

Réactions chimiques & Produits dangereux

La création de cette sous-rubrique dans la rubrique « Sécurité » doit être considérée comme la mise en place d'un lieu d'échange des expériences et des connaissances entre toutes les personnes appelées à manipuler des produits chimiques en différentes circonstances : laboratoires de recherches, ateliers de production, salles de travaux pratiques, etc.

Son existence, son contenu et sa périodicité dépendront de vos contributions.

Un triple objectif sera assigné à cette rubrique :

- rappeler des consignes de sécurité peut être élémentaires mais qui trop souvent sont négligées;
- fournir des informations et des références sur des réactions ou des expériences dangereuses qui ont été réellement observées;
- procurer des informations répertoriées dans la littérature sur la toxicité des produits chimiques couramment manipulés (solvants, réactifs...).

Les trois premières notes insérées dans cette sous-rubrique répondent à ces objectifs et seront suivies, nous l'espérons, de façon régulière de vos contributions.

A. Picot

● Note N° 3 : Décomposition du propionhydroxamate de potassium

Note proposée par MM. Christian Pusineri et Daniel Nivert (1).

Découverts, en 1869, par H. Lossen (2) les acides hydroxamiques se préparent classiquement par acylation, en milieu alcalin, de l'hydroxylamine par un dérivé activé d'un acide carboxylique (ester, anhydride, halogénure d'acide...) (3) (schéma 1)

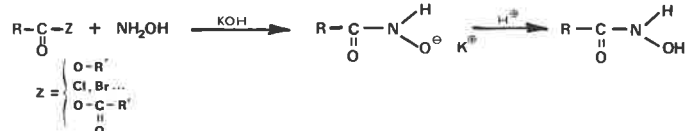


Schéma 1
Préparation d'un acide hydroxamique
par acylation de l'hydroxylamine

largement commentée dans la littérature (5, 6); elle conduit, selon un réarrangement de Lossen, à la formation d'isocyanate (schéma 2) :

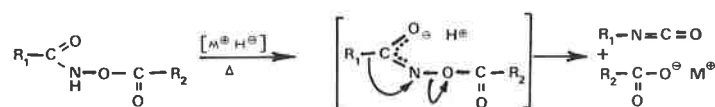


Schéma 2
Réarrangement des dérivés O-acylés
des acides hydroxamiques en isocyanates.

A. Stabilité des acides hydroxamiques et de leurs dérivés

Les acides hydroxamiques, et la plupart de leurs dérivés, sont considérés comme étant stables à température ambiante. Ils se décomposent par chauffage vigoureux (4) tandis que les sels de sodium et de potassium de l'acide propionhydroxamique se décomposent doucement par chauffage (5). L'instabilité thermique des sels des dérivés O-acylés des acides hydroxamiques est

B. Décomposition thermique du propionhydroxamate de potassium (1)

Lors du séchage, à 50 °C, sous vide (1 mm Hg) d'un lot de 50 g de propionhydroxamate de potassium obtenu selon le mode opératoire décrit par A. H. Blatt (7), une violente explosion ayant tout à fait l'allure d'une détonation sans flamme a détruit le ballon en verre dans lequel cette opération était réalisée.

En thermogravimétrie, le début de décomposition du sel se produit à partir de 60 °C; il peut être apparemment maintenu à 50 °C pendant cinq heures sans que ce traitement entraîne une perte de

pois significative (le même résultat avait été obtenu dans le cas du produit ayant provoqué l'explosion). Toutefois à cette température (50 °C) un début d'évolution du produit est décelable par thermomanométrie; ce produit libère un gaz (4,6 l par kg de sel en 24 heures : volume déterminé à 0 °C sous 760 mm Hg).

En analyse thermique différentielle, on relève un début de décomposition thermique entre 70 et 74 °C suivi d'une décomposition très rapide correspondant à une libération de 327 kcal/kg en moyenne; les sommets des pics des thermogrammes se situent entre 125 et 155 °C. Cette chaleur de décomposition est de l'ordre de grandeur de l'enthalpie théorique correspondant au réarrangement du sel selon le schéma 3 :



Schéma 3
Décomposition du propionhydroxamate
de potassium en isocyanate d'éthyle

Compte tenu du début d'évolution détecté à 50 °C par thermomanométrie, c'est un effet de masse qui devrait être à l'origine de cette explosion.

C. Mesures de prévention

La préparation et la manipulation du propionhydroxamate de potassium doivent être réalisées dans une enceinte bien protégée

(sous une sorbonne avec écran de protection en polycarbonate) et si possible sur des unités pas trop importantes. Ce produit doit être stocké à basse température et en absence d'humidité : des sels contenant 5 à 10 % d'eau évoluent lentement à température ambiante (20-25 °C).

En règle générale, les dérivés des acides hydroxamiques (sels, esters...) doivent être considérés comme des produits dont la stabilité est variable.

Ainsi, parmi les premiers termes de la série aliphatique, l'acide propionhydroxamique, sous forme de sel de potassium, se décompose par chauffage dès la température de 60 °C (1).

Bibliographie

- (1) Christian Pusineri et Daniel Nivert : Rhône-Poulenc Recherches, Centre de Recherches de Saint Fons.
- (2) H. Lossen, *Liebigs. Ann. Chem.*, 1869, 150, 314.
- (3) P. A. S. Smith, « The chemistry of openchain organic nitrogen compounds », Vol. II; Chapter 8 : Hydroxylamine derivatives; Preparative methods, p. 94; W. A. Benjamin Inc., New-York (1966);
- (4) Réf. 3 : Réactions : Heat and storage, p. 79.
- (5) L. W. Jones, « Hydroxamic acids related to hydroxy-acids and acrylic acid and a study of their rearrangements », *J. am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 659.
- (6) L. Bauer et O. Exner, « The chemistry of hydroxamic acids and N-hydroxyimides », *Angew. chem. Int. Ed.*, 1974, 13, 376.
- (7) A. H. Blatt, « Benzohydroxamic acid » *Org. Syntheses Coll.*, 1946, II, 67.

Parlez-vous correctement « chromatographie » ? Ce n'est pas certain ?



Alors, achetez sans tarder...

LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.