

und die aliphatische Carbon- und Oxycarbonsäuren enthalten. Es wurden u. a. Rinden der Korkeiche, Eiche und Föhre als Ausgangsmaterial verwandt.

Flotationsversuche mit diesen Sammlern unter Verwendung von Natriumsilicat als „Drücker“ zeigten, dass durch eine dreistufige Flotation der SiO_2 -Gehalt des Ausgangsmaterials von 12,8 % auf 1,2 % im Endkonzentrat herabgesetzt werden kann (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Flussspat Probe Nr. 6 Sammler: K.S. 6	Sammler g/t	Na_2SiO_3 g/t	Gesamt- gewicht g	SiO_2	
				g	%
		1	Flotation:		
Aufgabe	—	—	10,002	1,280	12,8
1. Konzentrat . .	50	50	3,568	0,128	3,6
2. Konzentrat . .	50	50	4,147	0,215	5,2
Mittelprodukt . .	50	50	1,462	0,318	21,7
Abgänge (Rest) .	—	—	0,825	0,619	75,0
		2	Flotation:		
Aufgabe	—	—	9,935	0,665	6,7
Konzentrat . . .	—	50	6,822	0,204	3,0
Mittelprodukt . .	—	50	1,675	0,142	8,5
Abgänge (Rest) .	—	—	1,438	0,319	22,2
		3	Flotation:		
Aufgabe	—	—	9,945	0,298	3,0
Konzentrat . . .	—	50	6,516	0,078	1,2
Mittelprodukt . .	—	50	1,584	0,087	5,5
Abgänge (Rest) .	—	—	1,845	0,133	7,2

Der Aluminium-Industrie-A.G. möchten wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Untersuchungen verbindlichst danken.

Universität Basel,
Anstalt für Anorganische Chemie.

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

par D. Porret.

(10 VIII 44)

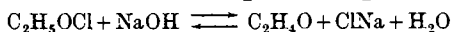
I. Introduction.

L'hydroxyde de sodium réagit avec la chlorhydrine de l'éthylène pour donner l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium. Nous avons déjà consacré une publication à cette réaction¹⁾ et d'autres auteurs

¹⁾ Helv. 24, 80 E (1941).

l'ont également étudiée sommairement¹⁾. L'ordre de la réaction est voisin de 2, mais la constante des réactions bimoléculaires décroît un peu vers la fin de la réaction. Cette constante décroît aussi lorsque les concentrations initiales augmentent. La vitesse est environ 10^3 fois plus grande que la théorie ne le fait prévoir, ce qui laisse supposer qu'on n'a pas à faire à une simple réaction bimoléculaire.

Or nous avons découvert que cette réaction est réversible, ce qui nous avait échappé précédemment, de même qu'aux auteurs mentionnés. Le phénomène est donc représenté par l'équation suivante:



Il est vrai que l'équilibre se trouve très loin vers la droite et que 98 à 98,5 % de la chlorhydrine sont transformés lorsqu'il est établi.

A notre connaissance, aucune réaction semblable à celle qui a lieu entre l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium n'est connue et il nous a paru intéressant de l'étudier. Bien qu'elle ne se poursuive pas très loin, grâce à la précision des mesures, on peut tirer des conclusions intéressantes sur le mécanisme des deux réactions inverses.

Il est clair que cette faible réversibilité n'affecte en rien les conclusions que nous avons tirées au sujet de la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium. Elle explique au contraire la décroissance de la constante vers la fin de la réaction. En conséquence, nous n'avons fait que quelques mesures concernant cette réaction destinées à montrer que l'équilibre peut être atteint dans les deux sens.

Ces réactions sont accompagnées de deux réactions secondaires. L'oxyde d'éthylène se transforme en glycol et polyglycol sous l'influence des ions OH' . Il peut d'autre part se former la chlorhydrine du diéthylèneglycol par élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique entre 2 molécules de chlorhydrine ou par action de l'oxyde d'éthylène sur la chlorhydrine.

Ces réactions sont cependant beaucoup plus lentes que celles que nous étudions. L'équilibre peut être atteint avant qu'elles interviennent d'une manière sensible, du moins lorsqu'on part d'oxyde d'éthylène et de chlorure de sodium. Lorsque l'équilibre est atteint, la quantité d'hydroxyde continue à augmenter encore très lentement, c'est-à-dire que la deuxième réaction secondaire est plus rapide que la première, la chlorhydrine disparaît peu à peu du système.

II. Etude de la réaction entre l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium.

a) Méthode expérimentale.

Nos essais ont été faits avec du chlorure de sodium *Kahlbaum*. Nous avons préparé l'oxyde à partir de la chlorhydrine et l'avons fractionné très soigneusement. La réaction

¹⁾ *Evans*, Z. physikal. Ch. **7**, 337 (1891); *Smith*, Z. physikal. Ch. **81**, 339 (1913), **92**, 717 (1918) et [A] **152**, 153 (1931).

paraît, du reste, être peu sensible aux impuretés. Elle s'effectuait dans des flacons plongeant dans un thermostat dont la température était constante à $\pm 0,1^\circ$ près. Sa marche était suivie par des titrages de l'hydroxyde au moyen d'acide chlorhydrique 0,5-n ou 0,1-n, avec la phénolphthaléine comme indicateur.

La réaction a été chaque fois suivie jusqu'à ce que l'équilibre soit sûrement établi et les mêmes essais ont servi aux calculs relatifs à l'équilibre et à la vitesse. Tous les essais ont été répétés et les résultats peuvent être très exactement reproduits.

b) Equilibre.

L'équilibre peut être atteint dans les deux sens, mais la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium se prête moins bien à sa détermination que la réaction que nous étudions. On observe avec la première de petites variations qui doivent être dues à des erreurs minimes dans les concentrations initiales (de l'ordre de 0,005-n) ou plutôt à la deuxième réaction secondaire, dont nous avons parlé, qui fait disparaître deux fois plus de chlorhydrine du système que d'hydroxyde. La figure 1 représente les 2 réactions inverses et l'équilibre obtenu à 20° avec des solutions doubles normales.

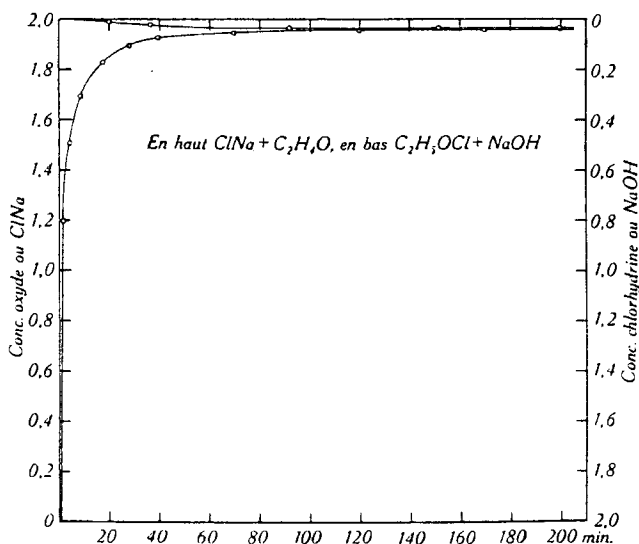


Fig. 1.

L'eau prend part à la réaction. Cependant, dans nos mesures, sa concentration restait sensiblement constante, aussi n'y a-t-il pas lieu d'en tenir compte dans les calculs. La constante d'équilibre peut donc être calculée au moyen de la formule :

$$K = \frac{[\text{NaOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]}{[\text{ClNa}][\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]}$$

Tous nos résultats rassemblés dans le tableau 1 ont été obtenus en partant d'oxyde et de chlorure de sodium. Ils montrent qu'à 20° , K est constante dans les limites des erreurs expérimentales et pour des variations considérables des concentrations. D'autre part, les essais faits à 0° , 20° , 30° , 40° et 50° montrent que K décroît lorsque la température s'élève. Si l'on représente, dans un système de coordonnées, les variations de $\log K$ en fonction de $1/T$, on obtient la courbe de la figure 2, et non pas sensiblement une droite comme on pourrait s'y attendre.

Tableau 1.

Tempé- rature	Concentrations initiales				Concentrations finales				$K \times 10^4$
	ClNa	Oxyde	NaOH	Chlor- hydrin	ClNa	Oxyde	NaOH	Chlor- hydrin	
0°	2,000	2,000	0	0	1,960	1,960	0,0402	0,0402	4,15
	2,000	2,000	0	0	1,965	1,965	0,0350	0,0350	3,20
	1,000	1,000	0	0	0,985	0,985	0,0175	0,0175	3,15
20°	2,000	1,000	0	0	1,975	0,975	0,0253	0,0253	3,30
	1,000	2,000	0	0	0,975	1,975	0,0250	0,0250	3,25
	0,500	0,500	0	0	0,491	0,491	0,0089	0,0089	3,30
								moy.	3,25
30°	2,000	2,000	0	0	1,968	1,968	0,0320	0,0320	2,64
40°	2,000	2,000	0	0	1,971	1,971	0,0290	0,0290	2,16
50°	2,000	2,000	0	0	1,975	1,975	0,0253	0,0253	1,64

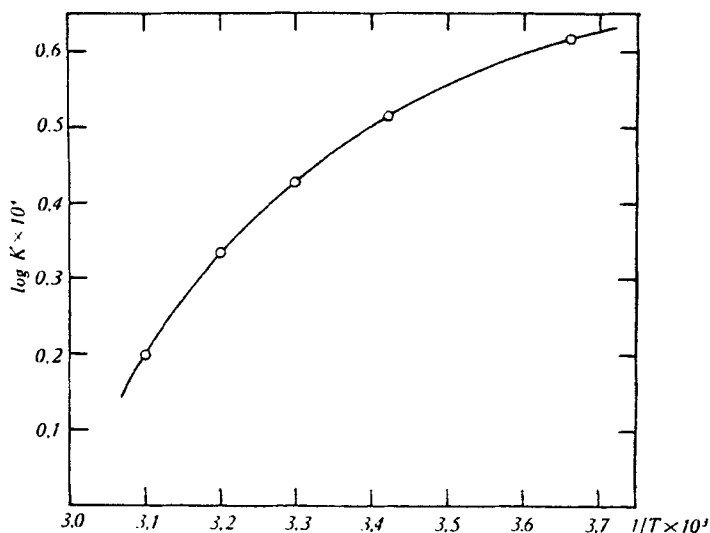


Fig. 2.

c) Vitesse de la réaction entre le chlorure de sodium et l'oxyde d'éthylène.

Si nous représentons par a et b les concentrations initiales du chlorure et de l'oxyde, et par x les concentrations de la chlorhydrine ou de l'hydroxyde formés, la vitesse globale est donnée par la relation :

$$V = \frac{dx}{dt} = k'(a-x)(b-x) - kx^2$$

Le calcul du coefficient de vitesse k, par intégration de cette expression conduit à une formule très compliquée¹⁾ dans laquelle figure la constante d'équilibre K. Il serait un peu illusoire de vouloir l'appliquer car, comme nous le verrons, il se forme vraisem-

¹⁾ Hinshelwood, Oxford 1933, p. 78.

blement un produit intermédiaire, et K résulte d'un double équilibre. Il est plus simple et plus utile de calculer la vitesse

$$V = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Dans le calcul on ne tient naturellement pas compte de la réaction inverse et la vitesse décroît plus rapidement que k' à mesure que la réaction s'effectue. On doit donc comparer des vitesses correspondant à un même avancement de la réaction, ou mieux encore la vitesse initiale de la réaction obtenue par extrapolation au temps zéro. C'est ce que nous avons fait dans nos calculs et nous donnons pour chaque série de mesures cette vitesse initiale.

1. *Influence des concentrations du chlorure de sodium et de l'oxyde d'éthylène.* — Tous nos résultats concernant cette influence sont rassemblés dans le tableau 2. En les comparant, on voit que la vitesse est assez exactement proportionnelle à la concentration du chlorure et qu'elle varie un peu plus rapidement que la concentration de l'oxyde. L'ordre de la réaction est donc voisin de 2 comme pour la réaction inverse.

Tableau 2.
(Température 20°).

Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	$x = \text{Conc.}$ NaOH	$V = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ $\times 10^4$	Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	$x = \text{Conc.}$ NaOH	$V = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ $\times 10^4$
0	2,000	2,000	0,0040	5,0	0	1,000	1,000	0	1,10
8			0,0100	5,0	15			0,0015	1,10
20			0,0170	4,7	35			0,0040	1,14
36			0,0239	4,2	70			0,0079	1,13
57			0,0304	3,3	115			0,0120	1,04
92			0,0339		210			0,0159	
152			0,0348		240			0,0161	
300			0,0350		318			0,0169	
360			0,0350		400			0,0173	
450	1,965	1,965	0,0350		500	0,985	0,985	0,0175	
0	2,000	1,000	0	2,2	0	1,000	2,000	0	2,3
25			0,0053	2,15	25			0,0056	2,2
55			0,0116	2,1	55			0,0128	2,3
92			0,0175	1,9	90			0,0183	2,0
173			0,0240		171			0,0234	
300			0,0255		300			0,0248	
450	1,975	0,975	0,0253		450	0,975	1,975	0,0250	
0	0,500	0,500	0	0,25					
120			0,0030	0,25					
255			0,0065	0,25					
600			0,0090	0,15					
750	0,491	0,491	0,0089	0,12					

2. *Influence de la température sur la vitesse de la réaction.* — Nos résultats relatifs à cette influence sont rassemblés dans le tableau 3. On voit que la réaction s'accélère notablement lorsque la température s'élève. Si l'on représente les variations de $\log V$, en fonction de $1/T$, dans un système de coordonnées, on obtient une droite (fig. 3), comme la formule d'Arrhenius:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

le fait prévoir.

Tableau 3.

Tempé- ra- ture	Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	x=Conc. NaOH	$V = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ $\times 10^4$	Tempé- ra- ture	Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	x=Conc. NaOH	$V = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ $\times 10^4$
0°	0	2,000	2,000	0	0,48	30°	0	2,000	2,000	0	16
	93			0,0044	0,47		6			0,0093	15,5
	144			0,0067	0,465		17			0,0225	13,3
	421			0,0165	0,39		29			0,0285	9,9
	973			0,0297			55			0,0320	
	1705			0,0370			65		1,968	1,968	0,0320
	2500			0,0398							
	3200	1,960	1,960	0,0402							
40°	0	2,000	2,000	0	41	50°	0	2,000	2,000	0	
	2,5			0,0100	40		5			0,0253	
	4,5			0,0175	39		30		1,975	1,975	0,0253
	7,5			0,0233	31						
	12,5			0,0276							
	23			0,0290							
	40	1,971	1,971	0,0290							

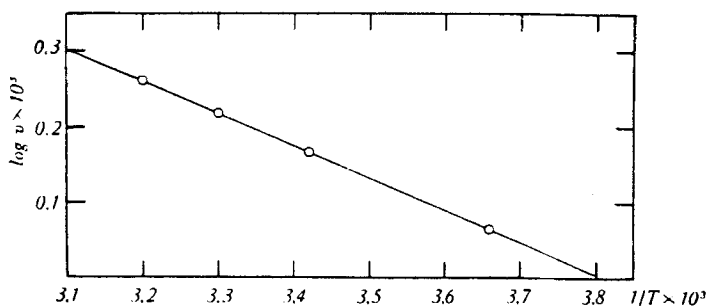


Fig. 3.

Ces données permettent également de calculer l'énergie d'activation de la réaction au moyen de la formule:

$$Q = \frac{R}{0,4343} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{V_2}{V_1}$$

elle est égale à 18 900 calories. Si l'on remplace E par cette valeur dans la formule (1), Z prend la valeur de $10''$ environ, ce qui est une valeur tout à fait normale.

III. Discussion des résultats.

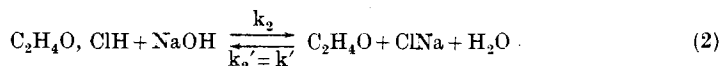
La réaction que nous venons d'étudier entre le chlorure de sodium et l'oxyde d'éthylène est une véritable réaction bimoléculaire. La réaction inverse entre l'hydroxyde et la chlorhydrine se fait par contre environ 10^3 fois plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. Comme elle ne présente aucun des caractères d'une réaction en chaînes, on doit supposer l'existence d'un composé intermédiaire

endothermique. Les variations anormales de la constante d'équilibre K avec la température confirment cette manière de voir. Elle est également confirmée par les propriétés de la chlorhydrine. Cette substance, même lorsqu'elle est parfaitement anhydre, se transforme peu à peu en donnant du chlorure d'éthylène et de la chlorhydrine du diéthylèneglycol. Ces corps se forment par action de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde d'éthylène sur la chlorhydrine de l'éthylène. Cette chlorhydrine doit donc premièrement se décomposer en oxyde d'éthylène et en acide chlorhydrique.

Notre équilibre résulterait donc en réalité de 2 équilibres:



et



Si nous désignons par K_1 et K_2 les constantes d'équilibre correspondantes, on a:

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{ClH} = K_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}] \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{ClH}][\text{NaOH}]}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}][\text{ClNa}]}$$

et pour la vitesse observée de la réaction (2) entre la chlorhydrine et l'hydroxyde:

$$V_2 = \frac{d[\text{NaOH}]}{dt} = k_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{ClH}][\text{NaOH}] = k_2 K_1 [\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}][\text{NaOH}]$$

On peut s'attendre à ce que la réaction (1) soit endothermique de gauche à droite. K_1 augmente donc avec la température. Il est alors clair que le coefficient de vitesse observé $k = k_2 K_1$ pour la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde augmentera plus rapidement avec la température que la constante bimoléculaire k_2 qui peut bien être tout à fait normale. L'énergie d'activation de 22 600 calories que nous avons calculée n'a donc pas de signification. La réaction (2) doit, en réalité, avoir une énergie d'activation très faible.

On a, d'autre part, la relation suivante entre les constantes d'équilibre:

$$K = \frac{K_2}{K_1}$$

Comme nous l'avons vu, K diminue lorsque la température s'élève. Le fait que la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde est faiblement endothermique, laisserait supposer le contraire. Cela signifie simplement que K_1 croît plus rapidement que K_2 avec la température.

RÉSUMÉ.

La réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et l'hydroxyde de sodium est légèrement réversible. Le même état d'équilibre peut être atteint dans les deux sens et il est soumis à la loi d'action de masse.

La cinétique de la réaction inverse, entre l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium, a été étudiée. L'ordre de la réaction est très voisin de deux. L'énergie d'activation est égal à 18 900 calories et la vitesse de la réaction telle que la théorie cinétique le laisse prévoir. On a donc affaire à une véritable réaction bimoléculaire.

La réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium, étudiée précédemment, s'effectue 10^3 fois plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. On peut conclure qu'on n'a pas affaire à une simple réaction bimoléculaire et à l'existence d'un composé intermédiaire endothermique. Cette manière de voir est confirmée par les variations anormales de la constante d'équilibre et par les propriétés chimiques de la chlorhydrine.

Laboratoires de la *Société pour l'Industrie
Chimique* à Bâle,
Usine de Monthey.

158. Beitrag zur Kenntnis der Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen

von P. Urech und R. Sulzberger.

(16. VIII. 44.)

Beim Auflösen von Aluminium in Äther-Salzsäure nach der Vorschrift von *Treadwell* und *Obrist*¹⁾ bildet sich eine ölige Flüssigkeit die schwerer ist als Äther und sich am Boden des Reaktionsgefäßes ansammelt.

Dieses Reaktionsprodukt wurde von den genannten Autoren nicht näher untersucht. Es schien uns von Interesse, die Zusammensetzung dieser organischen Aluminium-Komplexverbindung zu ermitteln und sie auf chemische und physikalische Eigenschaften zu prüfen.

Über das Ergebnis dieser Untersuchung soll nachstehend berichtet werden.

Die Existenz von Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen ist schon lange bekannt. So haben *Walker* und *Spencer*²⁾ eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ beschrieben. Später haben *Frankforter* und *Daniels*³⁾ diese Untersuchung erweitert. Von *H. Ulich*⁴⁾ ist eine Verbindung $(\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ für ebullio-

¹⁾ Helv. **26**, 1816 (1943). ²⁾ Soc. **85**, 1106 (1904).

³⁾ Am. Soc. **37**, 2563 (1915).

⁴⁾ Z. physikal. Ch., *Bodenstein*-Festband, 423 (1931).