

B 99860

Adatok a reactiosebesség és
chemiai szerkezet közötti
összefüggéshez a cyan-
hydrinek képződése
alapján.

Bölcsészetdoktori értekezés.

Írta:

Kocsis J. Endre



II 99860

Adatok a reactionsebesség és
chemiai szerkezet közötti
összefüggéshez a cyan-
hydrinek képződése
alapján.

Bölcsészetdoktori értekezés.

Írta:

Kocsis J. Endre



SZTE Klebelsberg Könyvtár
Egyetemi Gyűjtemény
2.

HELYBEN
OLVASHATÓ



B 99860

SZTE Egyetemi Könyvtár



J000938972

BEVEZETÉS.

A reactionsebesség és a kémiai szerkezet közötti összefüggés tanulmányozására az olyan reakciók alkalmasak, amelyek sémán a reactionegyenlet szerint mennek végbe s amelyek a hasonló felépítésű vegyületeknél azonos mechanizmust mutatnak. *Hörcher*¹ vizsgálatai szerint a cyanhydrogen additioja az aldehidekkel és a ketonokkal - a cyanhydrinek képződése - sémán a stöchiometriai egyenletnek megfelelően másodrend szerint lefolyó reakció, melynek mechanizmusa mindkét esetben azonos. Így kíváncsún látszott, hogy meghatározzam a reactionsebességi állandó értékét mennél többféle cyanhydrin képződése esetén, hogy ez által adatokat szolgáltatssak a reactionsebesség és a kémiai szerkezet közötti, egyelőre még csak kvalitatív természetű, összefüggéshez.

Kísérleteket végeztem formaldehyddel, chloralhydráttal, propylaldehyddel, acetaldehyddel, acroleinnel, butylaldehyddel, isobutylaldehyddel, chrotonaldehyddel, acetonnal, monochlor-, sym.- és asym.-dichlor és monobrom-acetonnal.

KISÉRLETI ELJÁRÁSMÓD.

a.) *A reactionhoz használt anyagok s azoknak kvantitatív meghatározása.*

A kísérletekhez használt anyagok *T. Schuchardt-féle* purissimum preparátumok voltak, amelyeket minden esetben megfelelő módon tisztaságra megvizsgáltam. Az anyagok legnagyobb része tartalmazta a megfelelő savat, amit a kísérletek kiszámításánál figyelembe vettem. Azoknál az anyagoknál, melyek savat nem tartalmaztak,

¹., Hörcher Ö: Bölcsészeti doktori ért. (1911)

minden esetben *T. Schuchardt*-féle tiszta ecetsavval savanyítottam meg a reactioselegyet.

A cyanhydrogent sárgavérugsóból hígított kénsavval mindig frissen állítottam elő, mert a cyanhydrogen állás közben különböző anyagokra bomlik, melyek *Hörcher* vizsgálatai szerint erősen befolyásolják a cyanhydrin képződés sebességét.

A reactioba vitt anyagok kezdeti concentratioját a következő módon határoztam meg. A cyanhydrogen concentratioját *Volhard*² eljárása szerint ezüstnitráttal, melynek fölöslegét káliumrhodanáttal, ferrisó, mint indicator jelenlétében visszamértem.

A formaldehyd, propylaldehyd, butylaldehyd és az aceton concentratioját, *O. Blank* és *H. Finkenbeiner*³ eljárása szerint lúgos közegben hydrogenperoxyddal a megfelelő savvá oxydáltam, a lúg fölöslegét acidimetrikusan visszamértem. E meghatározási módnál a reactio teljessé tétele céljából a szerzők által előirt időt erősen meg kellett nyújtanom; egyébként teljesen a leírás szerint dolgoztam.

A chloralhydrátból lúg hozzáadásával chloroformot szabadítottam fel, majd a fölösleges lúgot acidimetrikusan visszamértem.⁴

A reactioba vitt többi anyagokat a következő módon határoztam meg. Az aldehideknek és a ketonoknak közös tulajdonságuk, hogy alkalihydrosulfittal vízben, alkoholban oldhatatlan additiosterméket képeznek, amely tömény oldat esetén, mint finom eloszlású csapadék válik ki. E reactiot figyelembe véve az oldat lemért mennyiségét fölös mennyiségű alkalihydrosulfittal elegyítettem. A megmaradt alkalihydrosulfittal jódkáliumos jóddoldatban a jódot jódhidrogenné redukáltam s a jód fölöslegét nátriumthiosulfáttal titráltam. Így, mivel a reactio csaknem pillanatok alatt végbe megy, könnyen, gyorsan és pontosan meghatározhattam azoknak az anyagoknak a concentratioját, amelyeket az előbbi eljárás-móddal nagyon nehezen vagy egyáltalán meg sem határozhattam volna. A módszer előnyétül megemlíthetem azt, hogy általánosan alkalmazható úgy a telített, mint a telítetlen aldehidekre, ketonokra, mint ezeknek halogenezett származékaira. Épen e körülmény fontossága miatt az eljárás részleteit egy későbbben megjelenő dolgozatomban fogom ismertetni.

A kísérletekhez használt anyagok aciditását baryt-

1.) *Than K*: A kis. chem. elemei. II. 155 (1906)

2.) *F. P. Treadwell*: Lehrb. d. anal. Chem. II. 537 (1923)

3.) *O. Blank* u. *H. Finkenbeiner*: B. d. d. Chem. Ges. 31. III. 2979 (1898)

4.) *Széki T*: Bev. a térf. chem. anal. módsz. 69 (1918)

vizzel phenolphthalein, mint indicator jelenlétében határoztam meg¹.

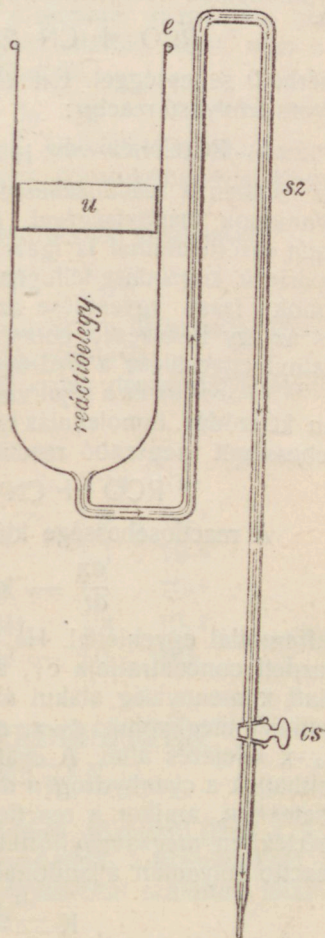
b.) A kísérleti berendezés és kísérleti eljárás mód.

Kísérleteimet 25°C hőmérsékleten egy k. b. 40 literes Ostwald-féle thermoregulátorral ellátott thermos-tátban végeztem, melynek hőmérséklete $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ingadozást mutatott. A hőmérsékletet 0.1°C -ra osztott normal hőmérővel ellenőriztem.

A kísérleteimet k. b. egy liternyi ürtartalmú készülékben végeztem, (l. a rajzot) amely felül egy úszóval volt elzárható a reakciós elegy tökéletes elzárása céljából, miáltal a párolgás következtében előállható hibákat kiküszöbölhettem.

A reakciós elegyből levett próbát egy előre lemerített, meghatározott mennyiségű salétromsavval megsavanyított ezüstnitrátot tartalmazó 100 cm³-es mérőlombikba folytattam. Súlyát újból lemerítettem aztán a jellegdestillált vízzel feltöltöttem és leszűrtem. A szűrletből pipettával lemerítettem 50 cm³-t, melyben rhodankáliummal ferrisó, mint indicator jelenlétében a fölösleges ezüstnitrátot visszamértem.

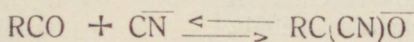
Az összes méréseket hiteles eszközökkel végeztem. A titráláshoz körosztályzattal ellátott $\frac{1}{20}$ -ad részekre osztott bürettát használtam, melynek hibahatára < 0.05 cm³ volt. A reakciós elegy mérésére tara mérleget használtam, melynek hibahatára ± 0.01 gr. volt. Az elegy sűrűségét egynek vettem, miáltal a térfogatot ± 0.02 cm³ pontossággal kaptam meg.



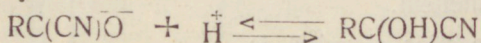
¹.) A. Classen: Theorie u. prax. d. Massanalyse. 137 (1912)

c.) A reactio mechanismusa, a kísérletek kiszámítása.

A cyanhydrinek képződésével, a reactio mechanizmusával *Hörcher* foglalkozott, aki acetaldehiddel és pyroszólósavval végzett kísérleteket. *Hörcher* előtt *Lapworth*¹ végzett qualitativ kísérleteket a cyanhydrinek képződésére vonatkozólag, aki megállapította, hogy a reactio lefolyását a lúg és a cyankalium gyorsítja, míg a sav lassítja. E tapasztalati tények alapján *Hörcher* feltételezte, hogy a cyanhydrin képződés olyan módon megy végbe, hogy az aldehidek illetőleg a ketonok a cyanionokkal complexinokat képeznek

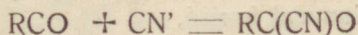


mérhető sebességgel. Ezt követi az ehhez képest igen gyors lefolyású reactio:



Ez esetben a reactiosebessége arányos lesz a jelenlevő cyanionok mennyiségével, ami úgy *Hörcher* mint a saját kísérleteimnél is igazolódott. Ez szerint a cyanhydrinek képződése felfogható úgy, mint a negativ cyanionok lassú egyesülése az aldehiddel vagy ketonnal és az így keletkezett complexionoknak csaknem pillanatnyi egyesülése a hydrogenionokkal.

Hörcher és a saját vizsgálataim szerint a cyanhydrin képződés bimolekulás typus szerint megy végbe s a sebességet megszabó reactio:



A reactiosebessége kifejezhető a

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot c_{\text{ald}} \cdot c_{\text{Cy}}$$

differentiál egyenlettel. Ha felvesszük, hogy az aldehyd kezdeti concentratioja c_1 , a cyanhydrogené c_2 , a t idő alatt x mennyiség alakul át, akkor az aldehyd concentratioját megkapjuk $c_1 - x$, míg a cyanhydrogenét pedig $c_2 - x$ kifejezés által. A cyanionok concentratioját kiszámíthatjuk a cyanhydrogen dissotiatio egyenletéből; olyan esetekben, amikor a reactioelegyet valamely savval oly mértékben megsavanyítottuk, hogy a H^+ concentratio a reactio folyamán állandónak vehető. Ez esetben a

$$K = \frac{\text{H}^+ \cdot \text{Cy}^-}{\text{HCN}}$$

egyenletbe behelyettesítjük az előbbi értékeket kapjuk, hogy:

1.) A. Lapworth: Journ. Chem. Soc. Trans. 83. 995 (1903)
85,1203 (1904)

$$K = \frac{H \cdot Cy'}{C_2 - x}$$

amiből

$$Cy' = \frac{K \cdot (C_2 - x)}{H}$$

Az így kapott értéket helyettesítsük be a reactionsebességét kifejező egyenletbe

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{(C_1 - x) \cdot (C_2 - x)}{H}$$

Az egyenletet integrálva

$$\frac{K \cdot k}{H} = k_1 = \frac{1}{(C_1 - C_2) \cdot t} \ln \frac{(C_1 - x) \cdot C_2}{(C_2 - x) \cdot C_1} \dots\dots\dots 1. \text{ sz.}$$

Mivel a cyanhydrogen dissotiationo állandójára nézve az irodalmi adatok nagyon eltérők, azért nem k_1 hanem $k \cdot K$ értéket számítottam ki.

$$k \cdot K = k_1 \cdot H$$

összefüggés szerint az egyes kísérleteknél kiszámított állandó szorozva a hydrogenion concentratiojával, állandó értéket fog adni.

A hydrogenionok concentratioját megkapjuk

$$H = V \over K_1 \cdot C_{sav}$$

egyenlet alapján, ahol K_1 az illető sav dissotiationo állandója, a C_{sav} az illető sav concentratioja.

A kísérletekhez használt savak dissotiationo állandói 25° C-on a következők:

H. COOH	=	2.14 . 10 ⁻⁴
CH ₃ .COOH	=	1.8 . 10 ⁻⁵
CH ₃ .CH ₂ .COOH	=	1.3 . 10 ⁻⁵
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .COOH	=	1.5 . 10 ⁻⁵
CH ₃ .(CH ₃ .)CH.COOH	=	1.4 . 10 ⁻⁵
CH ₃ .CH:CH.COOH	=	2.0 . 10 ⁻⁵

KISÉRLETI EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE.

Amint az I-XII sz. kísérletek adataiból (lásd a k_1 értékeket) látható egy és ugyanannál a kísérleteknél a másodrend szerint az 1. sz. egyenlettel számított állandók jó megegyezést mutatnak.

* Az adatok Landolt Börnstein, Phys. Chem. Tabellen (1912) vannak kivéve.

I. Formaldehyd

1. sz. kísérlet.

25.0°C

 $\text{H.COOH} = 0.00823$ $\text{H} = 0.001327$

t	H.CHO conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.5079	0.1537	—
0	0.4975	0.1433	—
2	0.4934	0.1392	0.0293
10	0.4794	0.1252	0.0276
15	0.4705	0.1163	0.0287
30	0.4483	0.0941	0.0297
62	0.4489	0.0647	0.0283
124	0.3868	0.0326	0.0279

k. é: 0.02858

II. Chloralhydrat

6 sz. kísérlet.

25.0°C

 $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.001285$ $\text{H} = 0.0001521$

t	$\text{CCl}_3\text{CH(OH)}_2$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.0909	0.1258	—
0	0.0884	0.1233	—
9	0.0851	0.1200	0.0347
21	0.0813	0.1162	0.0333
45	0.0749	0.1089	0.0341
93	0.0646	0.0995	0.0334
156	0.0525	0.0874	0.0338

k. é: 0.03386

III. Propylaldehyd

9. sz. kísérlet.

25.0°C

 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} = 0.00650$ $\text{H} = 0.0002907$

t	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1022	0.0915	—
0	0.1001	0.0894	—
16	0.0975	0.0868	0.0186
35	0.0945	0.0838	0.0190
56	0.0915	0.0808	0.0189
126	0.0828	0.0721	0.0187
235	0.0721	0.0614	0.0188
405	0.0603	0.0496	0.0189

k. é: 0.01881

V. Butylaldehyd

17. sz. kísérlet.

25.0°C

 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} = 0.001401$ $\text{H} = 0.0001449$

t	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1632	0.1036	—
0	0.1677	0.1021	—
2	0.1671	0.1015	0.0177
14	0.1636	0.0980	0.0176
26	0.1603	0.0947	0.0176
58	0.1522	0.0866	0.0177
106	0.1422	0.0766	0.0176

k. é: 0.01764

IV. Acrolein.

14. sz. kísérlet.

25.0°C

 $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.000671$ $\text{H} = 0.0001099$

t	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1614	0.1268	—
0	0.1571	0.1225	—
5	0.1539	0.1193	0.0341
15	0.1487	0.1140	0.0327
32	0.1398	0.1051	0.0330
60	0.1270	0.0923	0.0338
110	0.1107	0.0760	0.0334
220	0.0891	0.0544	0.0321

k. é: 0.03314

VI. Isobutylaldehyd

21 sz. kísérlet.

25.0°C

 $\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{COOH} = 0.001136$ $\text{H} = 0.0001261$

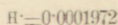
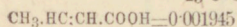
t	$\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{CHO}$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1450	0.1258	—
0	0.1234	0.1072	—
11	0.1015	0.0823	0.0212
17	0.0904	0.0714	0.0218
29	0.0772	0.0582	0.0211
48	0.0645	0.0455	0.0214

k. é: 0.02137

VII. Chrotonaldehyd.

24 sz. kísérlet.

25.0°C.



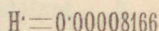
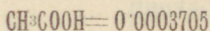
t	$\text{CH}_3\text{HC:CH.CH}_3$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1061	0.1288	—
0	0.1037	0.1264	—
95	0.0988	0.1215	0.00411
290	0.0898	0.1125	0.00416
500	0.0815	0.1042	0.00420
855	0.0709	0.0936	0.00411
1170	0.0626	0.0853	0.00419

k. é: 0.004154

VIII. Aceton.

27. sz. kísérlet.

25.0°C



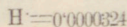
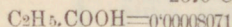
t	$\text{CH}_3\text{C.O.CH}_3$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1580	0.0715	—
0	0.1372	0.0507	—
7	0.1353	0.0489	0.00367
33	0.1292	0.0428	0.00383
100	0.1174	0.0310	0.00388
180	0.1083	0.0219	0.00387
201	0.1066	0.0202	0.00384

k. é: 0.003818

IX. Monochloraceton.

30. sz. kísérlet.

25.0°C



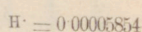
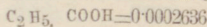
t	$\text{CH}_2\text{Cl.C.O.CH}_3$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.2323	0.1472	—
0	0.2169	0.1318	—
2	0.2077	0.1226	0.173
5	0.1962	0.1111	0.165
11	0.1769	0.0918	0.168
24	0.1495	0.0644	0.168
36	0.1343	0.0492	0.165

k. é: 0.1678

X. sym. Dichloraceton

33 sz. kísérlet.

25.0°C



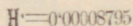
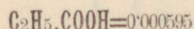
t	$\text{CH}_2\text{Cl.C.O.CH}_2\text{Cl}$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.2146	0.1144	—
0	0.1978	0.0976	—
2	0.1831	0.0829	0.428
4	0.1722	0.0720	0.411
7	0.1570	0.0568	0.442
12	0.1422	0.0420	0.426
20	0.1286	0.0284	0.401

k. é: 0.4216

XI. asym. Dichloraceton.

36. sz. kísérlet.

25.0°C



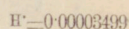
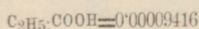
t	$\text{CHCl}_2\text{C.O.CH}_3$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1415	0.1619	—
0	0.1330	0.1524	—
2	0.1256	0.1450	0.192
5	0.1160	0.1354	0.190
10	0.1023	0.1217	0.193
16	0.0895	0.1089	0.193
37	0.0607	0.0801	0.196
46	0.0536	0.0730	0.193

k. é: 0.1928

XII. Monobromaceton

39. sz. kísérlet.

25.0°C



t	$\text{CH}_2\text{Br.C.O.OH}_3$ conc.	HCN conc.	k ₁
—	0.1737	0.1678	—
0	0.1063	0.1004	—
5	0.0992	0.0933	0.142
9	0.0942	0.0883	0.142
14	0.0884	0.0825	0.144
22	0.0815	0.0756	0.139
28	0.0761	0.0702	0.142

k. é: 0.1418

Ez a körülmény igazolja, miszerint a megvizsgált aldehidek és ketonoknál s azok származékainál a reactio mechanizmusa azonos a bevezetésben feltételezettel.



Egy és ugyanannál az anyagnál különböző hydrogenion concentratio esetén az állandók értéke eltérő s amint azt *Hörcher* is találta a képződési sebességet savak jelenléte csökkenti.

I.	Kezdeti concentratio				k ₁
kísérlet száma	H.C≡ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	HCN	H COOH	H·	
2	0'1137	0'1509	0'0001339	0'0001693	0'2438
3	0'1603	0'1389	0'0001652	0'0001881	0'2021
4	0'1123	0'1545	0'0795	0'004125	0'00684
5	0'3886	0'1353	0'00468	0'001001	0'04135

II.	Kezdeti koncentráció				k ₁
* kísérlet száma	CCl ₃ .CH(OH) ₂	HCN	CH ₃ COOH	H·	
7	0'1000	0'1153	0'001413	0'0001595	0'03189
8	0'1201	0'0923	0'001347	0'0001558	0'03099

III.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	C ₂ H ₅ CHO	HCN	C ₂ H ₅ .COOH	H·	
10	0'1342	0'1613	0'01478	0'0004383	0'01301
11	0'1604	0'1575	0'0310	0'0006348	0'008587
12	0'1642	0'1059	0'02264	0'0005425	0'01015
13	0'1362	0'0936	0'00405	0'0002235	0'02420

IV.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	CH ₂ :CH.CH ₃ O	HCN	CH ₃ .COOH	H·	
15	0'1452	0'1426	0'000962	0'0001316	0'02616
16	0'1162	0'2037	0'000325	0'00007648	0,05056

V.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	C ₃ H ₇ CHO	HCN	C ₃ H ₇ COOH	H·	
18	0'1276	0'0986	0'000800	0'0001095	0'02551
19	0'1315	0'1298	0'0000180	0'00001643	0'1688
20	0'2255	0'06907	0'001774	0'0001631	0'01638

VI.	Kezdeti concentratio				k ¹
Kísérlet száma	CH ₃ (CH ₃)CH·CHO	HCN	CH ₃ (CH ₃)CH·COOH	H·	
22	0'1160	0'1510	0'000908	0'0001127	0'2434
23	0'1582	0'1144	0'001238	0'0001317	0'2020

VII.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	CH ₃ HC:CH ₂ CHO	HCN	CH ₃ HC:CH ₂ COOH	H ⁺	
25	0'1456	0'1028	0'000028	0'0002461	0'000415
26	0'0911	0'1472	0'001241	0'0001576	0,005393

VIII.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	CH ₃ C:OCH ₃	HCN	CH ₃ .COOH	H ⁺	
28	0'1211	0'1117	0'00265	0'0002184	0'01546
29	0'2227	0'1378	0'001068	0'0001386	0'02169

IX.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	CH ₂ Cl.C:OCH ₃	HCN	C ₂ H ₅ .COOH	H ⁺	
31	0'2130	0'1619	0'0000740	0'00003102	0'1651
32	0'1704	0'1944	0'0000934	0'00003485	0,1604

X.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	CH ₂ Cl.C:O.CH ₂ Cl	HCN	C ₂ H ₅ .COOH	H ⁺	
34	0'1967	0'1258	0'0002416	0'00005604	0'4672
35	0'1573	0'1510	0'0001933	0'00005013	0'5077

XI.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	CHCl ₂ .C:OCH ₃	HCN	C ₂ H ₅ .COOH	H ⁺	
37	0'1544	0'1472	0'000886	0'0001104	0'1542
38	0'1131	0'1943	0'0001586	0'00004573	0'3700

XII.	Kezdeti concentratio				k ₁
Kísérlet száma	CH ₂ BrC:O.CH ₃	HCN	C ₂ H ₅ .COOH	H ⁺	
40	0'1592	0'1619	0'0007871	0'0001012	0'04992
41	0'1274	0,2216	0'00002137	0'00001667	0'2975

Az egyes kísérleteknél nyert állandók középértékeit megszorozva a hydrogenion concentratioval a kísérleti hibák határain belül jó megegyezést kapunk (Lásd a XIII és XIV-ik táblázatban a $k \cdot K = k_1 \cdot H^+$ értékeket.)

XIII. Aldehydek és halogenezett származékaik.

Kísérlet száma	k ₁	H	k.K
Formaldehyd			
1	0'02858	0'001327	0'00003793
2	0'2438	0'0001633	0'00004127
3	0'2021	0'0001881	0'00003801
4	0'009684	0'004125	0'00003994
5	0'04135	0'001001	0'00004139
			k. é.: 0'00003971
Acetaldehyd			
—	0'007361	0'001384	0'00001043 *
—	0'01335	0'0007244	0'00001011
—	0'007092	0'001421	0'00001008
—	0'004642	0'002227	0'00001034
—	0'003548	0'002864	0'00001016
—	0'001309	0'007747	0'00001014
			k. é.: 0'00001021
Chloralhydrat			
6	0'03386	0'0001521	0'000005150
7	0'03189	0'0001595	0'000005086
8	0'03099	0'0001558	0'000004828
			k. é.: 0'000005021
Propylaldehyd			
9	0'01881	0'0002907	0'000005468
10	0'01301	0'0004383	0'000005702
11	0'008587	0'0006348	0'000005451
12	0'01015	0'0005425	0'000005506
13	0'02420	0'0002295	0'000005554
			k. é.: 0'000005536
Acrolein			
14	0'03314	0'0001099	0'000003642
15	0'02616	0'0001316	0'000003443
16	0'03056	0'00007648	0'000003867
			k. é.: 0'000003651
Butylaldehyd			
17	0'01764	0'0001449	0'000002556
18	0'02551	0'0001095	0'000002793
19	0'1688	0'00001643	0'000002773
20	0'01638	0'0001631	0'000002671
			k. é.: 0'000002698
Isobutylaldehyd			
21	0'2137	0'0001261	0'00002695
22	0'2434	0'0001127	0'00002743
23	0'2020	0'0001317	0'00002661
			k. é.: 0'00002699
Crotonaldehyd			
24	0'004154	0'0001972	0'0000008184
25	0'003415	0'0002461	0'0000008404
26	0'005393	0'0001576	0'0000008499
			k. é.: 0'0000008362

*) jelzett adat saját eredményem, míg az acetaldehyd többi adatai Hörchertől lett átvéve.

XIV. Aceton és halogenezett származékai.

Kísérlet száma	k ₁	H'	k.K
Aceton			
27	0'03818	0'00008166	0'000003118
28	0'01546	0'0002184	0'000003376
29	0'02169	0'0001386	0'000003007
			k. é.: 0'000003167
Monochloraceton			
30	0'1678	0'0000324	0'000005437
31	0'1651	0'00003102	0'000005122
32	0'1604	0'00003485	0'000005590
			k. é.: 0'000005383
sym. Dichloraceton			
33	0'4216	0'00005854	0'00002468
34	0'4672	0'00005604	0'00002618
35	0'5077	0'00005013	0'00002545
			k. é.: 0'00002544
asym. Dichloraceton			
36	0'1928	0'00008795	0'00001696
37	0'1542	0'0001104	0'00001701
38	0'3700	0'00004573	0'00001692
			k. é.: 0'00001696
Monobromaceton			
39	0'1418	0'00003499	0'000004962
40	0'04992	0'0001012	0'000005052
41	0'2975	0'00001667	0'000004960
			k. é.: 0'000004991

Az így nyert állandók, a reactiocomponensek — cyanion és keton illetőleg aldehid — relativ concentratiojával nem mutatnak egyirányú változást, ami a feltételezett mechanizmus helyességét igazolja.

REACTIONOSEBESSÉG ÉS A CHEMIAI SZERKEZET KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉS.

Azonos szerkezetű vegyületeknél — mint az aldehidek, — ahol a reakcióképes rész a vegyület egyik végén van, a molekula másik nem reakcióképes részének a megnyulása nem kellene, hogy azonos reakció esetén hig oldatokban a reactionosebességét befolyásolja, mivel az eredményes ütközések számát egyedül csak a molekula megnyulása nem befolyásolhatja. Ha az oldatban nagyobb concentratio van a kérdéses anyag jelen, valószínű, hogy a molekulák szabad mozgása hosszabb lánc esetén erőbben zavart, mint a kisebb méretű molekuláknál. Így a sebesség csökkenését várhatjuk egyébként azonos concentratio viszonyok mellett. Hogy a molekula nagyobbodásának milyen más hatása lehet még a molekula reakcióképességre és így a reactionosebességre, azt theoretikus megfontolások alapán egyelőre megadni még nem tudjuk.

Ha figyelembe vesszük a *k. K.* értékeket összefoglaló táblázatokat, (lásd a XIII és XIV sz. táblázatot) akkor azt tapasztaljuk, hogy azonos szerkezetű vegyületeknél a homologsor egyes tagjainál a reactionosebességi állandó értékekben erős eltérés mutatkozik. Így a formaldehyd és acetaldehyd *k. K.* értékeinek hányadosa 3.89, az acetaldehyd és a propylaldehydnél a hányados 1.85, míg a propylaldehyd és butylaldehyd esetén 2.05. Ha a formaldehydet nem vesszük figyelembe mint első tagot, mivel a homologsorok első tagjai mindenkor rendellenesen viselkednek, azt vesszük észre, hogy egy szén atom felvételével csaknem 50%-os lassulást mutat a cyanhydrin képződési sebesség, legalább is az első tagoknál. Magasabb homologoknál az állandó meghatározásának, a kérdéses aldehideknek vízben való csekély oldékonyága képezte az akadályát. Az összefüggés alaposabb felderítése céljából alkoholos oldatban fogom a sorozat egyes tagjainak a képződési sebességét meghatározni.

A telítetlen aldehidek sorozatában a két első tag, az acrolein és a chrotonaldehyd sebességi állandójának hányadosa -4.37- közel áll a telített aldeideknél a két első tagnál a formaldehyd és acetaldehydből kapott értékhez -3.89-. Azonos szén atomot tartalmazó telített és telítetlen aldeideknél a telítetlen aldehid sebességi állandója kisebb, aminek okát a telítetlen kötésekben kell keresnünk. Így a propylaldehyd és acrolein hányadosa, 1.52, míg a butylaldehyd és chrotonaldehyd 3.23. Tehát a különbség a magasabb tagoknál nőni látszik.

A telített aldehidek substituált származékai közül a chloralhydratot tanulmányoztam, amelynél a 3 chlora-

tom hatása erősen szembetűnik; a sebességi állandó értékét erősen csökkenti. Az acetaldehyd és chloralhydrat hányadosa 2'03, ami közelítőleg megegyezik az acetaldehyd és propylaldehyd illetőleg propyl- és butylaldehyd hányadosával. Ez az összefüggés azt a látszatot kelti, hogy a chlorálhydrátban jelenlevő három chloratom, megfelel a jelen esetben egy szén atom felvételének, illetőleg ugyan ilyen méretű lassulást okoz.

Az általam vizsgált aldehidek közé tartozik még az isobutylaldehyd is, amelynek *k. K.* értéke tizszer nagyobb mint az isomerjénél a *n.* butylaldehydnél, aminek valószínű magyarázata az oldal elágazódásban keresendő.

A vizsgálataim alapján az aldehidekre vonatkozóan megállapíthatóvá válik, hogy az aldehidek szerkezeti kérdésénél figyelembe kell vennünk az azonos szerkezet mellett a molekulában előforduló kötések is, telítetlen kötést, oldalelágazódást, valamint a substituált halogen hatását is, ami a kötésmódoknak megfelelően lassító hatású.

Ugyancsak érdekes összefüggés mutatkozik az aceton és halogenezett származékai között is. Így a monochloraceton és az acetonnál a sebességi állandók hányadosa, a sym.- illetőleg asym.-dichloraceton és monochloraceton, valamint a monobromaceton és az aceton hányadosa megegyezik egymással. Itt a kísérleti eredményekből adódik, hogy az acetonban jelenlevő halogenek minőlegesen tekintve is, egyformán befolyásolják, illetőleg gyorsítják a cyanhydrin képződési sebességét az acetonnal szemben. Eltérést csupán a jelenlevő halogen atomok száma és ezeknek a molekulán belüli elrendeződése okozhat.

Az acetont a megfelelő szén atomot tartalmazó propylaldehyddel hasonlítva össze, azt találjuk, hogy azonos szén atom esetén az aldehynél gyorsabb a cyanhydrin képződés. A képződési sebesség különbözősége magyarázható az aldehynek a ketonnal szemben való nagyobb reaktív képességével. Mivel az aldehyd csoport a lánc egyik végén, míg a keton csoport a molekula közepétáján foglal helyet, úgy látszik, hogy ezáltal az aldehideknél az eredményes ütközések lehetősége nagyobb mint a ketonoknál. Az acetont azonos szénatomot tartalmazó telítetlen aldehiddel — acrolein — hasonlítva össze azt találjuk, hogy a képződési sebesség csaknem megegyező. Az acroleinnél úgy látszik, hogy a telítetlen kötés csökkenti a reaktív képességet.

A fentebbiek alapján látható, hogy a reaktívesség és szerkezet között, legalább is ami a cyanhydrinek képződését illeti, határozott összefüggés van. Nem csak a szénatomok száma a mértékadó, hanem figye-

lembe kell venni az aldehyd és a keton csoport mellett a telítetlen kötést, az oldal elágazódást, a halogenek jelenlétét, számát és ezeknek a molekulán belüli elrendeződését is.

E qualitativ természetű összefüggésnek alaposabb felderítése és annak igazolása, hogy ez mennyiben quantitativ természetű, azt a további kísérletek lesznek hivatva eldönteni. Ily irányú vizsgálataim folyamatban vannak s erről egy későbbi dolgozatomban fogok beszámolni.

ÖSSZEFOGLALÁS.

A cyanhydrinek képződését vizsgálva a reakcióképesség és a chemiai szerkezet között qualitativ természetű összefüggést sikerült felderíteni.

Az összes megvizsgált esetekben a cyanhydrin képződés a stöchiometriai reactio egyenlet értelmében simán a bimolekulás typus szerint megy végbe.



Dolgozatomat a Magy. Kír. Ferencz József Tud. Egyetem II. sz. Vegytani Intézetében készíttettem.

Ez uton is hálás köszönetet mondok Dr. Kiss Árpád professor úrnak az intézet igazgatójának, aki állandó és szíves érdeklődésével és tanácsaival lehetővé tette munkám sikeres befejezését.

Szeged, 1926 október hó.

