

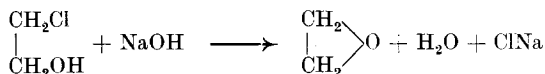
VIII. Cinétique de la réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et l'hydroxyde de sodium

par D. Porret.

(14. X. 41.)

I. Introduction.

La chlorhydrine de l'éthylène, comme celle de ses homologues, est transformée quantitativement en oxyde par les alcalis, d'après l'équation :



A froid, l'oxyde d'éthylène formé reste combiné à l'eau. A l'ébullition, il se dégage quantitativement.

D'après quelques travaux¹⁾, anciens déjà, ces hydrolyses ne suivraient pas exactement la loi des réactions bimoléculaires, comme on aurait pu s'y attendre. La constante décroît sensiblement au cours de la réaction. Cependant, *Smith*²⁾ a montré que, dans le cas des homologues supérieurs, l'anomalie observée provenait du fait que les substances employées étaient des mélanges de chlorhydrine α et β qui se transforment avec des vitesses différentes. Cet auteur³⁾ a également montré que, si on élimine quelques erreurs expérimentales, l'hydrolyse de la chlorhydrine de l'éthylène est bimoléculaire. D'autre part, cette réaction est très rapide. Il nous a paru intéressant de l'étudier à nouveau et d'examiner, en particulier, si la vitesse est telle que l'énergie d'activation et la théorie cinétique le font prévoir.

II. Méthode expérimentale.

Les mesures ont été faites avec des produits *Kahlbaum* pour analyse. La réaction s'effectuait dans des flacons en verre mince plongeant dans un thermostat dont la température était constante à $\pm 0,1^\circ$ près. Les solutions de chlorhydrine ne doivent pas être préparées plus de quelques heures à l'avance, car il s'y produit, comme on le sait, une hydrolyse qui fausse les résultats. D'après *Smith*³⁾ d'autres erreurs peuvent provenir du gaz carbonique contenu dans l'eau et de la volatilité de la chlorhydrine. Pour les concentrations relativement grandes auxquelles nous avons opéré, ces facteurs n'interviennent pas d'une manière sensible. Par contre, les titrages de l'alcali qui servent à suivre la marche de la réaction, doivent être

¹⁾ *Evans*, Z. physikal. Ch. **7**, 337 (1891); *Smith*, Z. physikal. Ch. **81**, 339 (1913).

²⁾ Z. physikal. Ch. **92**, 717 (1918).

³⁾ Z. physikal. Ch. [A] **152**, 153 (1931).

faits avec soin et dans des conditions bien déterminées. *Smith* laissait couler ses prises d'essai dans un excès d'acide nitrique et titrait l'excès d'acide au moyen d'alcali. Il nous a paru plus simple et tout aussi exact de titrer directement l'alcali par l'acide chlorhydrique. Pour les titrages, la réaction était pratiquement arrêtée en laissant couler la prise d'essai (10 cm³) dans 150—200 cm³ d'eau froide. On doit, d'autre part, employer un indicateur comme la phénolphthaléine qui vire en solution alcaline, car l'oxyde d'éthylène réagit avec les acides.

Dans toutes les mesures, les concentrations initiales de l'alcali, *a*, et de la chlorhydrine, *b*, étaient les mêmes et exprimées en mol-gr. par litre. La constante, *k*, des réactions bimoléculaires a donc pu être calculée au moyen de la formule

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{(a-x)}$$

où *x* représente la concentration de l'oxyde et *t* le temps (secondes). La concentration des ions Na⁺ ne change pas sensiblement au cours de la réaction. La concentration des ions OH⁻ est donc proportionnelle à celle de l'hydroxyde. C'est cette dernière qui a été utilisée dans nos calculs.

III. Résultats et Conclusions.

a) Influence des concentrations de la chlorhydrine et de l'hydroxyde.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

On voit que *k* conserve sensiblement la même valeur au cours de la réaction. Par contre la valeur de *k* décroît notablement quand les concentrations initiales augmentent. Elle prend, en moyenne, les valeurs de 0,00545, 0,00510, 0,00494, 0,00431, 0,00396 et 0,00372 lorsque les concentrations passent de 0,03125 à 0,0625, 0,1250, 0,2500, 0,500 et 1,000. Cette décroissance n'est pas extraordinaire. Les cas où la constante bimoléculaire dépend des concentrations initiales sont nombreux. D'après *Acree* et ses collaborateurs¹⁾, le phénomène tiendrait au fait que les molécules non dissociées de l'alcali prendraient aussi part à la réaction. On aurait:

$$k_{\text{obs}} = k_i \cdot \alpha + k_m (1 - \alpha)$$

où *k_i* et *k_m* représentent les constantes relatives aux ions et aux molécules. Il est facile de voir qu'une telle formule n'est pas applicable à nos résultats. Les variations de la dissociation de l'hydroxyde de sodium sont trop faibles. A 18°, *α* passe de 0,782 à 0,957²⁾ lorsque la concentration passe de 1 à 0,03125, comme dans nos expériences. Cette variation ne permettrait de rendre compte que du tiers environ de la décroissance de *k*.

¹⁾ Am. Soc., **37**, 1902 (1915).

Tableau 1.
Température: 20°.

Conc. $a = b$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	x	$k \times 10^5$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	x	$k \times 10^5$	$k \times 10^5$ moy.
0,03125	0	0		0	0		545
	150	0,00625	537	148	0,00705	557	
	180	0,00755	563	492	0,01417	537	
	600	0,01355	521	960	0,01943	547	
	738	0,01750	557				
0,0625	0	0		0	0		510
	84	0,0135	525	78	0,0131	510	
	215	0,0255	525	222	0,0259	508	
	456	0,0375	525	474	0,0375	503	
	828	0,0453	487				
0,125	0	0		0	0		494
	30	0,0200	505	36	0,0238	525	
	90	0,0455	508	84	0,0464	485	
	174	0,0643	492	162	0,0658	508	
	342	0,0832	467	360	0,0856	483	
	900	0,1050	467				
0,250	0	0		0	0		431
	36	0,0700	432	36	0,0700	432	
	84	0,1175	420	84	0,1200	440	
	150	0,1575	423	156	0,1590	442	
0,500	0	0		0	0		396
	18	0,130	408	18	0,135	408	
	48	0,235	370	30	0,185	392	
	54	0,255	383	42	0,235	420	
	144	0,370	392	112	0,335	395	
1,000	0	0					372
	18	0,400	370				
	30	0,530	375				
	48	0,640	370				

b) *Influence de la concentration de ClNa.* — Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 2. Ils montrent que ClNa n'a qu'une très faible influence sur la vitesse de la réaction.

c) *Influence de la température.* — Les mesures ont été faites avec des solutions 0,1250-m. à 0°, 10°, 20° et 30°. Les données de Jones et Douglas¹⁾ montrent que de 0 à 30°, le degré de dissociation de l'hydroxyde de sodium ne change pratiquement pas (0,92 à 0,935). Les résultats obtenus se trouvent dans les tableaux 3 et 1 ($a = b = 0,1250$).

¹⁾ Jones et Douglas, Am. **26**, 439 (1901).

Tableau 2.

 $a = b = 0,1250$; Température 20° .

Conc. ClNa	Temps sec. $\times 10^{-1}$	x	$k \times 10^5$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	x	$k \times 10^5$	$k \times 10^5$ moy.
1,000	0	0		0	0		
	42	0,0250	477	42	0,0250	477	
	108	0,0487	473	108	0,0490	477	472
	258	0,0750	467	240	0,0727	463	
	418	0,0875	458	438	0,0875	487	
0,500	0	0		0	0		
	92	0,0489	508	36	0,0238	525	
	138	0,0561	473	102	0,0467	470	487
	204	0,0690	473	234	0,0725	473	

Tableau 3.

Conc.: $a = b = 0,1250$ m.

Tempé- rature	Temps sec. $\times 10^{-1}$	x	$k \times 10^5$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	x	$k \times 10^5$	$k \times 10^5$ moy.
30°	0	0		0	0		
	18	0,0350	1730	12	0,0275	1880	
	42	0,0622	1880	30	0,0514	1870	1810
	78	0,0800	1810	60	0,0738	1900	
	168	0,0975	1680	120	0,0913	1810	
				240	0,1050	1750	
10°	0	0		0	0		
	126	0,0216	135	150	0,0244	129	131
	360	0,0458	131	372	0,0470	130	
	660	0,0645	133	624	0,0636	132	
0°	0	0		0	0		
	452	0,0190	33	450	0,0192	33	31
	876	0,0306	31	780	0,0293	31	
				1320	0,0380	31	

D'après la formule d'Arrhénius:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \quad \text{ou} \quad \log k = \log Z - \frac{0,4343 E}{R T} \quad (1)$$

on sait qu'on doit obtenir une droite lorsqu'on porte $\log k$ en fonction de $1/T$, dans un système de coordonnées.

La figure 1 montre qu'il en est bien ainsi. Cette figure permet de déterminer avec exactitude l'énergie d'activation au moyen de la formule

$$Q = \frac{R}{0,4343} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{k_2}{k_1}; \quad (2)$$

elle est égale à 22600 cal.-gr.

En remplaçant E par cette valeur dans la formule (1), Z prend la valeur de $10^{14,5}$. D'après la théorie cinétique des gaz, cette grandeur devrait être au maximum comprise entre 10^{11} et 10^{12} . La réaction s'effectue donc 10^3 fois plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. De telles vitesses de réaction ne s'observent que rarement.

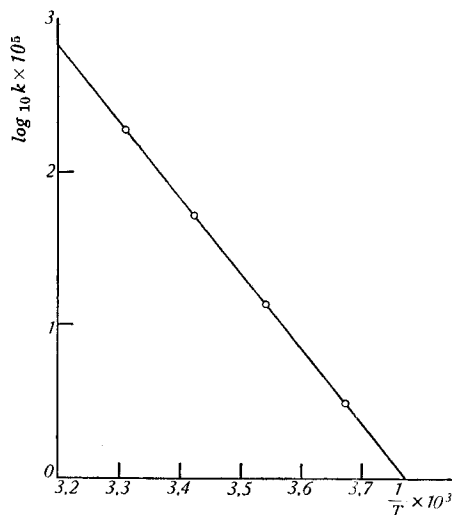


Fig. 1.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par *Grant et Hinshelwood*¹⁾ pour la réaction entre le chlorure d'éthyle et les ions OH' , dont la constante bimoléculaire est donnée par la relation

$$k = 0,793 \cdot 10^{10} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-23000/RT} \quad (3)$$

A la température ordinaire, le facteur non exponentiel est donc égal à 10^{11} environ, comme la théorie le fait prévoir. D'autre part, l'énergie d'activation est sensiblement la même que dans l'hydrolyse de la chlorhydrine. L'activation se fait donc vraisemblablement suivant le même processus. La présence du groupe OH dans la molécule augmente ainsi considérablement la vitesse de la réaction. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un composé intermédiaire endothermique ou par une réaction en chaînes. Nos résultats ne nous permettent pas de nous prononcer pour l'une ou l'autre de ces hypothèses. Cependant, comme le chlorure de sodium n'a qu'une faible influence sur la vitesse de la réaction, la seconde est moins vraisemblable que la première. Quel que soit le mécanisme de la réaction, il est très peu probable qu'on ait à faire à une simple réaction bimoléculaire.

¹⁾ Soc. 1933, 258.

RÉSUMÉ.

1) Il se confirme, comme l'ont déjà reconnu *Evans* et *Smith*, que l'ordre de la réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et l'hydroxyde de sodium est voisin de 2.

2) Il se confirme également, comme l'a montré *Smith*, que les sels neutres n'ont qu'une faible influence sur la vitesse de la réaction.

3) Entre 0° et 30°, la réaction s'accélère conformément à la formule d'*Arrhénius*.

4) L'énergie d'activation est égale à 22600 cal.-gr.

5) La vitesse de la réaction est environ 10^3 fois plus grande que la théorie ne le fait prévoir.

6) Le mécanisme de la réaction n'est pas simplement bimoléculaire.

Laboratoires de la Société pour l'industrie chimique à Bâle,
Usine de Monthey.

IX. Beiträge zur Kenntnis substituierter nativer Cellulose sowie regenerierter Cellulose

von R. Haller und A. Heckendorn.

(14. X. 41.)

Schon vor längerer Zeit haben in der Technik Fasern eine gewisse Verwendung gefunden, welche durch chemische Modifikation in ihren färberischen Eigenschaften gegen die verschiedenen Farbstoffgruppen weitgehend verändert worden sind. Durch Substitution der Hydroxylgruppen im Sinne von Veresterung und Verätherung konnte tatsächlich die Aufnahme von Farbstoffen weitgehend beeinflusst werden, ohne dass bisher die Ursache dieser Erscheinung offenbar geworden wäre.

Es würde zu weit führen, alle Fasern von dem geschilderten Verhalten in den Kreis der vorliegenden Untersuchungen zu ziehen, da dasselbe bei allen derartigen Gespinsten färberisch mehr oder weniger übereinstimmt. Wir wollen uns darauf beschränken, zwei von uns dargestellte Produkte in der gekennzeichneten Richtung zu untersuchen, und zwar in erster Linie den auf eine Anregung von *G. Engi* hin mit Cyanurchlorid dargestellten Ester¹⁾, die Cyanurcellulose, und dann im Gegensatz dazu einen Äther, den Allyläther der Cellulose.

¹⁾ Die Cyanurcellulose wird hier als Ester bezeichnet, obwohl sie das Derivat eines cyclischen Imino-äthers ist. Ihr Verhalten bei den vorliegenden Untersuchungen hat ergeben, dass sie sich wie ein Ester verhält. Vgl. S. 92 E.