

Über Chloräthylbildung

von

A. Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Bei meinen Untersuchungen über die Veresterung aromatischer Säuren unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff erwies es sich als wünschenswert, die Geschwindigkeit der Bildung von Chloräthyl aus Salzsäure und Alkohol nicht nur, wie dies bereits geschehen war,¹ in wasserarmen weingeistigen Lösungen zu messen, sondern auch in wasserreicheren. Zu diesem Zwecke wurden die im folgenden angeführten Versuche angestellt. Dabei zeigte es sich nun aber, daß die Konstante der Chloräthylbildungsgeschwindigkeit nur in absolutem Alkohol von der HCl-Konzentration unabhängig zu sein scheint, wie dies bei einem monomolekularen Reaktionsverlauf der Fall sein muß, dagegen in wasserreichem Alkohol für größere Salzsäurekonzentrationen viel höhere Werte annimmt als für kleinere.² Dennoch wurde auch hier noch nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen gerechnet, da es sich durchwegs nur um sehr kleinen Umsatz handelt — immer (in der Regel sehr beträchtlich) unter 5%. Daß dies noch zulässig war, zeigt die mit Rücksicht auf die großen möglichen Versuchsfehler — bedingt durch kleinen Umsatz und sehr lange Versuchsdauer — noch leidliche Konstanz der k -Werte in den einzelnen Versuchsreihen.

¹ Annalen der Chemie, 351, 186 (1907).

² Schon bei meinen in sehr wasserarmem Alkohol (von 99.9 Gewichtsprozenten und darüber) angestellten Versuchen ist ein Gang der Konstanten in diesem Sinne vorhanden.

Die Bedeutung der Buchstaben im folgenden ist die gleiche wie bei meinen früheren Untersuchungen. k ist $\frac{1}{t} \log \frac{C}{C-x}$; die berechneten Werte sind nach der später mitzuteilenden Formel gefunden. Als Mittel ist aus den bei der Benzoesäure¹ besprochenen Gründen das arithmetische genommen.

1. Versuche in »absolutem« Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0.6787; \quad C = 32.67; \quad w_0 = 0.030; \quad w_m = 0.038; \\ c_m = 0.6708.$$

t	($C-x$) gef.	($C-x$) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0.4	32.67	32.67	± 0.00	—
102.5	32.50	32.44	+0.06	2.1
214.3	32.23	32.19	+0.04	2.7
382.1	31.71	31.83	-0.12	3.4
382.2	31.77	31.83	-0.06	3.2
550.9	31.35	31.47	-0.12	3.3
Mittel	—	—	—	2.9

$$k \text{ ber.} = 2.9 \cdot 10^{-5}.$$

Nr. 2.

$$c = 0.6286; \quad C = 41.82; \quad w_0 = 0.035; \quad w_m = 0.042; \\ c_m = 0.6214.$$

t	($C-x$) gef.	($C-x$) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0.5	41.82	41.82	± 0.00	—
91.5	41.52	41.56	-0.04	3.5
355.0	40.70	40.84	-0.14	3.3
497.0	40.36	40.46	-0.10	3.1
Mittel	—	—	—	3.3

$$k \text{ ber.} = 2.9 \cdot 10^{-5}.$$

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 561.

Nr. 3.

$$c = 0.3120; \quad C = 20.76; \quad w_0 = 0.035; \quad w_m = 0.039;$$

$$c_m = 0.3079.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0.5	20.74	20.76	-0.02	—
94.0	20.67	20.68	-0.01	2.0
354.5	20.14	20.30	-0.16	3.7
496.5	20.06	20.12	-0.06	3.0
662.0	20.00	19.90	+0.10	2.4
Mittel	—	—	—	2.8

$$k \text{ ber.} = 2.8 \cdot 10^{-5}.$$

Nr. 4.

$$c = 0.3214; \quad C = 21.40; \quad w_0 = 0.020; \quad w_m = 0.026;$$

$$c_m = 0.3155.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
1.0	21.37	21.40	-0.03	—
136.0	21.15	21.21	-0.06	3.7
331.0	20.94	20.95	-0.01	2.9
504.0	20.66	20.71	-0.05	3.1
635.0	20.54	20.53	+0.01	2.8
955.0	20.23	20.11	+0.12	2.6
1074.0	20.17	19.90	+0.27	2.4
Mittel	—	—	—	2.9

$$k \text{ ber.} = 2.8 \cdot 10^{-5}.$$

Nr. 5.

$$c = 0.1707; \quad C = 8.22; \quad w_0 = 0.030; \quad w_m = 0.032;$$

$$c_m = 0.1684.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0.4	8.23	8.22	+0.01	—
69.0	8.18	8.19	-0.01	3.0
166.0	8.12	8.15	-0.03	3.2
332.3	8.07	8.08	-0.01	2.4

t	($C-x$) gef.	($C-x$) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
576·0	7·96	7·97	-0·01	2·4
792·8	7·90	7·88	+0·02	2·2
1416·0	7·76	7·63	+0·13	1·8
Mittel	—	—	—	2·5

$$k \text{ ber.} = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-5}.$$

Nr. 6.

$$c = 0 \cdot 1604; \quad C = 9 \cdot 34; \quad w_0 = 0 \cdot 028; \quad w_m = 0 \cdot 030; \\ c_m = 0 \cdot 1583.$$

t	($C-x$) gef.	($C-x$) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ ¹
0·2	9·36	9·34	+0·02	—	—
136·1	9·29	9·27	+0·02	1·6	2·4
280·8	9·22	9·20	+0·02	2·0	2·6
449·6	9·16	9·12	+0·04	1·9	2·1
598·6	9·10	9·05	+0·05	1·9	2·1
809·0	9·00	8·95	+0·05	2·0	2·1
1080·0	8·80	8·82	-0·02	2·4	2·5
Mittel	—	—	—	2·0	2·3

$$k \text{ ber.} = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-5}.$$

Ordnet man obige Versuche nach steigenden Werten von c_m , so erhält man:

c_m	0·1583	0·1684	0·3084 ²	0·3120	0·3155	0·6214	0·6607 ²	0·6708
$k \cdot 10^5$	2·0	2·5	2·6	2·8	2·9	3·3	2·7	2·9
$w_m 10^3$	30	32	40	39	26	35	50	38

Trotz der durch die Versuchsfehler bedingten starken Schwankungen der k scheint doch bereits ein Gang in dem Sinne vorhanden zu sein, daß die k mit wachsendem c zunehmen. Im Mittel würde sich aus obigen Versuchen $k = 2 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$ ergeben oder für natürliche Logarithmen $6 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ für einen mittleren Wassergehalt von 0·036 Molen im Liter, während ich früher³

¹ Von $t = 0 \cdot 2(C-x) = 9 \cdot 36$ gerechnet.

² Versuch Nr. 2 und Nr. 1 der Tabelle I aus meiner Untersuchung über die Veresterung der Mononitrobenzoesäuren. (Annalen der Chemie, 351, 188 [1907]. Bei Nr. 1 sind die beiden ersten, stark abweichenden Bestimmungen nicht in die Berechnung des Mittels einbezogen.

³ L. c.

die Konstante der Chloräthylbildung (für natürliche Logarithmen) zu rund $6 \cdot 10^{-5}$ für $w = 0 \cdot 04$ angegeben hatte.

2. Versuche in wasserreichem Alkohol.

Tabelle II.

$$w_0 = 0 \cdot 304 \text{ bis } 0 \cdot 330.$$

Nr. 1.

$$c = 0 \cdot 6277; \quad C = 41 \cdot 77; \quad w_0 = 0 \cdot 330; \quad w_m = 0 \cdot 336; \\ c_m = 0 \cdot 6217.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$ ¹
0·5	41·65	—	—	—
95·0	41·45	41·48	-0·03	2·2
354·5	41·03	41·01	+0·02	1·8
497·1	40·63	40·74	-0·11	2·2
667·0	40·34	40·44	-0·10	2·1
745·0	40·15	40·31	-0·16	2·1
Mittel	—	—	—	2·1

$$k \text{ ber.} = 1 \cdot 9 \cdot 10^{-5}.$$

Nr. 2.

$$c = 0 \cdot 6383; \quad C = 42 \cdot 50; \quad w_0 = 0 \cdot 325; \quad w_m = 0 \cdot 334; \\ c_m = 0 \cdot 6290.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
1·0	42·52	42·50	+0·02	—
320·0	41·90	41·90	±0·00	1·9
504·0	41·72	41·57	+0·15	1·6
635·0	41·38	41·31	+0·07	1·8
884·0	40·70	40·86	-0·16	2·1
955·0	40·60	40·74	-0·14	2·1
Mittel	—	—	—	1·9

$$k \text{ ber.} = 1 \cdot 9 \cdot 10^{-5}.$$

¹ Gerechnet von $t = 0 \cdot 5$; $C-x = 41 \cdot 65$.

Nr. 3.

$$c = 0.3210; \quad C = 21.38; \quad w_0 = 0.325; \quad w_m = 0.328;$$

$$c_m = 0.3180.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
1.0	21.39	21.38	+0.01	—
335.0	21.10	21.22	-0.12	1.7
504.0	21.05	21.14	-0.09	1.3
955.0	20.83	20.94	-0.11	1.2
Mittel	—	—	—	1.4

$$k \text{ ber.} = 0.95 \cdot 10^{-5}.$$

Nr. 4.

$$c = 0.3140; \quad C = 20.89; \quad w_0 = 0.330; \quad w_m = 0.332;$$

$$c_m = 0.3120.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0.5	20.87	20.89	-0.02	—
280.6	20.79	20.77	+0.02	0.8
497.0	20.66	20.67	-0.01	0.95
667.0	20.49	20.59	-0.10	1.25
745.0	20.52	20.56	-0.04	1.0
Mittel	—	—	—	1.0

$$k \text{ ber.} = 0.92 \cdot 10^{-5}.$$

Nr. 5.

$$c = 0.1585; \quad C = 7.63; \quad w_0 = 0.304; \quad w_m = 0.305;$$

$$c_m = 0.1577.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0.5	7.64	7.63	+0.01	—
184.6	7.61	7.61	± 0.00	0.6
379.2	7.57	7.59	-0.02	0.9
542.2	7.58	7.57	+0.01	0.5
712.0	7.56	7.56	± 0.00	0.6
862.5	7.54	7.54	± 0.00	0.6
1171.0	7.45	7.50	-0.05	0.9
Mittel	—	—	—	0.68

$$k = \text{ber.} 0.60 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle III.
 $w_0 = 0.600$ bis 0.640 .

Nr. 1.

$c = 0.6277$; $C = 41.77$; $w_0 = 0.640$; $w_m = 0.644$;
 $c_m = 0.6237$.

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$ ¹
0.5	41.65	—	—	—
16.0	41.67	—	—	—
260.8	41.37	41.45	-0.08	1.2
497.0	41.00	41.20	-0.20	1.4
667.0	40.97	41.04	-0.07	1.1
776.0	40.94	40.94	± 0.00	1.0
Mittel	—	—	—	1.2

k ber. = $1.0 \cdot 10^{-5}$.

Nr. 2.

$c = 0.3038$; $C = 20.23$; $w_0 = 0.602$; $w_m = 0.604$;
 $c_m = 0.3016$.

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
1.0	20.24	20.23	+0.01	—
50.4	20.12	20.15	-0.03	0.48
955.0	20.06	20.07	-0.01	0.39
Mittel	—	—	—	0.43

k ber. = $0.36 \cdot 10^{-5}$.

Nr. 3.

$c = 0.3488$; $C = 16.80$; $w_0 = 0.600$; $w_m = 0.601$;
 $c_m = 0.3478$.

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0.2	16.82	16.80	+0.02	—
192.7	16.82	16.77	+0.05	—
340.9	16.78	16.73	+0.05	0.2
506.6	16.76	16.71	+0.05	0.2
671.8	16.71	16.68	+0.03	0.3
796.7	16.64	16.67	-0.03	0.5
796.9	16.71	16.67	+0.04	0.3
1150.0	16.54	16.60	-0.06	0.6
Mittel	—	—	—	0.35

k ber. = $0.46 \cdot 10^{-5}$.

¹ Gerechnet von $t = 16$; $C-x = 41.67$.

Tabelle IV.

$$c_0 = 1 \cdot 228.$$

Nr. 1.

$$c = 0 \cdot 6573; \quad C = 31 \cdot 63; \quad w_m = 1 \cdot 230; \quad c_m = 0 \cdot 6552.$$

t	(C-x) gef.	(C-x) ber.	Differenz	$k \cdot 10^5$
0·6	31·58	31·63	-0·05	—
139·3	31·62	31·58	+0·04	—
306·8	31·53	31·53	$\pm 0 \cdot 00$	0·5
497·9	31·51	31·47	+0·04	0·3
663·7	31·43	31·42	+0·01	0·4
814·3	31·36	31·36	$\pm 0 \cdot 00$	0·5
814·5	31·43	31·36	+0·07	0·3
Mittel	—	—	—	0·4

$$k \text{ ber.} = 0 \cdot 45 \cdot 10^{-5}.$$

Aus obigen Versuchen erkennt man deutlich, daß in wasserreicherem Alkohol die k -Werte bei größeren HCl-Konzentrationen viel größer sind als bei kleineren:

$$w_m = 0 \cdot 305 \text{ bis } 0 \cdot 336$$

c_m	0·1577	0·3120	0·3180	0·6217	0·6290
$10^5 \cdot k$	0·6 _g	1·0	1·4	2·1	1·9

$$w_m = 0 \cdot 601 \text{ bis } 0 \cdot 644$$

c_m	0·3016	0·3478	0·6237
$10^5 \cdot k$	0·4	0·3	1·2

3. Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Chloräthylbildungsgeschwindigkeit, berechnet für monomolekulare Reaktionen und natürliche¹

¹ Die Konstanten wurden für natürliche Logarithmen gerechnet, weil dies für die Berechnung der wegen der Chloräthylbildung anzubringenden Korrektur bequemer ist; diese Korrektur ist, wie bereits früher ausgeführt (l. c), $k \cdot C \cdot t \text{ cm}^3$.

Logarithmen, lassen sich durch folgende Formel als Funktionen von Wassergehalt und HCl-Konzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 14780 + \left(20300 - \frac{22020}{c} + \frac{6575}{c^2} \right) w + \left(-259400 + \frac{247300}{c} - \frac{28330}{c^2} \right) w^2.$$

Die Formel gilt von Wassergehalten von $w = 0.02$ ab, und zwar für $c = 0.66$ bis $w = 1.3$, für $c = 0.3$ bis $w = 0.6$, für $c = 0.16$ bis $w = 0.3$. Bei noch größeren Wasserkonzentrationen kann für $c < 0.66$ bei der Messung der Veresterung organischer Säuren unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure die Chloräthylbildung vernachlässigt werden.

Für absoluten Alkohol würde sich die Konstante der Chloräthylbildung zu $6.8 \cdot 10^{-5}$ berechnen.

Die nach obiger Formel ermittelten k und $a-x$ sind bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angeführt. Man erkennt daraus, daß die Formel die Versuche im allgemeinen mit genügender Genauigkeit darstellt.

Nachstehend gebe ich noch die Rückrechnung der drei bei meinen Untersuchungen über die Mononitrobenzoesäure² angeführten Versuchsreihen über Chloräthylbildung:

Versuche Tabelle I, Nr. 1.

(C-x) gef. . .	33.70	33.60	33.60	33.42	33.30	33.25	32.90	32.76	32.17	31.95
(C-x) ber. . .	33.59	33.54	33.48	33.32	33.22	33.12	32.89	32.80	32.33	32.12
Differenz . . .	+0.11	+0.06	+0.12	+0.10	+0.08	+0.13	+0.01	-0.04	-0.16	-0.17

¹ L. c.

	Versuche Tabelle I, Nr. 2.			Versuche Tabelle I, Nr. 3.		
(C—x) gef. .	15·00	14·96	14·83	15·20	15·23	15·20
(C—x) ber. .	14·94	14·92	14·82	15·20	15·20	15·18
Differenz...	+0·06	+0·04	+0·01	±0·00	+0·03	+0·02

Die Übereinstimmung kann auch hier noch als eine hinreichende bezeichnet werden.

Aus der folgenden Zusammenstellung erkennt man, daß die Konstanten der Chloräthylbildung mit steigender H_2O -Konzentration — für $c = 0·655$ allerdings erst von $w = 0·6$ ab — rascher sinken¹ als die der Benzoesäure und mit Rücksicht auf das diesbezügliche analoge Verhalten der bisher untersuchten Säuren im allgemeinen auch rascher als die Konstanten der letzteren.

	Benzoesäure <i>c</i>			Salzsäure		
<i>w</i>	0·1585	0·3125	0·6552	0·1585	0·3125	0·6552
0·04	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000
0·304	0·368	0·453	0·589	0·286	0·375	0·737
0·600	—	0·249	0·369	—	0·141	0·429
1·230	—	—	0·180	—	—	0·155

Es kommt also unter sonst gleichen Umständen die Chloräthylbildung bei wasserreicheren weingeistigen Lösungen weniger in Betracht als bei wasserärmeren.

¹ Daß Wasser auf die Chloräthylbildung einen verzögernden Einfluß ausübt, hat bereits Cain (Z. ph. Ch., XII, 751 [1893]) für höhere Temperaturen (80°) konstatiert, ebenso daß Vermehrung des Alkohols, also Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration, die Reaktionsgeschwindigkeit bei 80° herabdrückt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Konstante der Chloräthylbildung aus Alkohol und Salzsäure nur in absolutem Alkohol unabhängig von der HCl-Konzentration zu sein scheint, wie dies nach einem monomolekularen Reaktionsverlauf der Fall sein muß, dagegen in wasserreicherem Alkohol für größere HCl-Konzentrationen beträchtlich höhere Werte annimmt als für kleinere und daß ein solcher Gang der Konstanten bereits in Alkohol von 99·90 Gewichtsprozenten vorhanden ist.

Es wird eine Interpolationsformel aufgestellt, welche die Abhängigkeit der Konstanten der Chloräthylbildung vom Wassergehalt des Alkohols und der HCl-Konzentration darstellt.

Es wird der Einfluß des Wasserzusatzes auf die Chloräthylbildung mit dem auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure verglichen.
