

O chlorowęglanie etylowym.

Napisał

Bronisław Pawlewski.

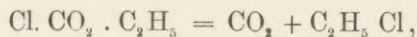
Z 1-ną ryciną w tekście.

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu d. 2 maja 1892 r.; ref. czł. Radziszewski).



Chlorowęglanie etylowy, $\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$, odkryty w 1833 r. przez J. Dumasa, został przez niego opisany w następnym roku ¹⁾. Według Dumasa, jest to płyn wrzący w 94°C pod ciśnieniem barometrycznym $= 773 \text{ mm.}$; płyn posiadający w 15°C ciężar właściwy $= 1,133$. Dumas oznaczył gęstość pary tego ciała w 133° swym znanym sposobem i otrzymał liczbę $= 5,82$, zamiast teoretycznej $= \frac{\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5}{28 \cdot 87} = \frac{108 \cdot 5}{28 \cdot 87} = 3,76$.

Znacznie później, Wilm i Wischin ²⁾, używając tego ciała do swych badań syntetycznych zaznaczyli, że ciało to rozkłada się łatwo na chlorek etylowy i bezwodnik węglowy, według wzoru:



w skutek czego przeprowadzając syntezy dochodzili do ujemnych rezultatów; o czym mówią dosłownie: „Bei allen diesen Versuchen zerfällt das

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. 1834. Tom X, str. 282.

²⁾ Ann. Chem. Phar. 147, 150.

Molecul des Phosgenaethers, wenn die Temperatur gegen 150°C erreicht hat, in Chloraethyl und Kohlensäure, ohne dass die Substanzen, welche damit zusammengebracht waren, afficirt werden“.

Prawdopodobnie, to ich zdanie było przyczyną błędów, powtarzanych następnie w najlepszych podręcznikach chemii organicznej. I tak: Ernst v. Meyer ¹⁾ podaje: „Das chlorkohlensaure Aethyl zerfällt beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr auf 150° glatt in Chloraethyl und Kohlensäure“. Podobnie zdanie znajdujemy i w innych podręcznikach.

Już w mej pracy: „Ueber Einfluss des Druckes auf Dissociation“ ²⁾ zaznaczyłem, że zapatrywania Dumasa, Wilma i Wischina na chlorowęglan etylowy są błędne, i to było powodem dokładniejszego zajęcia się tem ciałem.

Według wskazówek Wilma i Wischina, kupny chlorowęglan etylowy suszyłem stopionym chlorkiem wapniowym, następnie zadawałem gęłą suchą dla zabrania kwasu solnego, którymby to ciało mogło być zanieczyszczone i potem dwukrotnie go przekropliłem. Tak otrzymane ciało, zebrane w granicach $0,6^{\circ}$, okazało następujące własności:

Chlorowęglan etylowy w moim aparacie okazał stały punkt wrzenia pod $B_{10-6}^{\circ} = 748,0$ mm. i w $92,7^{\circ}\text{C}$. Ponieważ jednak użyty tu przeze mnie termometr okazywał punkt wrzenia wody = $100,1^{\circ}$ pod $B_0 = 760$ mm., przeto poprawiony punkt wrzenia chlorowęgla etylowego pod $B_0 = 760$ mm. wynosi $93,1^{\circ}\text{C}$.

Czystość otrzymanego preparatu sprawdziłem przez oznaczenie gęstości pary tego ciała w 100° i zawartości w nim chloru.

Gęstość pary, dla sprawdzenia czystości preparatu, oznaczałem w temperaturze wrzenia wody sposobem V. Meyera i obliczałem logarytmami według jego wzoru :

$$D = \frac{G(1 + 0,003665 \cdot t) \cdot 587780}{(B_0 - w) \cdot V},$$

w którym D oznacza szukaną gęstość pary, G wagę użytego ciała, t temperaturę, przy której odczytywano objętość powietrza, wypartego przez pary ciała badanego, B_0 stan barometru sprowadzony do zera, przy którym odczytywano objętość powietrza, w prężność pary wodnej

¹⁾ Ausführliches Lehr- und Handbuch der organischen Chemie. Braunschweig 1880. I. Bd. 179.

²⁾ Berichte. 23, 3752.

w temperaturze t , V zaś odczytaną objętość gazu w temperaturze t .
W dwu doświadczeniach, przy ilościach:

$$G=0,1137 \text{ gr.}, B_0 = 733,3 \text{ mm.}, t=14,4^\circ, V=25,8^{\text{cc}}$$

$$G=0,1707 \text{ gr.}, B_0 = 737,7 \text{ mm.}, t=14,5^\circ, V=38,63^{\text{cc}}$$

otrzymano $D = 3,77$ i $D = 3,77$ zamiast teoretycznej ilości $D = 3,76$.

Oznaczenie chloru wykonano sposobem Carriusa, przyczem 0,2832 gr. chlorowęgla etylowego dało = 0,3751 gr. AgCl , co odpowiada = 0,09273 gr. Cl , albo = 32,49% chloru, gdy teoretycznie chlorowęgiel etylowy zawiera = 32,71% Cl . Na zasadzie tych danych uważałem otrzymane ciało za czyste i badałem je dalej w następujący sposób:

Ciężary właściwe oznaczałem dilatometrycznie, za pomocą aparatu, który wyobraża obok podany rysunek (Fig. 1). Naczynie A , obejmujące blisko 20 cm. sz. płynu, połączone jest z dwiema rurkami B i R , włoskowatymi, mającymi nie więcej nad 1 mm. wewnętrznej średnicy. Obie rurki mają szczelnie przyszlifowane kraniki D i D' ; na rurce B nad kranikiem znajduje się mały lejek C , używany do napełniania dilatometru. Przy prowadzeniu robót w temperaturach niższych od temperatury pokojowej, do lejka tego wstawia się jeszcze mały korek zwykły z włoskowatą rurką szklaną, aby tym sposobem zapobiedz ulatnianiu się rozszerzonego płynu w czasie doświadczenia. Pracując w temperaturze niższej od pokojowej, kranik D powinno się otwierać, w temperaturach wyższych musi być zamknięty wraz z kranikiem D .

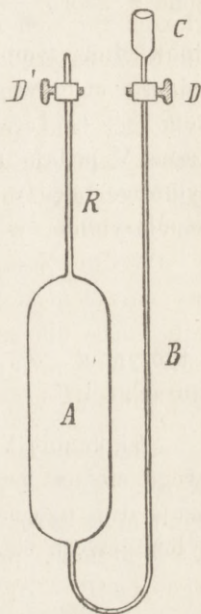


Fig. 1.

Tym sposobem otrzymałem następujące rezultaty:

| I | II | III | IV | V |
|-----|---------|---------|----------|----------|
| 0° | 1,16003 | 1,16001 | — | — |
| 10° | 1,14845 | 1,14815 | 0,001008 | 0,001032 |
| 20° | 1,13732 | 1,13535 | 0,000988 | 0,001140 |
| 30° | 1,12376 | 1,11900 | 0,001237 | 0,001505 |
| 40° | 1,11288 | 1,10437 | 0,001007 | 0,001379 |
| 50° | 1,09985 | 1,08684 | 0,001243 | 0,001724 |
| 60° | 1,08706 | 1,06895 | 0,001250 | 0,001827 |
| 70° | 1,07427 | 1,05051 | 0,001282 | 0,001962 |
| 80° | 1,06339 | 1,03351 | 0,001102 | 0,001859 |
| 90° | 1,04878 | 1,01258 | 0,001566 | 0,002476 |

W tej tablicy kolumna I podaje temperatury, w których wykonano oznaczenie, kolumna II zwykłe ciężary właściwe, obliczone z wzoru $\frac{m}{w}$, w którym m oznacza wagę ciała, a w wagę tej samej objętości wody, kolumna III podaje poprawione ciężary właściwe, obliczone z wzoru $\frac{m}{w} D_t$, w którym znów D_t oznacza gęstość wody przy odpowiedniej temperaturze t , kolumna IV podaje współczynniki rozszerzalności chlorowęglału etylowego między temperaturami t i t' , przy czym $t' > t$. Liczby w kolumnie IV są obliczone z kolumny II. Kolumna V podaje również współczynniki rozszerzalności chlorowęglału etylowego między temperaturami t i t' , lecz obliczone z kolumny III. Współczynnik zaś rozszerzalności obliczono według wzoru

$$\alpha = \frac{d_t - d_{t'}}{d_{t'} t' - d_t t},$$

w którym d , $d_{t'}$ oznaczają odpowiednie ciężary właściwe przy temperaturach t i t' .

Z kolumny V można widzieć, że rozszerzalność chlorowęglału etylowego nie jest normalną. Krzywa, wyrażająca tę rozszerzalność, wykazuje dwa ugięcia około 40° i około 80° . Prócz powyższych, oznaczyłem jeszcze ciężary właściwe tego ciała

$$\text{dla } d_{15}^{1.5} = 1,14396$$

$$d_{15}^4 = 1,14419$$

$$d_{20}^4 = 1,13519.$$

Zatem w 15°C posiada chlorowęglału etylowy ciężar właściwy $= 1,14396$, a nie $1,133$, jak to oznaczył Dumas. Nawet w 20°C ciężar właściwy tego ciała jest większym od liczby $1,133$, która znów powtarza się we wszystkich podręcznikach chemii.

Dla porównania zestawiam tu zwykłe ciężary właściwe, obliczone z wzoru $\frac{m}{w}$ otrzymane przeze mnie za pomocą tegoż samego dilatometru dla chlorowęglału metylowego i dla węglanu etylowego:

| t° | $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ | $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot (\text{OCH}_3)$ |
|-------------|--------------------------------------|---|--|
| 0 | 0,99872 | 1,16003 | 1,21437 |
| 10 | 0,98722 | 1,14845 | 1,21323 |
| 20 | 0,98103 | 1,13732 | 1,20502 |
| 30 | 0,97117 | 1,12376 | 1,19015 |
| 40 | 0,96231 | 1,11288 | 1,17894 |
| 50 | 0,95463 | 1,09985 | 1,16627 |
| 60 | 0,94670 | 1,08706 | 1,15731 |
| 70 | 0,94067 | 1,07427 | 1,14448 |
| 80 | 0,93549 | 1,06339 | — |
| 90 | 0,92876 | 1,04878 | — |
| 100 | 0,92421 | — | — |

Z tego zestawienia okazuje się, że podstawienie przez $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5$ odpowiedniego H i OH w kwasie węglowym mniej wpływa na zmianę ciężaru właściwego, niż analogiczne ich podstawienie przez $\text{Cl} + \text{CH}_3$, co jest zresztą faktem łatwym do wytłómaczenia.

Nadmienić też muszę, że nie mogłem oznaczyć ciężaru właściwego, ani chlorowęgla metylowego, ani chlorowęgla etylowego w ich punkcie wrzenia, gdyż zawsze część płynu zostaje z dilatometru wyrzuconą. Prawdopodobnie pochodzi to zjawisko od niewielkich zawartości powietrza w płynach, gdyż o dysocjacji w ich punkcie wrzenia mowy być nie może.

Łamliwość drobinową tego ciała oznaczyłem w 20°C za pomocą nowo zbudowanego refraktometru C. Pulfricha, który posiada krajowa stacya doświadczalna dla przemysłu naftowego Szkoły politechnicznej. Współczynnik załamania światła w 20° dla światła sodowego, znaleziono

$$n_D^{20} = 1,397376.$$

Z poprzedniego zaś $d_{20}^4 = 1,13519$.

Z czego znajdujemy łamliwość drobinową $R_M = M \frac{n-1}{d} = 108,5 \times$

$$\frac{1,397376 - 1}{1,13918} = 37,98.$$

Teoretycznie zaś za pomocą liczby M. Le Blanca ¹⁾ $\text{Cl} = 10,63$ drobinowa łamliwość oblicza się:

¹⁾ Zeitschrift für physikal. Chemie. 4, 554.

$$C_3 = 4,86 \times 3 \dots\dots 14,58$$

$$H_5 = 1,29 \times 5 \dots\dots 6,45$$

$$O'' = 3,29 \times 1 \dots\dots 3,29$$

$$O' = 2,71 \times 1 \dots\dots 2,71$$

$$Cl = 10,63 \times 1 \dots\dots 10,63$$

$$R_M = 37,66.$$

Różnica między znaną i teoretyczną ilością = 0,32 jest dość znaczną; pochodzi to zapewne od niezbyt dokładnego oznaczenia wartości n_D^{20} , które jest utrudnione przez lotność tego ciała i przez to, że bardzo gryzie w oczy obserwatora.

Stałość chlorowęgla etylowego przy podniesieniu temperatury badałem za pomocą oznaczania gęstości jego pary w różnych temperaturach sposobem Victora Meyera, przyczem, zatrzymując oznaczenia poprzednio podane, otrzymałem następujące rezultaty, które zestawiam w tablicy:

| Nr. | T_0 | G | B_0 | t_0 | V_{cc} | D |
|-----|-------|--------|-------|-------|----------|------|
| 1 | 130° | 0,1486 | 732,5 | 15,4 | 34,23 | 3,75 |
| 2 | 152° | 0,0823 | 738,5 | 17,0 | 18, 7 | 3,79 |
| 3 | " | 0,1494 | 739,6 | 16,6 | 33, 8 | 3,79 |
| 4 | " | 0,1577 | 739,6 | 15,4 | 35, 6 | 3,78 |
| 5 | 183° | 0,1237 | 746,3 | 16,0 | 27, 4 | 3,82 |
| 6 | " | 0,0686 | 746,6 | 15,7 | 16, 2 | 3,73 |
| 7 | " | 0,0807 | 746,5 | 14,6 | 18, 4 | 3,70 |
| 8 | " | 0,1086 | 731,5 | 16,4 | 25,43 | 3,71 |
| 9 | " | 0,0935 | 742,2 | 17,6 | 21,43 | 3,75 |
| 10 | 198° | 0,1077 | 733,5 | 17,2 | 25,23 | 3,71 |
| 11 | " | 0,1248 | 733,4 | 17,2 | 28,83 | 3,77 |
| 12 | " | 0,1206 | 733,0 | 13,9 | 27,63 | 3,74 |
| 13 | 240° | 0,1007 | 734,6 | 16,2 | 23,23 | 3,74 |
| 14 | 250° | 0,0811 | 734,0 | 17,2 | 19,43 | 3,62 |
| 15 | " | 0,1605 | 739,4 | 18,4 | 38,33 | 3,63 |
| 16 | " | 0,1120 | 727,7 | 18,7 | 26,83 | 3,68 |
| 17 | " | 0,1001 | 733,0 | 17,5 | 24,23 | 3,60 |
| 18 | 277° | 0,1275 | 734,7 | 16,8 | 31,03 | 3,56 |

Zważywszy, że teoretyczna gęstość pary chlorowęgla etylowego wynosi = 3,76 okazuje powyższa tablica, że ciało to do 250° posiada normalną gęstość pary, t. j. nie ulega dysocjacji, a dopiero poczynając od 250°, zaczyna się rozkładać i wykazuje gęstość pary mniejszą od

normalnej. Gęstość pary całkowitej dysocjacji = $\frac{3,76}{2} = 1,88$, tymczasem w 250° otrzymałem średnio liczbę = 3,63 (doświadczenia 14—17) a w 277° liczbę $D = 3,56$, które okazują, że tu o całkowitej dysocjacji mowy być nie może, że dysocjacja zachodzi dopiero w 250° i to zaledwie nieznacznie. Nie zdaje mi się, aby w danym przypadku stopień rozkładu miał być głównie funkcją czasu, gdyż i przy dalszem ogrzewaniu pary chlorowęgla etylowego już się więcej nie wydziela powietrza, jak tylko tyle, ile go utworzone pary z aparatu wypędzają.

Te rezultaty zgadzają się z poprzednio przeze mnie dla tego ciała otrzymanymi i podanymi w pracy o wpływie ciśnienia na dysocjację¹⁾. Dla pierwszego zgazowania chlorowęgla etylowego potrzeba było chlorowęgla ogrzewać do $250\text{—}290^\circ$ w rurkach zamkniętych, i wtedy obserwowano temperatury krytyczne; dopiero każde następne ogrzewanie było niższem.

Na czem zatem polega to stanowcze zdanie „że chlorowęglan etylowy w rurkach zamkniętych w 150° rozkłada się całkowicie na CO^2 i $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ “ — na razie objaśnić nie mogę.

¹⁾ Berichte 23, 3752.

