangent également lorsqu'on examine la vitesse d'hydrolyse d'esters

phosphoriques par les acides correspondants en solution très acide. Quant aux cations, ils exercent également une influence individuelle, le cation Ca se montrant dans notre série particulièrement actif. Ici encore nous rejoignons des observations antérieures.

Nous voyons dans ces constatations une confirmation de l'hypothèse formulée par Cherbuliez et Leber<sup>1</sup>, d'après laquelle le mécanisme de la saponification d'un ester phosphorique implique la fixation d'un cation sur l'oxygène hémipolaire de la fonction ester phosphorique; le cation complexe formé ainsi peut subir ensuite avec un anion (voir formules) ou bien une réaction de dissociation du type *a* ou bien une réaction d'interposition du type *b*, comportant l'une et l'autre la disparition d'une fonction RO- sur le P, c'est-à-dire la saponification.



*Université de Genève.  
Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique.*

### Séance du 1<sup>er</sup> mars 1956

**M. Gysin.** — *Sur la coexistence de l'orthose et du microcline dans un granite de l'Himalaya.*

Parmi les échantillons de roches recueillis en 1952 par A. Lombard dans la région du Nangpa-La (Himalaya du Népal) et attribués par lui à la « Dalle du Thibet », nous avons

<sup>1</sup> *Helv. Chim. Acta*, 35, 2589 (1952).