

91. Cinétique de la saponification de l' α -chlorhydrine du propylène et de la chlorhydrine de l'éthylène et des réactions inverses

par D. Porret.

(12 II 47)

La cinétique de la saponification d'un certain nombre d' α -chlorhydrines avec des hydroxydes a déjà été étudiée sommairement¹⁾. Ces réactions sont approximativement du deuxième ordre et un peu réversibles. Les réactions inverses, entre les époxydes correspondants et les ions Cl', n'ont pas donné lieu à de nombreuses recherches. On possède cependant quelques données sur la réaction des ions chlore avec l'épichlorhydrine et avec le 2,3-époxy-propanol-1²⁾. Dans une publication précédente, nous avons étudié la réaction qui a lieu entre les ions Cl' et l'oxyde d'éthylène et l'équilibre correspondant. Ces mesures ont permis de tirer des conclusions intéressantes sur le mécanisme des deux réactions inverses³⁾.

Il nous a paru intéressant d'étudier également la saponification de l' α -chlorhydrine du propylène et la réaction inverse. La saponification a déjà donné lieu à des recherches⁴⁾, mais on ne possède aucune donnée au sujet de la réaction inverse.

Nous avons utilisé de l'hydroxyde et du chlorure de sodium purissimum pour analyse.

L'oxyde de propylène a été préparé par saponification d'une solution diluée de chlorhydrine et soigneusement rectifié. Il passait entièrement dans l'intervalle d'un degré.

La chlorhydrine a été préparée par action d'acide chlorhydrique pur et sec sur de l'oxyde pur. Elle a été fractionnée dans le vide et passait dans l'intervalle d'un demi degré.

Les mesures ont été faites dans des flacons plongeant dans un thermostat dont la température était constante à $\pm 0,1^{\circ}$ près. La réaction était suivie par des titrages de l'hydroxyde au moyen d'acide chlorhydrique et de la phénolphaléine comme indicateur.

1. Réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde.

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

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

où x représente la concentration de l'oxyde et t le temps (secondes).

¹⁾ Evans, Z. physikal. Ch. **7**, 337 (1891); Smith et collaborateurs, Z. physikal. Ch. **81**, 339 (1913); **92**, 717 (1918), [A] **152**, 153 (1931) et [B] **61**, 1709 (1928); Kadesh, Am. Soc. **68**, 46 (1946); Porret, Helv. **24**, 80 E (1941).

²⁾ Bronsted, Kilpatrick et Kilpatrick, Am. Soc. **51**, 428 (1929).

³⁾ Helv. **27**, 1321 (1944).

⁴⁾ Smith et collaborateurs, Z. physikal. Ch. **93**, 59 (1919) et [B] **55**, 3143 (1922).

Tableau 1.
Saponification de l' α -propylènechlorhydrine.

Température	Conc. $a = b$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	$x = \text{Conc.}$ NaOH	$k \times 10^4$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	$x = \text{Conc.}$ NaOH	$k \times 10^4$	$k \times 10^4$ moy.
20°	0,03125	0	0	880	0	0	920	900
		12	0,0075	835	2	0,00800	910	
		24	0,0125	885	4	0,01264	898	
		48	0,0175	845	7	0,01660	860	
		150	0,0236	660	21	0,02220	622	
		276	0,0255	510	46	0,02590	560	
		6000	0,0300		1000	0,03000		
20°	0,0625	0	0	820	0	0	840	830
		12	0,0237	815	2	0,0240	840	
		30	0,0390	882	4	0,0350	842	
		54	0,0450	759	8	0,0420	679	
20°	0,1250	0	0	790	0	0	850	820
		18	0,0789	754	2	0,0700	840	
		48	0,1015	725	5	0,0940	818	
20°	0,2500	0	0	800	0	0	800	800
		18	0,190	710	2	0,169	692	
		60	0,222	530	6	0,212	620	
0°	0,03125	0	0	75	0	0	69	73
		72	0,00570	84	14	0,00470	67	
		180	0,00875	69	32	0,00812	58	
		360	0,01362	67	61	0,01340	5	
10°	0,03125	0	0	250				250
		30	0,00588	249				
		84	0,01218	244				
		192	0,01780	218				
30°	0,03125	0	0	2750	0	0	2750	2750
		12	0,01560	2700	2	0,01560	2700	
		30	0,02250	2750	5	0,02230	2650	
					16	0,02660	1880	

La réaction inverse est très peu marquée, aussi ne fait-elle sentir son influence sur la constante ainsi calculée qu'à la fin de la réaction.

Les résultats obtenus se trouvent rassemblés dans le tableau 1. Nous donnons tout d'abord un essai dans lequel la réaction a été suivie jusqu'au bout. On voit que la constante k des réactions bimoléculaires décroît tout d'abord lentement, puis plus rapidement. C'est pourquoi nous avons déterminé par extrapolation, la valeur de k au temps zéro. Pour les autres séries d'essais, nous ne donnons que les premières valeurs de k .

On voit que les valeurs initiales de k sont sensiblement constantes bien que les concentrations de l'hydroxyde et de la chlorhydrine varient de $n/4$ à $n/32$. L'ordre initial de la réaction est donc très voisin de 2. Celle-ci s'effectue environ 20 fois plus rapidement que la saponification de la chlorhydrine de l'éthylène. La décroissance de k au cours de la réaction doit être attribuée, pour la plus grande partie au moins, à des réactions secondaires.

En effet, l'oxyde formé réagit avec la chlorhydrine non transformée pour donner des chlorures qui se saponifient ensuite plus lentement. Il est impossible d'obtenir un très bon rendement dans la préparation de l'oxyde par saponification de la chlorhydrine. Nous ne pensons pas que des mesures cinétiques permettent de tirer des conclusions précises sur la composition de la chlorhydrine saponifiée comme l'a fait *Smith*¹⁾.

Il est cependant possible que notre chlorhydrine ait contenu un peu de β -chlorhydrine.

La réaction s'accélère considérablement lorsque la température s'élève; k initial prend les valeurs de 73-, 250-, 900- et 2750×10^{-4} à 0, 10, 20 et 30° respectivement. On voit dans le graphique Ia que l'accélération est conforme à la règle d'*Arrhénius*.

Ces valeurs permettent de calculer Z et E dans la formule d'*Arrhénius* qui prend la forme suivante:

$$k = 10^{14} \times e^{-19900/RT}$$

Ces chiffres montrent que la réaction est plus rapide que l'énergie d'activation, 19900 cal.-gr., le laisse supposer. Ils n'ont en réalité probablement pas leur signification habituelle mais montrent cependant qu'on n'a pas affaire à une simple réaction bimoléculaire.

2. Réaction entre l'oxyde de propylène et le chlorure de sodium.

Le calcul du coefficient des réactions bimoléculaires réversibles est très compliqué et, au reste, la réaction est vraisemblablement complexe. Aussi n'avons-nous calculé que la vitesse $V = \Delta x/\Delta t$ qui décroît rapidement à mesure que la réaction s'effectue. Pour chaque essai, la valeur de V au temps zéro a été déterminée par extrapolation. Ce sont ces valeurs initiales qui ont été comparées pour déterminer les lois de la réaction.

Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 2. En comparant les essais 1 et 2, on voit que l'ordre de la réaction est sensiblement égal à 2. Les essais suivants montrent que V augmente notablement avec la température. Il prend les valeurs de 22-, 250- et 1550×10^{-8} à 0, 20 et 40° respectivement. Ces chiffres obéissent sensiblement à la formule d'*Arrhénius* comme le montre le graphique Ib. On en déduit l'expression suivante pour le coefficient de vitesse:

$$k = 10^{8,2} \times e^{-17900/RT}$$

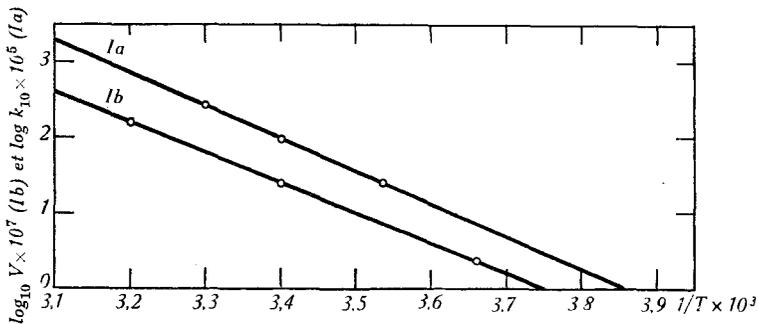


Fig. 1.

¹⁾ Loc. cit.

Tableau 2.

Réaction entre le chlorure de sodium et l'oxyde de propylène.

Température	Conc. $a = b$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	$x =$ Conc. NaOH	$V = \frac{\Delta x}{\Delta t} \times 10^8$	Temps sec. $\times 10^{-1}$	$x =$ Conc. NaOH	$V = \frac{\Delta x}{\Delta t} \times 10^8$	$V = \frac{\Delta x}{\Delta t} \times 10^8$ moy.
20°	1.000	0	0	255	0	0	245	250
		961	0,00233	242	90	0,00209	232	
		220	0,00397	178	198	0,00366	185	
		380	0,00460	119	318	0,00425	138	
		580	0,00462		600	0,00455		
		1500	0,00530		1680	0,00514		
20°	2.000	0	0	1040	0		1100	1070
		24	0,00236	980	24	0,00250	1040	
		60	0,00485	810	60	0,00485	810	
		174	0,00780	450	190	0,00795	380	
		396	0,00840		408	0,00840		
		600	0,00905		600	0,00875		
		1800	0,01062					
0°	1.000	0	0	220	0	0	220	220
		726	0,00156	215	720	0,00152	212	
		1530	0,00310	202	1500	0,00327	218	
		2880	0,00455	158	2880	0,00453	157	
		4320	0,00460		7560	0,00490		
		7560	0,00570					
40°	1.000	0	0	1550	0	0	1550	1550
		12	0,00175	1450	12	0,00176	1450	
		30	0,00376	1260	30	0,00359	1185	
		90	0,00434	482	90	0,00443	490	
		168	0,00462		180	0,00484		
		234	0,00468					

Les essais ont été poursuivis chaque fois jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. En réalité, la réaction ne s'arrête pas complètement. La concentration de l'hydroxyde continue à augmenter lentement. Cela est dû aux réactions secondaires entre l'oxyde et la chlorhydrine ou l'eau, dont nous avons parlé.

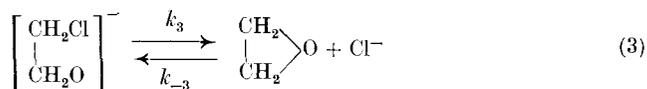
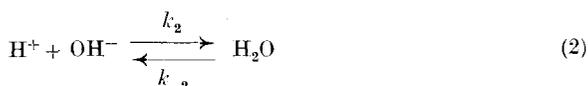
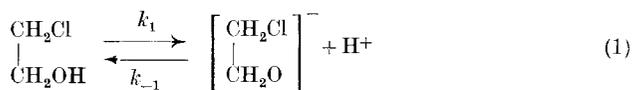
On peut cependant déterminer approximativement le premier équilibre et on voit qu'il est sensiblement indépendant de la température. Pour des solutions normales, la première réaction s'arrête lorsque la concentration des ions OH' est voisine de 0,00460. Cela ne devrait pas être le cas, si nous avions affaire à une simple réaction bimoléculaire réversible.

3. Discussion des résultats.

Les résultats obtenus avec les dérivés du propylène permettent de tirer des conclusions analogues à celles qui ont été déduites des mesures faites avec les composés de l'éthylène.

La réaction est réversible. La saponification est plus rapide que l'énergie apparente d'activation ne le fait prévoir. L'équilibre ne se déplace pas avec la température comme si l'on avait affaire à un simple système bimoléculaire réversible. On doit donc admettre que la saponification s'effectue en deux stades et qu'il existe un composé intermédiaire endothermique, comme dans la saponification de la chlorhydrine de l'éthylène¹⁾.

On peut faire différentes suppositions quant à la nature du produit intermédiaire²⁾. Nous avons montré que les propriétés chimiques de la chlorhydrine de l'éthylène font supposer une dissociation en acide et en oxyde d'éthylène. On peut donc proposer, d'une manière plus précise, le mécanisme suivant:



La première phase de la réaction consisterait donc en une dissociation du groupe hydroxyle de la chlorhydrine, dissociation qui est conforme aux propriétés acides des alcools.

Il est normal d'admettre que k_1 est beaucoup plus grand que k_3 , le mécanisme ci-dessus permet alors d'écrire pour la saponification l'expression de la vitesse suivante:

$$\frac{d(\text{OH})^-}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} \cdot \frac{(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}) (\text{OH})^-}{\text{H}_2\text{O}} = k (\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}) (\text{OH})^-$$

La vitesse totale dépend donc de l'acidité de la chlorhydrine k_1/k_{-1} et du coefficient de vitesse k_3 . Les réactions (1) et (3) doivent avoir des énergies d'activation relativement faibles.

L'augmentation anormale de la vitesse avec la température s'explique par l'augmentation de k_1/k_{-1} .

Comme nous l'avons vu, la chlorhydrine du propylène est moins stable que la chlorhydrine de l'éthylène et elle se saponifie environ 20 fois plus vite que cette dernière. Cela s'explique vraisemblablement parce que c'est un alcool secondaire et qu'elle est plus dissociée.

Pour tirer des conclusions plus précises, il faudrait connaître le degré et l'énergie de dissociation des chlorhydrines. Nous n'avons pas trouvé de données à ce sujet.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *Winstein et Lucas*, Am. Soc. **61**, 1576 (1939); *Kadesh*, loc. cit.

RÉSUMÉ.

La saponification de l' α -chlorhydrine du propylène par l'hydroxyde de sodium et la réaction inverse ont été étudiées. L'ordre des deux réactions est très voisin de 2.

La comparaison des vitesses et de l'équilibre à différentes températures permet de conclure qu'on n'a pas affaire à une simple réaction bimoléculaire réversible. Nous avons tiré des conclusions analogues pour la saponification de la chlorhydrine de l'éthylène¹).

On doit conclure à l'existence d'un composé intermédiaire endothermique et l'hypothèse la plus simple est qu'il s'agit dans ce dernier cas de l'ion $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})^-$.

Laboratoires de la *CIBA* Société Anonyme,
Usine de Monthey

92. Über die polarographische Reduktion der aliphatischen Aldehyde I. Das polarographische Verhalten von Formaldehyd

von R. Bieber und G. Trümpler.

(14. II. 47)

Wie im chemischen, so weicht der Formaldehyd auch in seinem polarographischen Verhalten stark von seinen höheren Homologen ab. Während die höheren, gesättigten, aliphatischen Aldehyde alle fast beim gleichen Kathodenpotential wie der Acetaldehyd reduziert werden und auch sonst ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, wird der Formaldehyd bekanntlich bei einem wesentlich positiveren Potential reduziert. Darauf beruht die polarographisch-analytische Bestimmbarkeit des Formaldehyds im Gemisch mit den höheren Aldehyden. Formaldehyd wird aber auch im Gegensatz zu den höheren Aldehyden nicht wie z. B. der Acetaldehyd zum entsprechenden Glykol, sondern zu Methanol reduziert. Die polarographische Wellenhöhe des Formaldehyds zeigt, im Gegensatz zu den andern Homologen, eine sehr starke p_{H} - und Temperaturabhängigkeit, die weit in das alkalische Gebiet hineinreicht. Diese Erscheinungen sind trotz der bereits erschienenen Arbeiten über die Polarographie des Formaldehyds noch nicht geklärt. Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, auf theoretischem und experimentellem Wege einen Beitrag zur Aufklärung der Anomalien der polarographischen Erscheinungen des Formaldehyds in seiner wässrigen Lösung zu leisten.

¹) Loc. cit.