

PRÍPRAVA ESTERU Z JEMNE DISPERGOVANÉHO KYÁNOCTANU SODNÉHO

O. BREZINA, J. ČERNÝ, I. ODLER, J. TAMCHYNA

Katedra chemickej technológie organických látok Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Priama esterifikácia tuhého kyánoctanu sodného metanolom po jeho bezprostrednom rozložení v bezvodom prostredí kyselinou sírovou je jedným z menej častých spôsobov a príkladov prípravy esteru, ktorá je vhodná aj pre technologické zužitkovanie. Pre zvládnutie reakčných podmienok¹ pri jemne dispergovanom kyánoctane sodnom považovali sme za účelné zistiť, aké sú tu rozhodujúce pomery z hľadiska časového priebehu, bezvodosti prostredia a aká disperzita tuhého kyánoctanu sodného je pre vlastný priebeh esterifikácie najvhodnejšia. Súhrn týchto zistení dáva celkom zaujímavý obraz, ktorý nie je bez praktického ani teoretického významu.

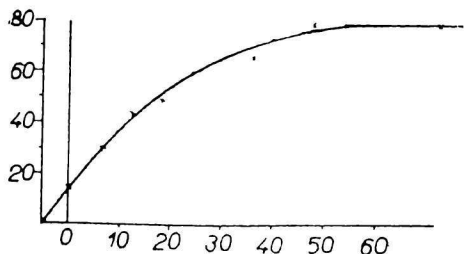
Je jasné, že pri všetkých porovnávacích pokusoch sa úzkostlivo dbalo na dodržiavanie rovnakých reakčných podmienok, aby sa eliminovali iné vplyvy. Ako východiskovú látku všade sme používali technický kyánoctan sodný dokonale vo vákuu vysušený a bezpečne chránený voči vzdušnej vlhkosti, lebo ide o látku hygroskopickú.

Z dôvodov presnosti stanovenia robili sme pokusy aj vo vyhovujúcom veľkostnom rozsahu. Štandardný postup esterifikácie pri teplote 20° C bol tento:

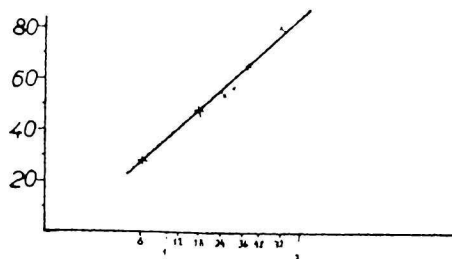
Do 500 ml reagenčnej nádoby sme suspendovali toľko kyánoctanu sodného technického, koľko zodpovedá 100 g čistej látky v zmesi 150 ml bezvodého benzénu a 60 ml bezvodého metanolu. Potom v priebehu 5 hodín sme v desiatich dávkach pridali dovedna 60 g koncentrovanej H₂SO₄ a trepali sme štandardne od prvého prídavku H₂SO₄ až do konca reakcie. V pokusoch, kde sme skúmali vplyv vody na reakčný priebeh, pridávali sme vodu pred prvou dávkou H₂SO₄. V pokusoch, v ktorých sme stanovovali časový priebeh reakcie, sme reakciu v stanovených dobách prerušovali. Po skončení reakcie sme reakčnú zmes nechali 1 hodinu v pokoji sedimentovať a benzénový roztok sme oddelili. Sediment sme päťkrát extrahovali vždy 50 ml bezvodého benzénu, pričom sme tak isto zmes vopred pretrepali a nechali 1 hodinu sedimentovať. Spojené benzénové extrakty sme neutralizovali 6%-ným roztokom sódy, benzén sme oddestilovali z vodného kúpeľa a zvyšok sme podrobili vákuovej frakčnej destilácii. Frakciu, obsahujúcu kyánoctan metylnatý (96—100° C: 18 až 20 mm Hg), sme analyzovali na obsah esteru (N podľa Kjeldahla).

¹ Pozri prácu J. Mokrého *Príspevok k technológii kyánoctanu metylnatého*, kde sú uvedené aj odkazy na literatúru, ktoré tu neopakujeme.

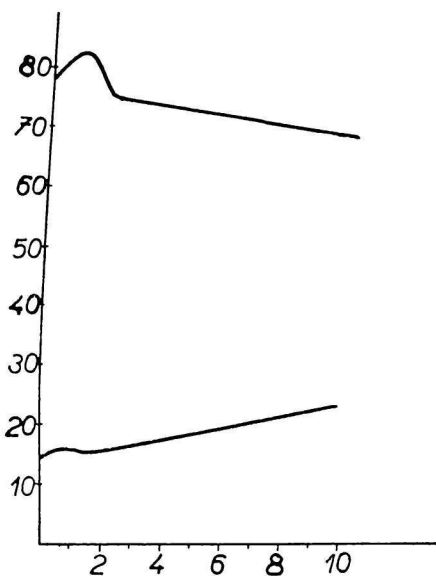
Výsledky sú znázornené na grafoch 1, 2, 3, 4.



Graf 1. Závislosť výťažkov esterifikácie od času. Na osi x čas v hodinách, na osi y výťažky v percentách teórie. Čas 0 po skončení pridávania H_2SO_4 .

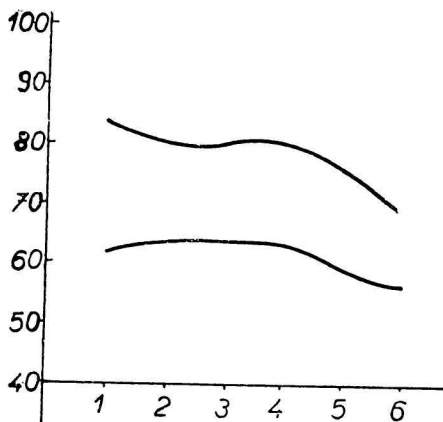


Graf 2. Závislosť výťažkov (os y) esterifikácie od času (os x) v logaritmickú mierke.



Graf 3. Vplyv obsahu H_2O na výťažky esterifikácie.

Na osi x množstvo pridanej vody v percentách na kyanocetan sodný. Horná krivka: výťažok esterifikácie v percentách teórie. Dolná krivka: množstvo celkovej vody (pridanej i reakciou vzniknutej) po esterifikácii v percentách na kyanocetan sodný.



Graf 4. Vplyv disperzity tuhého kyanocetanu sodného na výťažky esterifikácie. Na osi x zrnitosť (zrnitosť 1 = nad 1,5 mm; 2 = od 1 do 1,5 mm; 3 = od 0,2 do 1 mm; 4 = od 0,175 do 0,2 mm; 5 = od 0,15 do 0,175 mm; 6 = pod 0,15 mm). Horná krivka: výťažok esterifikácie v percentách teórie. Dolná krivka: percentuálny obsah kyanocetanu sodného v technickom kyanocetane sodnom.

Z grafu 1 jasne vidieť, že esterifikačná krivka zo začiatku prudko stúpa, potom postupne po 50 hodinách dosahuje maximum. Jej premietnutie do logaritmickkej mierky (graf 2) jasne dokazuje, že heterogénna fáza je tu bez akéhokoľvek vplyvu na vlastný časový priebeh esterifikácie. Časový priebeh pri jemnej disperzii kyanoctanu sodného sa teda od podobných zistení pri veľmi hrubozrnnom produkte líši len veľmi málo.²

Zaujímavejší je graf 3, ktorý poukazuje na pozvolné zhoršovanie výťažkov so stúpajúcim obsahom vody, s výnimkou množstva do 1% H₂O. Tento dost neočakávaný výsledok — pretože zvýšenie výťažku tu dosahuje 4% — súvisí asi s disociačnými pomermi, ktoré sú ovplyvnené malým množstvom vody prítomným v reakčnom prostredí, v dôsledku čoho sa už od začiatku ovplyvňuje reakčná rýchlosť esterifikácie. Máme tu dôkaz, že zaiste nie je potrebné úzkostlivé sušenie mierne hygroskopického kyanoctanu sodného, ktoré nezlepšuje jeho kvalitu a v technickom produkte znižuje obsah kyanoctanu sodného.

Zaujímavý je aj vplyv disperzity na výťažky esterifikácie, ktorému sa dosiaľ v technologickej literatúre pripisoval značný význam. Ako ukazuje graf 4, disperzita pôsobí na tvorbu esteru iba v nevelkých medziach. Len pri najvyšších disperzitách výťažky klesajú. Jemnosť zrnitosti má však vplyv aj na zloženie technického kyanoctanu sodného, ako to dokazuje spodná krivka na grafe 4. Táto okolnosť je však ľahko vysvetliteľná, lebo NaCl obsiahnutý v technickom produkte pri odparovaní reakčných roztokov pri príprave technického kyanoctanu sodného skôr kryštaluje a pri drvení produktu sú potom jemnozrnné podiely na túto látku bohatšie. Krivka na grafe 4, znázorňujúca výťažok esterifikácie, prirodzene nezávisí od vlastného obsahu kyanoctanu sodného, lebo množstvo technického produktu, použité na reakciu, prepočítavalo sa vždy podľa výsledku analýzy.

Súhrn

Prípravu kyanoctanu metylnatého priamou reakciou tuhého, jemne dispergovaného technického kyanoctanu sodného, tak ako sa získa jednoduchým odparením roztoku po kyanizácii chlóructanu sodného v bezvodom prostredí benzén-metanolovom pri teplote 20° C po okyslení H₂SO₄, sledovali sme z hľadiska časového priebehu, vplyvu obsahu H₂O a vplyvu disperzity.

Ukázalo sa, že reakčná rýchlosť nie je ovplyvnená prítomnosťou tuhých solí v suspenzii. Maximum výťažku sa dosiahlo priebehom 50 hodín a prítomnosť vody v reakčnom prostredí do 1% zvýšila výťažok o 4%. Disperzita suspenzie v reakčnom prostredí len málo ovplyvňuje esterifikačný výťažok.

² Pozri predchádzajúcu prácu.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРА ИЗ МЕЛКО-ДИСПЕРГИРОВАННОГО ЦИАНОКСУСНО-КИСЛОГО НАТРИЯ

О. БРЕЗИНА, И. ЧЕРНЫЙ, И. ОДЛЕР, И. ТАМХИНА

*Кафедра химической технологии органических соединений Словацкого ВТУЗа,
Братислава*

Выводы

Исследовалось получение метилового эфира цианоксусной кислоты путем прямой реакции твердого, тонко диспергированного технического цианоксуснокислого натрия, который получается простым испарением раствора после цианизации хлороксуснокислого натрия и безводной среде бензола и метанола при температуре 20° и после окисления H_2SO_4 , с точек зрения протекания процесса во времени влияния содержания H_2O и влияния степени дисперсности.

Показано, что присутствие твердых солей в суспензии не оказывает влияния на скорость реакции. Максимальный выход достигается в течение 50 часов. Присутствие воды в реакционной среде (вплоть до 1%) повышает выход на 4%. Степень дисперсности реакционной среды оказывает только малое влияние на выход этерификации.

Получено в редакции 6-го октября 1953 г.

HERSTELLUNG DES ESTERS AUS FEINDISPERSIERTEM CYANESSIGSÄURE-NATRIUM

O. BREZINA, J. ČERNÝ, I. ODLER, J. TAMCHYNA

Lehrstuhl der chemischen organischen Technologie an der Slowakischen technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Bei der Zubereitung des Cyanessigsäure-Methylesters durch Reaktion des festen feindispersierten technisch-reinen Cyanessigsäure-Natrium, wie man dieses durch einfache Abdampfung der Lösung nach der Cyanisation des Natriumchloracetates gewinnt, in wasserfreiem Benzenmethanol-Gemisch bei 20° C Wärme nach Durchsäuren mit H_2SO_4 , haben wir den Zeitlauf, den Einfluss des H_2O Gehaltes und den Einfluss des Dispersierungsgrades verfolgt.

Es zeigte sich, dass die Reaktions-Schnelligkeit mit der Gegenwart fester Salze in der Suspension nicht beeinflusst ist. Das Maximum des Auszugs erzielt man in 50 Stunden und die Gegenwart des Wassers in der Reaktionsmasse bis 1% erhöht sogar den Auszug um 4%. Der Dispersierungsgrad der Suspension beeinflusst nur sehr wenig die Esterifikationsauszug.

In die Redaktion eingelangt den 6. X. 1953