

O szybkości tworzenia się estrów z chlorku benzoilowego i alkoholów tłuszczowych

przez

L. Brunera i St. Tołłoczkę.

Wniesiono na posiedzeniu z dnia 6. listopada 1899; ref. członek Olszewski.

Tworzenie się, jakoteż i rozkład estrów pod względem dynamicznym badano wielokrotnie¹⁾. Badania te zmierzają wogóle do dwu różnych celów: z jednej strony chodzi o stwierdzenie zasadniczych wzorów kinetyki chemicznej, z drugiej zaś o odszukanie pewnych ogólnych prawideł stechiometrycznych, które tak samo, jak n. p. punkty wrzenia, krzepnięcia lub ciężary właściwe, charakteryzować mogą szeregi ciał izomerycznych i homologicznych.

Estry organiczne, jak wiadomo, mogą się tworzyć w różny sposób: powstają one bądź przez bezpośrednie działanie na alkohole kwasów organicznych, bądź tlenków lub chlorków rodników kwasowych. Z tych reakcyj zbadano, pod względem dynamicznym, tylko dwie pierwsze: o bezpośredniem tworzeniu się estrów z kwasów i alkoholów mamy cały szereg prac różnych autorów; reakcyja zaś między alkoholami a tlenkiem rodnika kwasowego (acetoilu) jest opisana i zbadana w obszernej monografii Mienszutkina²⁾.

Postanowiliśmy w pracy niniejszej badać tworzenie się estrów trzecim z wymienionych sposobów, a więc przez działanie chlorku kwa-

¹⁾ Najważniejsze prace w tym kierunku wykonali: Berthelot i Péan de St. Gilles, Warder, Reicher, Ostwald, Arrhenius, Spohr; w ostatnich zaś czasach: H. Goldschmidt i Mienszutkin.

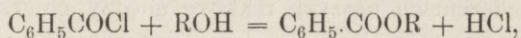
²⁾ Zeitschrift f. physikalische Chem. I. 611. 1887.

sowego na alkohole. Jako chlorek kwasowy wybraliśmy chlorek benzoilowy, gdyż łatwo można go mieć należyście czystym i nie reaguje tak gwałtownie, jak n. p. chlorek acetoilowy, z którym początkowo próbowaliśmy robić doświadczenia. Chlorek benzoilowy do doświadczeń naszych otrzymaliśmy z preparatu Kahlbaumowskiego przez kilkakrotną destylację, chroniąc destylat starannie od przystępu wilgoci; przekraplał się on wówczas całkowicie między 196° a 196,5°.

Pod działaniem wody chlorek benzoilowy rozkłada się całkowicie na kwas będzwinowy i solny, według wzoru: $C_6H_5COCl + H_2O = C_6H_5COOH + HCl$, daje się więc całkowicie oznaczać i miareczkować zasadami. Przekonaliśmy się o tem w oddzielnych próbach. Miareczkowano $\frac{1}{50}$ -normalnym wodorotlenkiem sodowym:

Odważono C_6H_5COCl	Zużyto $cm^3 \frac{1}{50} n-NaOH.$	Znaleziono g. C_6H_5COCl
0·1295 g	92·54	0·1300 g
0·0847 g	60·15	0·0845 g

Różnica wynosi w pierwszym przypadku + 0·0005 g; w drugim: - 0·0002 g. Pod wpływem chlorku benzoilowego na alkohole powstaje kwas solny i ester będzwinowy, według wzoru:



gdzie R oznacza rodnik alkoholowy. Reakcyja ta przebiega aż do końca w tych warunkach, w jakich ją badaliśmy, a więc wobec znacznego nadmiaru alkoholu (p. tablice).

Według powyższego wzoru reakcyja między chlorkiem benzoilowym a alkoholami jest reakcyją dwudrobinową, t. j. odpowiadać winna wzorom różniczkowym:

$$(1) \frac{dc_1}{dt} = K_1 c_1 c_2 \quad i \quad (2) \frac{dc_2}{dt} = K_2 c_1 c_2$$

gdzie K_1 i K_2 są współczynnikami stałymi, a c_1 i c_2 wyrażają w jednostkach dowolnych zmiennę stężenie chlorku benzoilowego i alkoholu w układzie, który przemianie podlega.

Jeżeli ciała, wchodzące do reakcyi, użyte są w ilościach równoważnych, to $c_1 = c_2$; i oba powyżej wymienione wzory łączą się w jeden:

$$\frac{dc_1}{dt} = Kc^2, \text{ skąd przez całkowanie: } \frac{1}{c} = Kt + \text{const.}$$

Jeżeli jedno z działających ciał znajduje się w takim nadmiarze, że ilość jego, ulegająca przemianie, jest znikomo mała wobec ilości cał-

kowitej, to c_2 możemy uważać za stałą, i wzór pierwszy przybiera kształt:

$$\frac{dc_1}{dt} = Kc_1 \text{ czyli } \frac{dc_1}{c_1} = Kdt, \text{ skąd przez całkowanie: } lc_1 = Kt + \text{const.} \quad (3)$$

Jest to wzór reakcji jednodrobinowej. Ażeby usunąć stałą całkowania, oznaczmy koncentrację w chwili $t=0$ przez A , ilość, zużytą po upływie czasu t przez x ; wtedy wzór (3) przybiera kształt:

$$-l(A-x) = Kt + \text{const.}$$

Całkując zaś od $t=0$, do $t=t$, otrzymujemy:

$$l \frac{A}{A-x} = Kt, \text{ skąd } K = \frac{1}{t} l \frac{A}{A-x}$$

a więc również i

$$\frac{1}{t} \lg \frac{A}{A-x} \quad (4)$$

winno być wielkością stałą.

W tej postaci wzór reakcji jednodrobinowej stosuje się zwykle do obliczania doświadczeń.

W doświadczeniach naszych reakcję między chlorkiem benzoilowym a alkoholami uczyniliśmy reakcją jednodrobinową, gdyż alkohole użyte były zawsze w znacznym nadmiarze. Postępowaliśmy przy tem w sposób następujący: Chlorek benzoilowy, odważony w kulkach zatopionych, wprowadzaliśmy do 50 cm³ bezwodnego alkoholu¹⁾. W tym przypadku liczba drobin alkoholu przeszło 100 razy przewyższa liczbę równoważną, potrzebną do reakcji z całą ilością chlorku benzoilowego. W oznaczonej chwili przez zgniecenie kulki wszczynaliśmy reakcję i w określonych odstępach czasu wyjmowaliśmy pipetą 5 cm³ i tę ilość miareczkowaliśmy $\frac{1}{50}$ lub $\frac{1}{20}$ normalnym NaOH, używając fenoloftaleiny za indykator. Tak rozcieńczone roztwory NaOH działają na ester bądźwinowy bardzo powolnie: gdyśmy do 0,1 gr. bądźwinianu etylowego dodali alkoholu, wody i 0,5 cm³ $\frac{1}{50}$ -n NaOH i zabarwili ciecz fenoloftaleiną, to mimo silnego skłócania zabarwienie nie znikło nawet po upływie kilku godzin. Niema więc obawy, aby zmydlenie estru przeszkadzać mogło miareczkowaniu, i rzeczywiście koniec miareczkowania występował zawsze całkiem wyraźnie. Nieco trudności sprawia tylko miareczkowanie w przypadku alkoholów wyższych, trudno w wodzie rozpuszczalnych.

¹⁾ Alkohole oswobodziliśmy od wody działaniem CaO lub BaO i poddawaliśmy je kilkakrotnemu frakcyonowaniu.

W tym razie, n. p. w doświadczeniach z alkoholem izoamylovym i heptylovym normalnym, niezbędne jest jak najstaranniejsze wyklócanie cieczy, aby cały nierozłożony chlerek benzoilowy do warstwy wodnej z alkoholu przeprowadzić.

W doświadczeniach, wykonywanych w temperaturze 0° , oraz w tych, które przebiegały w nadzwyczaj krótkich przeciągach czasu, chcieliśmy uniknąć uciążliwego wyjmowania cieczy pipetą, aby uniknąć nieścisłości w oznaczeniu czasu reakcyi. Dlatego sporządzaliśmy mniejsze kulki z chlorkiem benzoilowym i te wprowadzaliśmy do 10 cm^3 danego alkoholu. Miareczkowaliśmy wtedy wprost w naczyniach ze szlifowanymi korkami, w których odbywała się reakcyja.

Szybkość reakcyi mierzyliśmy w dwu temperaturach: 0° i 25° . Z alkoholem metylovym wykonaliśmy również jeden szereg doświadczeń w temperaturze pokojowej, która wynosiła 20° . Dla utrzymania stałej temperatury 25° posługiwaliśmy się zwykłym termostatem według wzoru Ostwalda; robiąc doświadczenia w temperaturze 0° , używaliśmy dużych kryształnic, wypełnionych tłuczonym lodem; kryształnice znów zanurzone były w obszerniejszych miskach, które również lodem wypełniano.

Poniżej zestawiamy w tablicach rezultaty naszych doświadczeń. Pod rubryką a znajduje się wyrażona w cm^3 połowa ilości $\frac{1}{50}$ lub $\frac{1}{20}$ norm. NaOH, potrzebnej do całkowitego nasycenia $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. Miano rozczyńców alkoholowych chlorku benzoilowego spadać musi od $2a$ (w chwili $t = 0$) do a (w chwili $t = \infty$), gdyż po skończonej całkowicie reakcyi pozostaje tylko kwas solny, a równoważna z nim ilość kwasu będzwinowego utworzyła odpowiedni ester. Wielkość a wyraża więc całkowitą ilość kwasu będzwinowego, która wogóle iść może na utworzenie estru. Pod rubryką n znajduje się liczba cm^3 NaOH, która idzie na zneutralizowanie oznaczonej ilości rozczyynu; jest ona oczywiście zawsze mniejsza od $2a$, gdyż część chlorku benzoilowego zdążyła już zamienić się na ester będzwinowy. Rubryka $n - a$ odpowiada więc ilości kwasu będzwinowego, który jeszcze na ester przetworzyć się może; wzór więc (4):

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x} \text{ zamienia się tu na } K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$$

Pod rubryką K znajdujemy stałą szybkości reakcyi, obliczoną według tego właśnie wzoru. W rubryce t jest podany czas w minutach; w rubryce g ilość gramów chlorku benzoilowego, która znajdowała się w miareczkowanej cieczy.

TABLICA I.

Alkohol metylowy

$T = 0^{\circ}$

$\text{CH}_3\text{OH} = 50 \text{ cm}^3 / 10 = 5 \text{ cm}^3$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = 0.5096 / 10 = 0.05096 \text{ g}$

$\text{NaOH} = \frac{1}{50} \cdot n.$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$	K_2
0.05096	11	26.88	18.13	8.75	0.0288	0.0054
"	16	26.19	"	8.06	0.0220	0.0043
"	21	25.64	"	7.54	0.0182	0.0037
"	35	22.97	"	4.84	0.0135	0.0044
"	60	20.75	"	2.62	0.0140 (?)	0.0055
"	90	19.95	"	1.82	0.0111	0.0055

$T = 0^{\circ}$

$\text{CH}_3\text{OH} = 50 / 10 = 5 \text{ cm}^3$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = 0.6529 / 10 = 0.06529 \text{ g}$

$\text{NaOH} = \frac{1}{50} \cdot n.$

0.06529	10	35.55	23.23	12.32	0.0275	0.0038
"	15	34.30	"	11.07	0.0214	0.0032
"	20	33.10	"	9.97	0.0184	0.0029
"	30	31.05	"	7.82	0.0157	0.0029
"	45	28.50	"	5.27	0.0143	0.0034
"	60	27.60	"	4.37	0.0121	0.0032
"	90	24.95	"	1.72	0.0125 (?)	0.0061
"	120	24.40	"	1.17	0.0108	0.0068
"	180	24.00	"	0.77	0.0082	0.0070

$\text{CH}_3\text{OH} - \text{po } 10 \text{ cm}^3$

$T = 0^{\circ}$

$\text{NaOH} = \frac{1}{50} \cdot n$

0.0480	15	19.90	17.61	2.29	0.0591	0.0253 (?)
0.0760	30	35.20	27.04	8.16	0.0173	0.0028
0.0757	60	31.55	26.94	4.61	0.0128	0.0030
0.1921	90	74.90	68.20	6.70	0.0112	0.0015
0.2492 ¹⁾	120	92.25	88.68	3.57	0.0115	0.0023

¹⁾ W 20 cm³ alkoholu; miareczkowano $\frac{1}{10}$ -n ługiem; przeliczono na $\frac{1}{50}$ -n.

TABLICA II.

Alkohol metylowy

$$T = 20^{\circ}.$$

$$\text{CH}_3 \cdot \text{OH} = 50 / 10 = 5 \text{ cm}^3$$

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl} = \frac{0.3449}{10} = 0.03449 \text{ g}$$

$$\text{NaOH} = \frac{1}{50} \cdot n.$$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{n - a}; K_2$	
0.03449	2	16.27	12.27	4.00	0.2434	0.084
"	3	15.44	"	3.17	0.1959	0.078
"	5	14.51	"	2.24	0.1477	0.073
"	10	13.51	"	1.24	0.0995	0.072

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = \frac{0.3014}{10} = 0.03014$$

0.03014	10	11.74	10.73	1.01	0.1026	
"	15	11.30	"	0.57	0.0849	
"	20	11.09	"	0.36	0.0737	
"	30	10.94	"	0.21	0.0569	

TABLICA III.

Alkohol metylowy

$$\text{CH}_3\text{OH} = 50 / 10 = 5 \text{ cm}^3$$

$$T = 25^{\circ}.$$

$$\text{NaOH} = \frac{1}{50} n$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = \frac{0.7846}{10} = 0.07846 \text{ g.}$$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{n - a}; K_2$	
0.07846	2	34.45	27.92	6.53	0.3155	0.0587
"	3	33.80	"	5.88	0.2255	0.043
"	4	32.10	"	4.18	0.2061	0.051
"	5	30.65	"	2.73	0.2018	0.066
"	6	30.35	"	2.43	0.1767	0.062
"	8	29.80	"	1.88	0.1464	0.062
"	10	29.35	"	1.43	0.1290	0.066
"	12.5	29.25	"	1.33	0.1058	0.057
"	15	28.80	"	0.88	0.1001	0.073

Alkohol metylowy

$$T = 25^{\circ}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} = 50 / 10 = 5 \text{ cm}^3$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = \frac{0.5525}{10} = 0.05525 \text{ g}$$

$$\text{NaOH} = \frac{1}{50} \cdot n$$

	g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{n - a}$
1)	0.05525	3	23.75	19.66	4.09	0.2273
	"	6	22.20	"	2.54	0.1315
	"	10	20.80	"	1.14	0.1237
	"	15	20.50	"	0.84	0.0913

$$T = 25^{\circ}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} = 50 / 10 = 5 \text{ cm}^3$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = \frac{0.5257}{10} = 0.05257 \text{ g}$$

$$\text{NaOH} = \frac{1}{50} \cdot n$$

2)	0.05257	3	21.85	18.71	3.14	0.2584
	"	6	20.45	"	1.74	0.1719
	"	10	19.70	"	0.99	0.1276
	"	15	19.35	"	0.64	0.0978

TABLICA IV.

Alkohol etylowy

$$T = 0^{\circ}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{50 \text{ cm}^3}{10} = 5 \text{ cm}^3$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = \frac{0.5387}{10} = 0.053879 \text{ g}$$

$$\text{NaOH} = \frac{1}{50} \cdot n$$

	g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{n - a}$	K_2
	0.05387	15	32.45	19.17	13.28	0.01060	0.00154
	"	30	31.80	"	12.63	0.00604	0.00088
	"	65	29.55	"	10.38	0.00410	0.00068
	"	90	28.10	"	8.93	0.00368	0.00067
	"	120	26.47	"	7.30	0.00349	0.00069
	"	165	24.90	"	5.73	0.00318	0.00074

$$T = 0^{\circ}$$

$$C_2H_5OH = 50 / 10 = 5 \text{ cm}^3$$

$$NaOH = 1 / 50 \cdot n$$

$$C_6H_5COCl = \frac{0.5859}{10} = 0.05859 \text{ g.}$$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{n - a}; K_2$	
0.05859	20.5	35.40	20.85	14.55	0.00762	0.00101
"	40.5	33.80	"	12.95	0.00510	0.00070
"	60	33.45	"	12.60	0.00364	0.00052
"	95	29.75	"	8.90	0.00284 (?)	0.00067
"	135	28.35	"	7.50	0.00329	0.00064
"	170	27.20	"	6.35	0.00304	0.00063
"	185	26.75	"	5.90	0.00296	0.00064

$$T = 0^{\circ}$$

$$C_2H_5OH \text{ po } 10 \text{ cm}^3$$

$$NaOH = \frac{1}{50} \cdot n$$

0.0625	45	32.90	22.24	10.66	0.00709	0.00110
0.0744	60	40.60	26.48	14.12	0.00455	0.00055
0.0832	75	45.60	29.61	15.99	0.00357	0.00038
0.0835	90	43.85	29.65	14.20	0.00355	0.00041
0.1520	160	68.40	54.09	14.30	0.00361	0.00032
0.0939	200	38.25 ⁽¹⁾	33.42	4.88	0.00418 (?)	0.00087
0.2180	240	89.50 ⁽¹⁾	77.58	12.17	0.00335	0.00029

TABLICA V.

Alkohol etylowy

$$T = 25^{\circ}$$

$$C_2H_5OH = \frac{50}{10} = 5 \text{ cm}^3$$

$$NaOH = \frac{1}{50} \cdot n$$

$$C_6H_5COCl = 0.8887 : 10 = 0.08887$$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{n - a}; K_2$	
0.08887	15	40.95	31.62	9.33	0.0353	0.0050
"	30	36.45	"	4.83	0.0273	0.0058

¹⁾ Ostatnie dwa miareczkowania wykonane zostały ługiem $1/10$ -n i dały liczby 7.65, 17.90.

0.08887	45	35.80	31.62	4.18	0.0195	0.0046
"	60	35.45	"	3.83	0.0153	0.0038
"	75	35.30	"	3.68	0.0124	0.0032
"	90	34.90	"	3.28	0.0109	0.00304

TABLICA VI.

Alkohol propylowy

$$T = 0^{\circ}$$

 $C_3H_7OH - \text{po } 10 \text{ cm}^3$

$$NaOH = \frac{1}{50} \cdot n$$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$	K_2
0.0911	30	49.35	32.42	16.93	0.00940	0.00094
0.1133	60	64.70	40.32	24.38	0.00364	0.00027
0.1198	120	66.05	42.63	23.42	0.00219	0.00016
0.1206	180	66.30	42.92	23.38	0.00146	0.00011
0.1265	240	65.60	45.02	20.58	0.00141	0.00011
0.1483	300	73.45	52.77	20.68	0.00133	0.000098
0.1667	360	80.10	59.32	20.78	0.00127	0.000087

$$T = 25^{\circ}$$

 $C_3H_7OH = 50 / 10 = 5 \text{ cm}^3$

$$NaOH = \frac{1}{50} \cdot n$$

 $C_6H_5COCl = 0.6903 : 10 = 0.06903$

0.06903	20	35.05	24.56	10.49	0.0185	0.0027
"	35	31.00	"	6.44	0.0166	0.0032
"	50	29.35	"	4.79	0.0142	0.0034
"	65	27.20	"	2.64	0.0149	0.0052
"	80	26.50	"	1.94	0.0138	0.0059
"	95	25.75	"	1.19	0.0138	0.0084
"	110	25.45	"	0.89	0.0131	0.0098

TABLICA VII
Alkohol izobutyłowy

$$T = 0^{\circ}$$

$C_4H_9 \cdot OH$ — po 10 cm^3 $1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} = 1.031 \text{ cm}^3 \frac{1}{50} \cdot n$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$	K_2
0.0930	31	52.17	33.10	19.07	0.00772	0.000715
0.1010	60	60.00	35.94	24.06	0.00290	0.000230
0.1115	120	65.10	39.68	25.42	0.00161	0.000117
0.1249	180	67.98	44.45	23.53	0.00153	0.000111
0.1366	240	72.61	48.61	24.00	0.00128	0.000088
0.1493	300	77.66	53.14	24.52	0.00112	0.000073
0.1566	390	80.96	55.73	25.23	0.00088	0.000056
0.2075	480	101.00	73.84	27.16	0.00090 (?)	0.000049

Uwaga. Kolumna n — zawiera liczby przeliczone na wodnik $1/50$ normalny.

$$T = 25^{\circ}$$

$C_4H_9 \cdot OH = \frac{50}{10} = 5 \text{ cm}^3$ $1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} = 1.031 \text{ cm}^3 \frac{1}{50} \cdot n$
 $C_6H_5COCl = 0.8800 : 10 = 0.0880 \text{ g}$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$	K_2
0.0880	15	50.26	31.32	18.94	0.01456	0.00139
"	30	44.96	"	13.64	0.01203	0.00138
"	60	39.65	"	8.33	0.00958	0.00147
"	90	36.77	"	5.45	0.00844	0.00169
"	120	35.28	"	3.96	0.00740	0.00186
"	150	34.20	"	2.88	0.00691	0.00202
"	180	33.78	"	2.46	0.00614	0.00208
"	240	33.58	"	2.26	0.00475	0.00171

Uwaga. Kolumna n zawiera liczby, otrzymane po przeliczeniu na $\frac{1}{50}$ normalny wodnik.

TABLICA VIII.

Alkohol izoamyłowy t. w. = 132·0°

$$T = 0^{\circ}$$

 $C_5H_{11}OH$ — po 10 cm³

$$NaOH = \frac{1}{20} - n$$

 C_6H_5COCl — oddzielnymi porcjami.

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$	K_2
0·0978	30	21·65	13·92	7·73	0·00818	0·00192
0·1111	60	23·75	15·81	7·94	0·00498	0·00104
0·1132	120	22·70	16·11	6·59	0·00324	0·00076
0·3096	210	60·05	44·07	16·00	0·00296	0·00019 (?)
0·0815	300	15·95	11·60	4·35	0·00142	0·00048
0·1650	420	29·50	23·49	6·01	0·00141	0·00029
0·1934	505	33·25	27·53	5·72	0·00135	0·00027

$$T = 25^{\circ}$$

 $C_5H_{11}OH = 50 : 10 = 5$ cm³

$$NaOH = \frac{1}{20} - n$$

 $C_6H_5COCl = 0·7685 : 10 = 0·07685$ g

$$NaOH = \frac{1}{20} - n^1$$

g	t	n	a	$n - a$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$	K_2
0·07685	15	16·40	10·94	5·46	0·0201	0·00611
"	30	14·90	"	3·96	0·0147	0·00536
"	60	12·95	"	2·01	0·0123	0·00676
"	90	12·40	"	1·46	0·0097	0·00658
"	120	12·10	"	1·16	0·0081	0·00642
"	150	11·70	"	0·76	0·0077	0·00816 (?)
"	180	29·90	27·34	2·56	0·0057	0·00494
"	240	29·30	"	1·96	0·0048	0·00485

1) W dwóch ostatnich miareczkowaniach.

TABLICA IX.

Alkohol kaprylowy, t. w. = 175·1°

$$T = 25^{\circ}.$$

C₇H₁₅·OH — po 10 cm³ 1 cm³ NaOH = 0·995 cm³ $\frac{1}{20}$ -n¹⁾C₆H₅COCl — oddzielnemi porcjami.

<i>g</i>	<i>t</i>	<i>n</i>	<i>a</i>	<i>n - a</i>	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n - a}$
0·0908	60	25·18	12·92	12·26	0·00037
0·1334	120	35·72	18·99	16·73	0·00046
0·1456	180	37·61	20·72	16·89	0·00049
0·3394	300	81·89	48·31	33·58	0·00052
0·3553	420	79·80	50·57	29·23	0·00056
0·1280	530	27·46	18·22	9·24	0·00055
0·0896	1400	15·53	12·75	2·78	0·00047
0·2758	1580	46·77	39·26	7·51	0·00045

Pierwszą rzeczą, która rzuca się w oczy, gdy się przegląda tablice powyższe, jest to, że współczynnik szybkości, obliczony według wzoru jednodrobinowego, nie jest stały, lecz przeciwnie wyraźnie i systematycznie się zmniejsza. Reakcyja, która z teoretycznego punktu widzenia winna być jednodrobinową, nie jest taką w rzeczywistości. Fakt ten był już kilkakrotnie dostrzeżony podczas tworzenia się estrów i stanowi ciekawy wyjątek z tego względu, że daleko częściej zdarzają się reakcyje, które na pozór winny być wielodrobinowymi, a przez zbadanie okazują się jedno lub najwyżej dwudrobinowymi²⁾.

Już E. Petersen³⁾ badając tworzenie się estru metylowego z różnych kwasów, zauważył, że gdy się ogrzewa (do 100°, a w niektórych doświadczeniach do 66°) rozczyzny kwasów organicznych w alkoholu metylowym, to ilości kwasu, które znikają wtedy dla utworzenia estru, nie odpowiadają teorii i nie pozwalają obliczyć stałej szybkości reakcyi, według wzoru jednodrobinowego. Podajemy poniżej kilka przykładów z tej pracy. Rubryka

¹⁾ Cyfry kolumny *a* podane w centymetrach $\frac{1}{20}$ -n wodnika

²⁾ Van't Hoff. Studien zur chem. Dynamik str. 20, 21, 104. Ostwald. Zeits. f. physik. Chemie II. 127. A. Noyes Ibidem. XVIII, 118.

³⁾ Zeits. f. physik. Chemie XVI, 385.

V zawiera liczbę litrów, w których rozpuszczona jest jedna drobina gramowa kwasu; rubryka t podaje czas; rubryka P — miano roztworu w cm^3 . NaOH przed rozpoczęciem reakcji; $P - x$ — miano po upływie oznaczonego czasu; wreszcie ostatnia — tysiąckrotnie powiększoną stałą reakcji. K maleje systematycznie.

Kwas mrówkowy

$$T = 100^{\circ}$$

V	t	P	$P - x$	$K \cdot 10^3$
10	5	34.4	30.8	22.1
	16		25.75	18.1
	28		21.3	17.1
	36		19.2	16.3
	46		17.0	15.3

$$T = 66^{\circ}$$

10	15	32.45	29.7	5.9
	33		27.15	5.4
	53		25.85	4.3
	70		24.1	4.3

Kwas bursztynowy

$$T = 100^{\circ}$$

V	t	F	$P - x$	$K \cdot 10^3$
5	62	38.1	37.4	0.30
	122		36.75	0.30
	203		36.3	0.24
	256		35.75	0.25
	316		35.5	0.23

Kwas cytrynowy

$$T = 100^{\circ}$$

V	t	P	$P = x$	$K \cdot 10^3$
5	30	26.95	26.3	0.81
	90		25.5	0.62
	133		25.15	0.52
	184		24.7	0.47
	253		23.5	0.52

Kwas szczawiowy

$$T = 100^{\circ}$$

V	t	P	$P - x$	$K \cdot 10^3$
5	10	24·4	18·8	26·2
	19		16·2	21·7
	26		14·6	19·8
	33		13·9	17·1

$$T = 66^{\circ}$$

5	30	24·45	18·8	7·1
	54		17·3	6·4
	84		16·0	5·2

Nad przyczyną takiego zachowania się kwasów organicznych w roztworach metylowych Petersen się nie zastanawiał dokładnie, gdyż głównym celem, który sobie wytknął, było stechiometryczne porównanie badanych kwasów.

Na to samo zjawisko zwrócił ponownie uwagę H. Goldschmidt¹⁾. Badał on tworzenie trójchlorooctanu etylowego w roztworach alkoholowych tego kwasu w temperaturze 25° i również znalazł, że reakcja ta nie odbywa się według wzoru jednodrobinowego. Dla przykładu cytujemy dwie tablice z tej pracy. Znaczenie rubryk jest samo przez się zrozumiałe; czas podany jest w godzinach.

Stężenie kwasu trójchlorooctowego 0·2412 norm.

$a = 12.06 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ na 5 cm^3 roztworu

t	$a - x$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$	$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a - x)}$
47	11·8	0·000685	0·00676
118	11·24	601	626
191	9·24	605	663
291	8·30	557	648
407·5	7·50	506	618
554	6·58	475	622
672	6·07	444	605

¹⁾ Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft XXIX., 2210.

Stężenie kwasu trójchlorooctowego = 0.7614 norm.

$$a = 38.07 \text{ cm}^3.$$

19	34.39	0.00232	0.00739
43.4	30.81	212	713
67.4	27.93	200	704
115.0	23.76	178	688
186.6	20.18	148	624
236.0	18.24	136	605
336.0	15.80	114	552
452.5	14.26	097	485

I tu, jak widzimy, wielkość K nie jest stała, lecz przeciwnie zmniejsza się systematycznie. Nieprawidłowość tę H. Goldschmidt starał się objaśnić autokatalitycznym wpływem kwasu trójchlorooctowego na reakcją tworzenia się estru, przekonał on się bowiem, że jony wodoru wpływają przyspieszająco na estyfikację, ilość zaś tych jonów, gdy kwas jest bardzo rozcieńczony, jest wprost proporcjonalna do koncentracji kwasu. W danym więc przypadku, szybkość reakcji $\frac{dx}{dt}$ jest proporcjonalna: 1^0 — do ilości kwasu trójchlorooctowego, która w danej chwili t znajduje się w układzie, a więc do ilości $a - x$, 2^0 — do ilości jonów, obecnych w układzie, ta zaś — jak widzieliśmy, proporcjonalną jest również do $a - x$; w rezultacie więc otrzymujemy:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a - x)^2,$$

co jest wzorem reakcji dwudrobinowej i przez całkowanie daje

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{a}{(a - x)a} \quad ^1).$$

Ilości obrachowane według tego wzoru, znajdują się również w przytoczonej tabeli Goldschmidta pod rubryką K_2 . Rzeczywiście, zgodność ich między sobą jest lepsza, niż zgodność wielkości K , mimo to jednak zmniejszanie się stałej zwłaszcza w drugim przypadku jest zupełnie widoczne. Wniosek Goldschmidta, że reakcja odbywa się tu według wzoru dwudrobinowego wydaje się więc niedostatecznie uzasadniony, zwłaszcza, gdy

¹⁾ F. G. Dounau okazał (B. d. d. ch. G. 29. 2422), że niema potrzeby przypuszczać autokatalizę, aby w tym wypadku dojść do wzoru bimolekularnego; wystarczy uwzględnić, iż mamy tu do czynienia z elektrolitem.

zważymy, jak małe są błędy doświadczalne w doświadczeniach, które odbywają się powolnie, a polegają na miareczkowaniu.

Aczkolwiek w naszym przypadku przypuszczenie autokatalizy jest bardzo nieprawdopodobne — C_6H_5COCl nie jest bowiem elektrolitem — przerachowaliśmy jednak nasze rezultaty również według wzoru dwudrobinowego:

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)},$$

czyli w naszym przypadku:

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{a - (n - a)}{a(n - a)} = \frac{1}{t} \frac{2a - n}{a(n - a)}.$$

Wyniki rachunku podane są w tablicach pod rubryką K_2 . Jak widzimy, w niektórych przypadkach zgodność rzeczywiście jest lepsza, w innych natomiast stanowczo gorsza, niż zgodność wielkości K . Zresztą, zachowanie się badanych alkoholi podczas estryfikacji nie jest zupełnie identyczne, mianowicie podczas gdy alkohol metylowy, izobutyłowy, izoamylowy dają według wzoru jednodrobinowego liczby zmniejszające się bardzo znacznie, alkohol etylowy i propylowy dają liczby, które z wyjątkiem początkowych dostatecznie są zgodne — (w granicach ścisłości takich doświadczeń), liczby zaś alkoholu kaprylowego nie spadają stopniowo, lecz ulegają nieprzewidywalnym zmianom.

Widzimy więc, że tak samo jak z doświadczeń Goldschmidta — wbrew opinii autora — tak samo i z doświadczeń naszych nie można wnioskować z pewnością, czy mamy tu do czynienia z reakcją dwudrobinową. Tem więcej, że w takim razie K , obliczone według wzoru jednodrobinowego winno być zależne od koncentracji i mniej więcej odwrotnie do niej proporcjonalne: w tablicach zaś naszych nie znajdujemy potwierdzenia tego.

W Tablicy I.

t	g $C_6H_5 \cdot COCl$ w 5 cm. ³ roztworu	K
90	0.05096	0.0111
	0.06529	0.0125
	0.09605	0.0112
60	0.03785	0.0128
	0.06529	0.0121

w Tablicy III.

t	g	K
3	0·07846	0·2255
	0·05257	0·258
6	0·07846	0·177
	0·05257	0·172
10	0·07846	0·129
	0·05257	0·128
15	0·07846	0·100
	0·05257	0·098

Aby objaśnić systematyczne zmniejszanie się wielkości K , nasuwa się przypuszczenie najprostsze, że tworzący się podczas reakcyi kwas solny lub ester będzwinowy działają katalitycznie, a mianowicie hamująco na szybkość reakcyi. Aby się o tem przekonać, wykonaliśmy kilka doświadczeń z alkoholem etylowym, jednym razem dodając HCl — przez wprowadzenie osuszonego chlorowodoru do bezwodnego C_2H_5OH —, innym znów dodając będzwinianu etylowego. Tablica X podaje wyniki nych doświadczeń.

TABLICA X.

Alkohol etylowy

$$T = 0^{\circ}$$

C_2H_5OH — po 10 cm^3 z dodaniem HCl gazowego w ilości równoważnej:

$$b = 37\cdot59 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{-n NaOH.} \quad 1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} = 1\cdot031 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{-n}$$

g	t	n'	a	$n' - (a + b)$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n' - (a + b)}$
0·0865	20	48·77	6·15	5·03	0·00438
0·1030	40	49·90	7·33	4·98	0·00419
0·1093	60	49·90	7·78	4·53	0·00391
0·1120	120	49·28	7·97	3·72	0·00276
0·1272	150	50·11	9·05	3·47	0·00277
0·1475	180	51·96	10·50	3·87	0·00243
0·1706	300	52·48	12·14	2·75	0·00215
0·1638	360	51·19	11·66	1·94	0·00216

Uwaga. Liczby podane dla n' są skorygowane na wodnik $\frac{1}{10}$ normalny.

Alkohol etylowy

$$T = 0^{\circ}$$

$C_2H_5OH = \frac{50}{10} = 10 \text{ cm}^3$ wraz z dodaniem $C_6H_5COOC_2H_5$ do każdej porcyi w ilości około $2\frac{1}{2}$ razy większej od powstającej przy reakcyi.
 C_6H_7COCl — oddzielnemi porcyami $1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} = 0.98 \text{ cm}^3 \frac{1}{50}$ -n

g	t	n	a	$n-a$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{n-a}$	$C_6H_5COOC_2H_5$
0.0527	20'	25.59	18.75	7.84	0.0189	0.13 g
0.0611	40	29.79	21.73	8.06	0.0108	0.15
0.0632	60	31.66	22.49	9.17	0.0065	0.16
0.0710	90	36.51	25.26	11.25	0.0039	0.18
0.0882	120	44.70	31.39	13.31	0.0031	0.22
0.1070	150	48.32	38.08	10.24	0.0031	0.27
0.1617	180	71.83	57.54	14.29	0.0025	0.41

Uwaga. Cyfry kolumny n są przeliczone na wodnik $\frac{1}{50}$ - normalny.

Z tablicy powyższej ukazuje się, że przypuszczenie nasze mimo pozorów prawdopodobieństwa nie jest jednak słuszne: pomimo dodania HCl lub $C_6H_5COOC_2H_5$ wielkość K jest prawie identyczna z tą, którą otrzymaliśmy w tablicy IV i kierunek jej zmiany pozostaje zupełnie ten sam. Gdyby tworzenie się HCl było przyczyną zwalniania się reakcyi, to w doświadczeniu, gdzie od razu dodano tak znaczny nadmiar HCl, w porównaniu do ilości tworzącej się przy reakcyi, — wielkość K winnaby być znacznie mniejsza i stała; tak jednak nie jest.

Estryfikacya bezpośrednia w roztworach alkoholowych — czy ester tworzyć się będzie z kwasu organicznego, czy to z chlorku rodnika kwasowego — nie jest więc zgoła reakcyą tak prostą, jakby to ze wzoru jej wnosić należało. Tworzeniu się estru muszą towarzyszyć reakcyje uboczne, które powodują, że szybkość reakcyi nie odpowiada wzorowi, który na pozór stosować się tu winien.

Jeżeli rozpatrywać będziemy rezultaty nasze pod względem stechiometrycznym, to przekonamy się, że tak, jak to już podczas innych reakcyi wielokrotnie dostrzeżono, w miarę powiększenia się drobin, szybkość reakcyi danych alkoholi zmniejsza się znacznie. Uwzględniając zawsze tylko końcowe wartości K , gdyż te dopiero mniej więcej są stałe, otrzymamy następującą tablicę przybliżonych wartości stałej K :

Wartości K :

	$T = 0^{\circ} C$	$T = 25^{\circ} C$
$CH_3 \cdot OH$	$K = 0.0120$	$K = 0.100$
$C_2H_5 \cdot OH$	0.0030	0.015
$C_3H_7 \cdot OH$	0.0014	0.014
C_4H_9OH (izo)	0.0012	0.006
$C_5H_{10}OH$ (izo)	0.0015	0.006
$C_7H_{15}OH$		0.0005

II Pracownia chemiczna Uniwersytetu Jagiellońskiego
w czerwcu 1899.

