

Uwagi dynamiczne nad bromowaniem benzolu.

Przez

L. Brunera.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 8. stycznia 1900; ref. czł. Bandrowski.

Pod względem dynamicznym badano dotychczas przeważnie reakcje rzadko spotykane w praktyce laboratoryjnej. Ażeby w zupełności odpowiedzieć założeniom, które się czyni dla wyprowadzenia wzorów dynamiki chemicznej, wybierać musiano reakcje odbywające się powoli, w roztworach rozcieńczonych tak, aby przez posuwanie się reakcji środowisko nieznacznej tylko ulegało zmianie. Większość ważnych w praktyce reakcji tym właśnie warunkom nie odpowiada. Badanie ich pozostawiono też na uboczu, choć jest rzeczą wielkiej wagi stwierdzić, o ile właśnie ogólne wzory dynamiki chemicznej dadzą się stosować do takich najzwyczajniejszych reakcji. Z drugiej zaś strony, dynamiczne poznanie tych reakcji może nieraz wywrzeć wpływ dodatni na praktykę laboratoryjną, zwłaszcza w dziedzinie chemii organicznej, gdzie przepisy dotyczące się otrzymywania preparatów zadawalają się często danemi li tylko natury jakościowej.

Zebrałem poniżej kilka uwag o bromowaniu benzolu, z którym niezmiernie często ma się do czynienia w pracowniach organicznych. Z pośród wielu innych, równie pospolitych, tę właśnie reakcję wybrałem dlatego, że: 1) przebieg jej jest stosunkowo prosty; według wzoru $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ wytwarza się tylko bromobenzol i bardzo nieznaczna ilość p. dwubromobenzolu; 2) postęp reakcji daje się

łatwo oznaczać analitycznie; 3) znajdują się w literaturze wskazówki¹⁾, że bromowanie benzolu bez obecności jodu ustaje, skoro 50% benzolu na bromobenzol się zamieni — co wydawało mi się niezbyt prawdopodobne. Rzeczywiście, skoro reakcja $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ jest nieodwracalną w tych warunkach, w jakich się tu odbywa, to trudno zrozumieć, jak doprowadzałyby mogła do stanu równowagi przed całkowitem zbromowaniem obecnego w reakcyi benzolu.

W doświadczeniach swoich postępowałem w sposób następujący. Brom odważałem w kulkach zatopionych, mieszczących przeciętnie od 0·8 do 2·5 gr. Br. Kulki te wprowadzałem do długich (ca 20 cm.) probówek i obliczoną ilość benzolu dolewałem skalibrowaną pipetą objętości 1 cm³, podzieloną na $\frac{1}{100}$ cm³. Probówkę natychmiast szybko zatapiałem i przez kilkakrotne silne wstrząśnięcie rozbijałem kulkę z bromem. Mimo silnego ciśnienia tworzącego się wskutek reakcyi bromowodoru probówki pękały w wyjątkowych tylko przypadkach. Początkowo usiłowałem uniknąć zatapiania rurek i próbowałem przeprowadzać doświadczenia w rurkach w kształcie litery U, zaopatrzonych szlifowanymi korkami. Niepodobna jest jednak dostatecznie uszczelnić szlify tak, aby przez dłuższy czas nie bromu nie uchodziło. Para bromu wsiąka zresztą szybko w wazelinę, użytą do uszczelnienia.

W celu pomiaru analitycznego koniec rurki zatopionej otwierałem nad małym płomykiem i wprowadzałem pod powierzchnię stężonego roztworu jodku potasowego. Pod cieczą odłamywałem szerzej koniec rurki szczypezykami z kości słoniowej i cały produkt reakcyi wlewałem do jodku potasowego. Brom niezuty do reakcyi wydziela z jodku potasowego jod, który miareczkowałem tiosiarkanem sodowym i $\frac{1}{10}$ N. roztynem jodu. Obecność kwasu bromowodorowego nie przeszkadza oznaczaniu jodu. Przekonałem się o tem, wykonawszy wprost kilka oznaczeń bromu przez wydzielenie jodu w roztynie KI, silnie zakwaszonym bromowodorem. N. p. kulkę, zawierającą 0·4049 gr. Br. wprowadziłem do roztynu KI i HBr, i dodałem 30 cm³ tiosiarkanu sodowego (miano tiosiarkanu: 10 cm³ = 18,95 cm³ $\frac{1}{10}$ N. I); poczem nadmiar tiosiarkanu, odmiareczkowany jodem wynosił 6·4 cm³ $\frac{1}{10}$ N. I: skąd obrachowuje się waga bromu w kulce 0·4032 gr., zamiast odważonej wagi 0·4049 gr. Podobnie, odważywszy 0·7235 gr. Br. i dodawszy po wydzieleniu jodu 50 cm³ tiosiarkanu sodowego (m. t. 10 = 18·95 $\frac{1}{10}$ N. I), zużyłem do zmiareczkowania nadmiaru $Na_2S_2O_3$ — 4·45 cm³ $\frac{1}{10}$ N. I, skąd waga bromu wypada 0·7224 gr. Br.

Miarę postępu reakcyi $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ daje nam

¹⁾ Beilstein. Handbuch der Org. Chemie II, 57.

wprost ubytek bromu, ponieważ dwubromobenzol tworzy się w ilości bardzo nieznacznej, nawet gdy brom i benzol użyte są w ilościach równoważnych. Skoro zaś bromowanie odbywa się w nadmiarze benzolu, jak to właśnie działo się w większości moich doświadczeń, to ilość utworzonego dwubromobenzolu jest jeszcze mniejsza i śmiało można ją pominąć. Bromując n. p. próby po 60 gr. bromu w trzech równoważnikach benzolu, otrzymałem w kolbie destylacyjnej po odpędzeniu C_6H_5Br pozostałość nie większą nad 0.2—0.3 gr.

Ze względu na bardzo długi czas trwania wielu moich doświadczeń, ograniczyłem się teraz do bromowania w temperaturze zwykłej pokojowej, wynoszącej 16—17.5°.

Benzol użyty do doświadczeń pochodził z fabryki C. A. F. Kahlbauma, był oczyszczony przez czterokrotną destylację i jak najstaranniej osuszony chlorkiem wapniowym.

Brom kupny oczyszczałem metodą Pierre'a przez destylację z nad MnO_2 i wielokrotne płukanie wodą; osuszałem go pięciotlenkiem fosforu. Po osuszeniu poddany destylacji przekraplał się całkowicie w 58.8°—59.0°. Brom ten nie zawierał ani chloru, ani jodu i nie dawał po odparowaniu suchej pozostałości.

I. Brom i benzol w ilościach równoważnych.

Skoro działamy bromem na benzol w ilościach równoważnych, odpowiadających wzorowi $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ (159.92 gr. Br na 78.06 gr. benzolu), to reakcja początkowo przebiega niezmiernie szybko. Już po upływie 75 minut więcej niż $\frac{1}{3}$ benzolu jest zbromowana.

TABLICA I.

Rubryka *t* oznacza czas w minutach; *Q* — procent utworzonego bromobenzolu.

<i>t</i>	2	5	10	15	20	40	60	75	140	160	300	330
<i>Q</i>	12.2	12.4	21.3	23.2	25.6	26.4	29.7	36.7	39.0	40.2	41.0	40.4.

Liczby dotyczące się bardzo krótkich przeciągów czasu mają tu tylko przybliżoną wartość. Z powodu że opisane wyżej operacje podczas analizowania mieszaniny reagującej trwają kilka minut, to właściwy czas trwania reakcji w początkowych przerwach nie da się oznaczyć zupełnie dokładnie. Liczby początkowe są też przeciętnymi z kilku danych, wahających się przeciętnie o 4—5%.

Jak widać z tablicy I-ej już po upływie koło 3 godzin reakcyja staje się tak powolna, że n. p. od $t = 160$ do $t = 330$ przybytek bromobenzolu jest nieznaczny i nie przekracza wówczas granic błędów doświadczalnych. Aby zbromować dalej znacniejszą ilość benzolu, reakcyja trwać musi przez dni kilkanaście.

TABLICA II.

t wyrażone jest w godzinach.

t	24	30	48	72	144	288	332
Q	41·7	48·0	50·0	54·3	58·0	62·6	69·4.

Pojedyncze oznaczenia wahają się tu zwykle w granicach 1—2%. Po 24 godzinach znaleziono n. p. stratę bromu: 41·7%, 41·3%, 42·0% — przeciętnie 41·7%; po 30 godzinach: 47·4%, 47·5%, 49·1% — przeciętnie 48·0%.

Już z tablicy II-ej wynika, że bromowanie benzolu nie ustaje wcale, skoro zawartość bromobenzolu dojdzie 50%. Reakcyja przebiega wciąż dalej i zbliża się coraz wolniej do swej granicy teoretycznej, t. j. do całkowitej zamiany benzolu na bromobenzol.

TABLICA III.

t wyrażone jest w dobach.

t	38	45	82	150
Q	71·8	77·7	79·8	94·1.

W przykładach powyższych mieszanina bromu i benzolu znajdowała się pod silnem ciśnieniem utworzonego bromowodoru. Jeśli przez dodanie kilku kropel wody do rurki z bromem i benzolem usuniemy ciśnienie — gdyż bromowódór wtedy rozpuszcza się w wodzie — to i w tym przypadku przekonujemy się, że bromowanie zwolna przebiega ku ostatecznemu końcowi. Po 28 dniach znalazłem n. p. — 76·1%; po 82 dniach — 83·6% bromobenzolu. W obecności wody i bez ciśnienia bromowanie więc nawet nieco szybciej się odbywa.

Zatrzymanie się reakcyi $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ przed całkowitą zamianą benzolu na bromobenzol mogłoby być spowodowane jedynie przez katalityczny wpływ bromobenzolu; wtedy skoro n. p. ilość bromobenzolu dosięgnie 50% (v. Beilstein l. c.), reakcyja mogłaby się stać tak powolną, że pozornie jest w stanie równowagi. Gdyby rzeczywiście bromowanie benzolu ustawało po zamianie $\frac{1}{2}$ benzolu na bromobenzol, to w mieszaninie zawierającej brom, benzol i bromobenzol, w ilościach takich, jakie

powinny być, skoro połowa bromu i benzolu wstąpiła w reakcję [czyli 79·96 gr. Br. (1 Br.); 39·03 gr. benz. ($\frac{1}{2}$ C₆H₆); 78·5 gr. bromobenzolu ($\frac{1}{2}$ C₆H₅Br)] — w mieszaninie takiej bromowanie odbywałoby się nie powinno. Zgodnie z tem, co wynika z tablicy II i III, przekonałem się, że i w takich mieszaninach brom silnie działa na benzol. Po 8 dniach znalazłem ubytek bromu: 33·8; 33·1; 33·9%; po 65 dniach — 56·1; 56·3; 56·0%.

Drobne ilości bromobenzolu dodane do mieszaniny reagującej nie wpływają zupełnie na jej szybkość, co wynika z poniżej zamieszczonej tablicy IV.

TABLICA IV.

$t = 4$ doby.

% dodanego bromobenzolu	1	2	3	5	10
Ubytek bromu (Q)	54·9	54·8	55·4	54·6	54·7.

$t = 11$ dob.

% dodanego bromobenzolu	1	2	3	5	10
Ubytek bromu (Q)	65·2	65·1	66·4	66·4	65·0.

Szybkość bromowania benzolu bromem w ilości równoważnej zmniejsza się więc (jak to widać z tablicy I, II, III) nie wskutek katalitycznego wpływu bromobenzolu, lecz jedynie dlatego, iż w miarę przebiegu reakcji koncentracja bromu w cieczy się zmniejsza. Koncentracja bromu bowiem ma wpływ pierwszorzędny na szybkość bromowania. Jeżeli rozpuścimy brom w nadmiarze benzolu, to reakcja nie odbywa się wcale szybciej, jakby to na pozór z prawa Guldberg i Waage wynikało, lecz przeciwnie — przebiega o wiele wolniej. Podobne przypadki podczas esteryfikacji opisali już M. Berthelot i Péan St. Gilles, w razie tworzenia się acetanilidu — Menszutkin; podczas nitrowania benzolu — L. Meyer¹⁾. We wszystkich tych przypadkach mamy do czynienia ze specyficznym wpływem środowiska, w którym przebiega reakcja.

Rozcieńczone roztwory bromu w benzolu trzymają się bardzo długo i zwolna tylko odbarwiają się, wydzielając bromowodór. O wpływie koncentracji bromu na szybkość bromowania wnioskować można z tablicy V.

¹⁾ Van't Hoff & Cohen. Studien zur chemischen Dynamik, str. 29.

TABLICA V.

t — wyrażone w dobach. Liczby oznaczają % utworzonego bromobenzolu.

t	=	6	12	63
1 równoważnik	C_6H_6	58.0	62.6	77.5
2 równoważniki	"	32.2	40.7	60.0
3	"	17.0	26.1	42.1
5	"	5.8	14.8	18.6.

II. Brom i benzol w ilości więcej niż równoważnej.

Chcąc do reakcji bromowania benzolu zastosować wzory dynamiki chemicznej, a to aby: 1) przekonać się, do jakiego typu reakcji należy, 2) wyrazić w ścisłych liczbach wpływ jodu, który jest pospolicie używanym do bromowania katalizatorem, nie można korzystać z danych tablic I, II i III, ściągających się do bromowania równoważnych ilości bromu i benzolu. Jeśli według zwykłego wzoru reakcji dwudrobinowych

$$k_2 = \frac{x}{(a-x)a.t.}$$

obrachujemy z tych danych wielkość k_2 , to nie jest ona stała, lecz, jak zresztą od razu widoczna, zmniejsza się ona tysiąckrotnie. Przyczyna tego leży w zmniejszaniu się koncentracji bromu w miarę przebiegu reakcji, oraz w zmianie środowiska.

W celu obliczenia współczynnika szybkości przeprowadzałem bromowanie w ilości benzolu równej trzem równoważnikom użytego bromu.

W tablicy VI w rubryce t znajduje się czas wyrażony w dobach, w rubryce x ilość bromobenzolu utworzona po upływie t dni, w rubryce k_1 — współczynnik szybkości obliczony według wzoru jednodrobinowego

$k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$, w rubryce k_2 — współczynnik według wzoru

dwudrobinowego $k_2 = \frac{x}{(a-x)at}$, który odpowiada przypadkowi, gdy oba

ciała reagujące znajdują się w ilościach równoważnych; w rubryce k'_2 — współczynnik według wzoru dwudrobinowego $k'_2 = \frac{1}{(b-a)t} \log \frac{(b-x)a^1}{(a-x)b^1}$,

gdzie b oznacza liczbę równoważników benzolu (t. j. w danym przypadku = 3), a zaś — liczbę równoważników bromu równą 1.

¹⁾ W. Nernst. Theoretische Chemie, str. 513.

TABLICA VI.

t	x (w %)	k_1	k_2	k'_2
6	17.0	0.0135	0.034	0.0046
7	20.0	0.0138	0.033	0.0048
9	21.1	0.0114	0.030	0.0039
11	25.5	0.0116	0.031	0.0041
12	26.1	0.0109	0.030	0.0038
13	27.2	0.0106	0.029	0.0037
15	29.8	0.0102	0.028	0.0036
17	34.3	0.0107	0.031	0.0038
			0.031	

Liczby w rubryce k_1 i k'_2 zmniejszają się, aczkolwiek niewiele, jednak zupełnie wyraźnie. Wielkości k_2 ulegają mniejszym wahaniom koło przeciętnej $k_2 = 0.031$. Wnioskujemy stąd, że z trzech równoważników użytego benzolu dwa zachowują się wyłącznie jako rozpuszczalnik, w którym rozpuszczone są równoważne ilości bromu i benzolu. Że tak jest rzeczywiście, świadczą również doświadczenia przeprowadzone w obecności jodu, które dają zarazem miarę katalitycznego wpływu tego ciała.

TABLICA VII.

$\text{Br}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_6$. Jod w ilości 1% użytego benzolu.

t	x	k_1	k_2	k'_2
2	38.5	0.105	0.31	0.038
3	49.3	0.098	0.32	0.036
4	53.1	0.082	0.29	0.030
6	66.3	0.078	0.33	0.030
7	66.5	0.068	0.28	0.026
9	70.8	0.059	0.27	0.023
11	76.9	0.057	0.30	0.023
13	78.8	0.052	0.29	0.021
15	83.0	0.051	0.32	0.021
17	86.0	0.050	0.36	0.021
			0.31	

TABLICA VIII.

 $\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_6$. Jod w ilości 2% użytego benzolu.

t	x	k_1	k_2	k'_2
1	53.4	0.332	1.15	0.123
2	71.8	0.275	1.27	0.108
3	77.9	0.218	1.17	0.087
4	83.9	0.198	1.30	0.081
5	86.9	0.196	1.32	0.073
6	89.2	0.161	1.38	0.068
			1.26	

TABLICA IX.

 $\text{Br}_2 + 5 \text{C}_6\text{H}_6$. Jod w ilości 2% użytego benzolu.

t	x	k_1	k_2	k'_2
1	42.6	0.241	0.74	0.051
2	57.4	0.185	0.67	0.040
3	67.2	0.161	0.68	0.035
4	76.9	0.159	0.83	0.035
5	79.6	0.138	0.78	0.031
6	83.1	0.129	0.82	0.027
			0.75	

W tablicach powyższych również wielkości k_2 są stosunkowo najmniej zmienne i wykazują tylko nieprzewidywane wahania, pochodzące z błędów doświadczalnych. I tu więc nadmiar dodanego benzolu zachowuje się wyłącznie jako rozpuszczalnik.

Zestawiając wielkości k_2 z tablic VI, VII i VIII otrzymujemy:

	k_2
$\text{Br}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_6$, 0% jodu	0.031
„ 1% jodu	0.31
„ 2% jodu	1.26.

Dodanie jednego procentu jodu powoduje więc dziesięciokrotne, 2%—czterdziestokrotne powiększenie współczynnika szybkości bromowania.

Z tablic VIII i IX nasuwa się praktyczny wniosek, co do bromowania benzolu. Jeśli chodzi o wyłączone otrzymanie bromobenzolu — bez p. dwubromobenzolu — to korzystniej jest zamiast sposobów opisywanych zwykle w podręcznikach¹⁾, bromować benzol w nadmiarze 3—4 równoważników w obecności 2% jodu przez dni kilka w zwykłej temperaturze. Według Gattermana i Levy'ego otrzymuje się wydajność około 70% teoretycznej ilości bromobenzolu; z tablicy VIII wynika, że w warunkach tam opisanych po sześciu dniach otrzymać można 89% całej ilości bromobenzolu. Liczba ta oznaczona jest przez stratę bromu: podczas destylacji i rektyfikowania bromobenzolu powstać musi zawsze pewna strata, która sprawi, że operując w wielkich ilościach i oddzielając bromobenzol, znajdziemy wydajność nieco mniejszą. Bromując w 3 równoważnikach benzolu (+ 2% jodu) 60 gr. bromu przez dni siedm, otrzymałem po oddestylowaniu 51.1 gr. czystego bromobenzolu, co stanowi wydajność 85%, a więc o 15% więcej niż według przepisu podanego n. p. u Gattermana. Bromowanie w nadmiarze benzolu w celu otrzymania czystego bromobenzolu polecali już A. Michaelis i Fr. Graeff²⁾; zbyteczne jednak jest użyte przez nich „mierne ogrzewanie na łaźni z odwróconą chłodnicą“³⁾. W ich przypadku wydajność wynosiła 80%; tymczasem i w zwykłej temperaturze otrzymać można do 85% teoretycznej ilości bromobenzolu.

Wyniki powyższej pracy w krótkości dają się tak streścić:

1. Bromowanie benzolu w ilościach równoważnych, bez obecności jodu, przebiega aż do końca, a nie zatrzymuje się, skoro 50% C_6H_6 z bromowaniem zostanie.

2. W nadmiarze benzolu (3 i 5 równow. C_6H_6 na 1 równow. Br) reakcja odbywa się według wzoru dwudrobinowego $k_2 = \frac{1}{at} \frac{x}{(a-x)}$ tak, że nadmiar drobin benzolu zachowuje się wyłącznie jako rozpuszczalnik.

3. W trzech równoważnikach benzolu dodanie 1% jodu powoduje dziesięciokrotne 2% jodu — czterdziestokrotne powiększenie współczynnika szybkości (k_2).

4. Chcąc otrzymać największą wydajność samego bromobenzolu, pożytecznym jest bromować nadmiar benzolu w obecności 2% jodu. W przeciągu 7 dni uzyskać wtedy można do 85% wydajności teoretycznej.

¹⁾ Gatterman. Die Praxis des organischen Chemikers, str. 209.

S. Levy. Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, str. 79.

²⁾ Berichte der deutschen Ch. Gesellschaft VIII, 922.

³⁾ J. Schramm. Berichte der deutschen Ch. Gesellschaft XIII, 606.

