

KLÓR-HANGYASAV-ETILÉSTER ÉS ETILALKOHOL

REAKCIÓJAINAK MECHANIZMUSA

Írta

Koppány Balázs

Készült

az Északmagyarországi Vegytudományi

"U" Heszénck laboratóriumában

1972.



Diss. B 497



Bevezetés

Az Északi-magyarországi Vegyiművek 1965 óta gyárt fosagént, klór-hangyasav-etilésztert és dietil-karbonáttot. 1971. óta fosagén alapú termékének választékát körülbelül klór-szénsav-észterek, klór-hangyasav-etilészter, klór-hangyasav-isopropilészter gyártásával bővítette.

Ezen anyagok biztonságos gyártásához, a gyártásukkal kapcsolatos kémiai technológia fejlesztéséhez szükséges a kémiai viselkedésük, a reakciók mechanizmusának és kinetikájának ismerete.

A klór-hangyasav-etilészter és metilalkohol reakciójának vizsgálata tehát elsősorban gyakorlati célokból vált szükségessé.

A téma irodalmi tanulmányozásakor kiderült, hogy a klór-hangyasav-etilészter és metilalkohol reakciójának mechanizmusa az ipari szempontból érdekes körülmények miatt nem ismert.

Az elmondottak alapján a témaválasztás elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt indokoltnak látszik.

1. Az irodalmi adatok áttekintése.

A foszgén és alkoholok reakciójával előállítható klór-szén-sav-észterek és neutrális szén-sav-észterek már több mint 100 éve ismertek. Dumas /1/ már 1834-ben klór-hangyén-sav-etil-észtert állított elő foszgén és etilalkohol reakciójával, és azt is megfigyelte, hogy alkohol főlegben és magasabb hőmérsékleten a reakció tovább megy, neutrális szén-sav-észter, dietil-karbonát keletkezéséig.

A klór-szén-sav-észterekkel kapcsolatos első összefoglaló jellegű beszámolók az 1930 évek elején jelentek meg. Rysan, /2/ majd később Criscuoli /3./ foszgénnel foglalkozó beszámolójukban röviden összefoglalták azt főként kisebb mélységű alkil és klór-alkil karbonátokról tudtak. M. Matner, R.P. Kurty és R.J. Cotter /4./ 1964-ben megjelent cikkükben igen részletesen írtak a klór-foszfitok fizikai, kémiai tulajdonságairól és felhasználhatóságukról a korszerű szerves vegyiparban.

A klór-szén-sav-észterek, ezen belül az általunk vizsgált klór-hangyén-sav-etil-észter alkoholizációinak gyakorlati szempontból is érdekes körülmények közötti vizsgálatáról nem jelentek meg irodalmi közlemények, és eddig senki nem foglalkozott, főként a szilárdok szolvatizáció vizsgálatával, a klór-szén-sav-észterek szolvatizáció kinetikájával és várható mechanizmusával.

vel. Általában bimolekulás mechanizmust tételeznek fel, ezen belül sokan addíció-elimináció, sokan S_N2 mechanizmust javasolnak, de többen leírták a savkloridoknak, ezen belül a klór-savénny-sztereknek ionizációs mechanizmus szerinti reakcióját.

Grunden és Hudson /5./ metil, etil, és izopropil-klór-formiátok szolvólízisét vizsgálták vízes ecetben és hangyasavban. Azt találták, hogy a klór-hangyasav-metilészter reaktívabb 65% H_2O tartalmú ecetben viz keverékben a klór-hangyasav-etilészterénél, ami a bimolekulás mechanizmus bizonyítója lehet. Ugyanis a reaktivitást csökkentti a karbonil csoporton történő elektron felszabadulás, amely növeli az alaphelyzetben lévő konjugációt. Ezért, ha a reakció bimolekulás átrendeződés szerint megy végbe, a következő sebességi sorrendnek kell kialakulnia:



A fenti sebességi sorrenddel ellentétben, az izopropil-klór-formiát reaktívabbnak bizonyult az etil-klór-formiátnál, ezt a szerzők a mechanizmusnak az ionizációs folyamat irányába történő eltolódásával magyarázzák.

Etil-klór-formiát hidrolízisének bimolekulás mechanizmusát igazolja az OH^- sebességre gyakorolt kifeje-

jezett hatása. A szerzők a bimolekulás hidrolízisre a következő reakciókat írják fel:



A második szakasz konfiguráció megtartással megy végbe.



Kivinen /6./ mérte a klór-hangyász-etilészter szolvólízisének sebességét vízben, metanolban, és etanolban, valamint ezek más oldószerekkel alkotott biner elegyekben.

Kivinen adatai megegyeznek a Hall és Grunden /7./ által közölt adatokkal.

A klór-hangyász-etilészter hidrolízisének vízben és acetón víz keverékében mért adatai az 1. táblázatban találhatók. Az aktiválási entrópiák nagy negatív értéke Kivinen szerint arra mutat, hogy a hidrolízis tiszta vízben A_2 mechanizmus szerint játszódik le.

Kivinen foglalkozott a klór-hangyász-etilészter alkoholizációval is, és eredményeit összehasonlította más szerzők által korábban közölt adatokkal. A klór-hangyász-etilészter metanolizációra vonatkozó mérési o-

adatok, mint azt a 2. táblázatból megállapíthatjuk, jó egyezést mutatnak.

1. táblázat

$x \text{ H}_2\text{O}$	$10^6 k_1 s^{-1}$			$\Delta H \text{ kcal/mol}$	ΔS kcal/mol.fok
	0°C	25°C	40°C		
1,000	25,3	389	1700	17,88	-24,0
1,000	24,4	364	1660	17,94	-23,9
0,999	22,2	372	1650	6,75	-29,6
0,883	11,7	151	456	15,56	-33,2
0,504	0,91	9,4	30,6	14,93	-38,2

2. táblázat.

A klór-hangyasav-etilészter metanolízise.

0°C	$10^6 k_1 s^{-1}$				$\Delta H \text{ kcal/mol}$	ΔS kcal/mol.fok
	15°C	25°C	35°C	40°C		
0,15	35,4	86,8		239	15,22	-34,4
	35,7	90,3	203		15,34	-33,9

A 3. táblázat a klór-hangyasav-etilészter etanolízisének adatait foglalja össze:

3. táblázat

$10^7 k_1 s^{-1}$				ΔE	$\lg A_2$	ΔS
0 °C	15 °C	25 °C	40 °C	kcal/mol		kcal/mol.fok
17,6	81,9	211	764	16,06	5,841	-33,7

As scilium ion képződését Hall és Lueck /9./ tanulmányozta, a szekloridok hidrolízise során, két módszer segítségével. Az egyik esetben lehetővé tették, hogy a hidrolízis erősen elektrofil reagens, higanyperklorát jelenlétében játszódjon le, a másik eljárás során a szeklorid megkísérleték és instabil közti termék kimutatását. Nem mutatkozik értékelhető elektrofil katalízis akkor, amikor n-butyl-klór-acetát-acetát 50 %-os dioxán víz elegyében hidrolizál, tehát ebben a közegben a klór-hangyacsav-n-butylacetát S_N2 mechanizmus szerint reagál.

Baldwin és Green /10./ az etil-klór-formiát és különböző anionok közötti reakciósebességet határozták meg 65 %-os vizes acetóban. A következő sebességi sorrendet kapták:



McCleary és Hammett /10./ hívták fel a figyelmet arra, hogy a dioxán víz elegyben az egyes ionok és az etil-

toluol-p-szulfonát kúti reakciók sebességi sorrendje a következő:



és ez pontosan a fordítottja a megfelelő egyensúlyokhoz tartozó szabadentalpiák sorrendjének.

Swain és Scott /11./ arra következtettek, hogy ez a sorrend jellemző minden nukleofil kicseréléses reakcióra és nukleofil partnerre.

A k sebességi állandó értékét a

$$\lg k/k_0 = s \cdot n$$

összefüggéssel adták meg, ahol k_0 a sebesség egyedi az oldószerben, „s” az anyagra jellemző állandó és „n” a nukleofilitás.

Edwards /12./ egy módosított egyenletet javasol, amelyben szerepel a nukleofil reagens R_N redoxpotenciálja, valamint a konjugált sav pK_a értéke.

$$\lg k/k_0 = \alpha E_F + \beta pK_a$$

Bebizonyította, hogy „n” E_F -al arányos.

A Hudson és Green /10./ által meghatározott sebességi sorrendek mindegyike mint az „n” Swain együttható, vagy a E_F redoxpotenciál által jellemzett sorrendek.

A szerzők szerint a különböző alkilezési és szil-

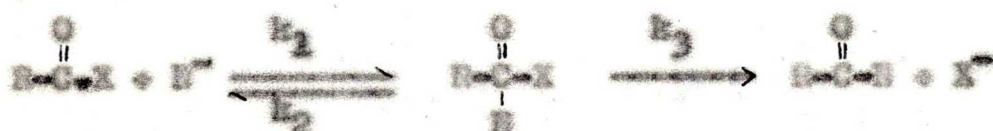
síki korrekciók különböző átmeneti köpcsősségekben és reakciómechanizmusokban történőnek. Így az s_p^2 hibridizációs reakciókban a hibáló termék p pályáiért versengő elektronok közti taszító erő csökkenti a hibai energiát, és a töltést az elektronegatív atomokra igyekszik lokalizálni.



Ezért következtében az RX hibai energiája az átmeneti állapotban kisebb mint alapállapotban. Amikor az R^- a van der Waals erő hatótávolságára közeledik az RX-t, az ion részben lecsúsz, ezért ilyen rendszerben a sebességi rend sokkal érzékenyebb a solvációs energiára, mint a hibai energia változásaira. Erre mutat a vízes oldatoknál észlelt



korrekció. Ha az acilios sp^3 hibridizált hibáló termékek keresztül játszódik le:



a hibaköpcsődés nagyobb mértékben járul hozzá az aktiválási entalpiához mint a bimolekulás alkilacilios, erre mutatnak a



rendek.

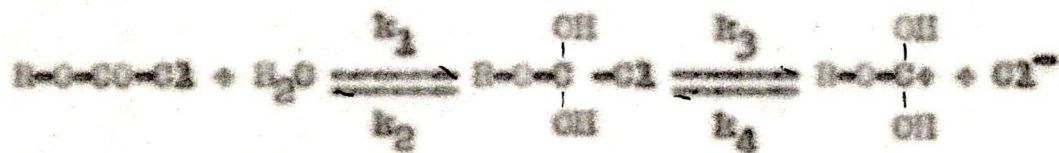
Queen /13./ fenil, metil, etil, izopropil klór-
formidok hidrolízisét vizsgálta tiszta vízben. Adatait
a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Klór-formidok hidrolízisének aktivációs paraméterei
25 °C-on.

	Klór-észter-ésterok			
	fenil	metil	etil	izopropil
$\Delta S^\ddagger$ kcal/molok	-14,1	-16,199	-17,07	-24,102
$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	19,79	19,07	17,00	10,12

Queen szerint, az általa mért $\Delta S^\ddagger$ értékek sokkal negatívab-
bak, mint azt az S_N2 átmeneti állapothoz elvárnánk. Ezt tük-
röszeti az a mechanizmus, amely sokkal rendezettebb tet-
raéderes átmeneti állapotot tételez fel, mint az S_N2 át-
meneti állapot.

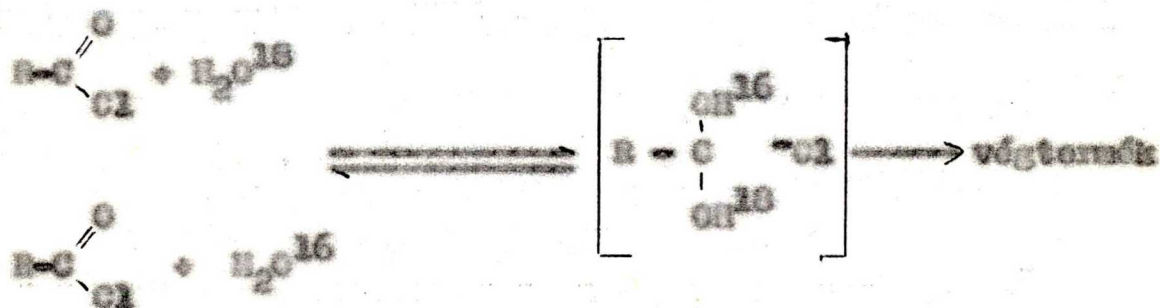


A Queen által mért aktiválási energiák jelentősen kisebbek mint azok, amelyeket általában mérnek S_N2 átalakulásokra visben, és azokhoz az értékekhez hasonlítanak, amelyeket ésterok, anhidridok és szulfidok neutrális hidrolízisére készíttek, és amelyekben legalábbis részben kimutatták, hogy a víz reverszibilisen addíciósodik a karbonil csoportra.

Boston /14./ és Straitswasser /15./ a szolválisis reakciók során megfigyelt oxigénkicserélődés meggyőztetésére szintén azt tételezték fel, hogy a binukleáris reakció nem S_N2 mechanizmussal játszódik le, hanem tetraédres köztitermeken keresztül.

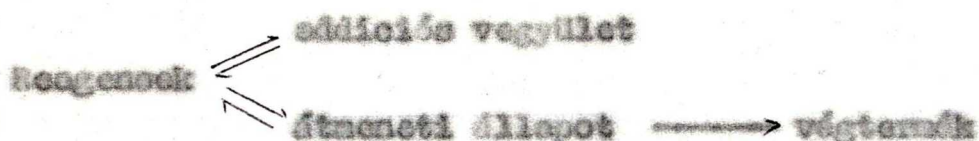


Abban a leggyakoribb esetben, amikor a víz a szolválisis ágens, a köztitermek OH csoportjai az R-C-Cl síkhoz képest szimmetrikusan helyezkednek el.

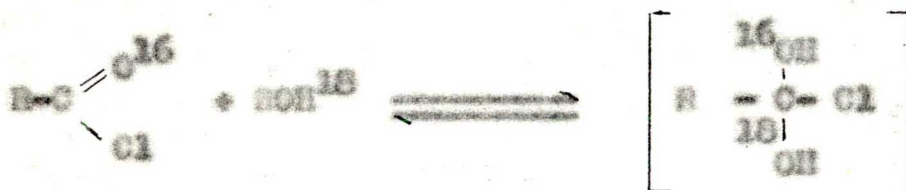


Amennyiben a szolválisis O^{18} -t tartalmazó vízben játszódik le, lehetőség van az oxigéncsere kimutatására.

Kivincen /6./ szerint feltételezhetjük azt is, hogy az S_N2 és AE reakciók egyszerre játszódhatnak le. E reakciók hozzájárulása a végső reakcióhoz nagymértékben változik a kísérleti feltételeknek megfelelően, pl. az oldószer összetétele szerint.



Amennyiben az addíció vegyület és a végtérkép elválasztó energiaszintek különbsége elég nagy, akkor a szavklorid egyensúlyi állapotba kerül, és a reakció S_N2 energiamechanizmussal játszódik le. Ez a mechanizmus megmagyarázza a megfigyelt oxigénkicserélődés jelenséget is. Amennyiben a szolvatizáció reakciópartner nem víz, hanem alkohol, akkor a késztermék nem szimmetrikus.



Több kutató észlelte, hogy bizonyos körülmények között a klór-észter-észterek ionizációs mechanizmus szerint is reagálhatnak.

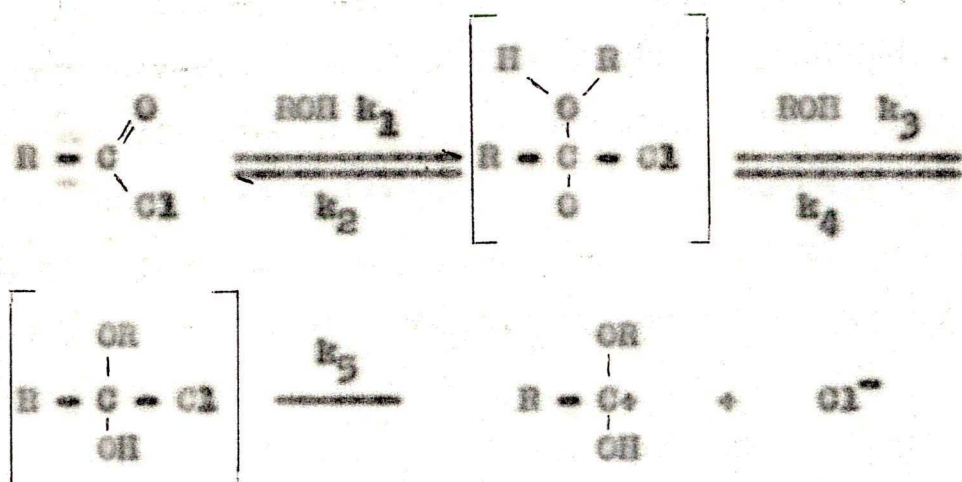
Grunden és Hudson /5./ az ionizációs folyamat tanulmányozása céljából a metil, etil, és izopropil klór-észterek szolvatizációját hangyamevben is megvizsgálták, amely mint oldószer elnyomja a nukleofil reakciókat.

Etil-klor-formiát esetén azt találták, hogy a hangyasav-vis elegyekben növelve a H_2O koncentrációját, a formolízis sebessége gyakorlatilag állandó maradt. A tercier butilklorid formolizálásának sebessége szintén közelítőleg konstans marad 0 - 10 % H_2O koncentrációjú hangyasav-vis elegyekben, összhangban annak S_N1 mechanizmussal.

A két vegyület hasonló viselkedése azt az állítást támasztja alá, hogy az etil-klor-formiát ionizációs mechanizmus szerint reagál hangyasavban. Ha a H_2O koncentráció 4 % fölé nő, a reakciósebesség fokozatosan növekszik a bimolekulás reakció hirtelen fellépése következtében, amely vises oldatban megy végbe.

Bartlett és Minato /16/ hasonló eredményre jutottak a tercier butilperoxi-klorhangyasav bomlását tanulmányozva. Bizonyították, hogy a vegyület hangyasavban, 60 % víz dioxán elegyben és metanolban ionizációs mechanizmus szerint bomlik.

Végül, Minato /17./ áttekintve a szolvólízises reakciók részleteit, összegezte a különböző szerzők által szavkloridok szolvólízisére javasolt elméket, és a következő mechanizmust írja fel:



A szolvolízises reakciók mellett többben tanulmányozták a klór-észén-sav-észterek gázfázisú bomlását is.

Edwards és Lewis /18./ az optikailag aktív 2-butil-klór-észén-sav-észter gázfázisú bomlásának mechanizmusát vizsgálták. Azt találták, hogy a bomlás során 2-klórbután képződik, a konfiguráció teljes megtartásával. Ez a tény a csersők által feltételezett S_N1 mechanizmust igazolta.

Gordon, Alvin és Morris /19./ a dimetil-karbonát, etilmetil-karbonát és a dietil-karbonát pirolízist vizsgálták, ugyancsak gázfázisban.

Ugy találták, hogy a dimetil-karbonát rendkívül ellenálló a pirolízissel szemben a fotolízissel szemben 350°C -ig, és a metil-etil-karbonát és dietil-karbonát homogén, unimolekulás rend szerint reagál olyan hőmérséklet-tartományban, ahol a dimetil-karbonát állandó.

A dietil-karbonát pirolízisének termékei: etanol, etilén, CO_2 .

A metiletil-karbonát pirolízisének termékei: metanol, etilén, CO_2 .

A termékanalízis két mechanizmust tesz valószínűvé:



A második mechanizmus:



A szerzők szerint az első mechanizmus a valószínűbb.

A klór-száncsav-észterekre vonatkozó irodalmi adatok áttekintése után megállapíthatjuk, hogy a rendelkezésünkre álló kisszámú és sokszor ellentmondó adatok nem elegendők ahhoz, hogy biztos képet alkoszhassunk a klór-száncsav-észterek szolvólízisének kinetikájáról és mechanizmusáról. Azonkívül csak az adatokat kivétel nélkül alacsony hőmérséklettartományban és szélsőlegesen nagy alkohol-koncentrációknál vették fel, ahol a reakció pszeudoelsőrendűvé válik.

Hogyoródi /20./ a klór-hangyaszav-etilészter és etilalkohol reakcióját a gyakorlati szempontból érdekes koncentrációtartományban és hőmérsékleteken vizsgálta. Megállapította, hogy a reakció rendje változik a reakciókomponensek arányával, és több mellékreakció is savorólag hat.

A klór-hangyaszav-metilészter és metilalkohol

reakciójával kapcsolatban magasabb klór-szánsav-észter koncentrációtartományban, magasabb hőmérsékleteken, oldószer nélkül végrehajtott reakciókra vonatkozó adatokat az irodalomban nem találtunk.

A továbbiakban a klór-hangyasav-metilészter és metilalkohol ilyen kísérleti körülmények között végbe-
menő reakciójának vizsgálatáról számolunk be.

11. Kísérleti metodika

A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakció komponensei közül a klór-hangyasav-metilészter, HCl és a H_2O mérésére megfelelő klasszikus analitikai módszereket találtunk. A reakció többi komponensét megkíséreltük gázkromatográfiásan mérni.

A klór-hangyasav-metilészter- metanol reakciójának tanulmányozására (a lemezt és hidegen összerázott reakciójának tanulmányozására) a lemezt és hidegen összerázott reakcióelegyet pyrex üvegből készült gumbfiolákba töltöttük, leferrasztottuk, és különböző ideig a kívánt hőmérsékleteken tartottuk. Méréseinket $30-80^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban végeztük. A reakció befagyasztása a fiolákat 0°C -os vízbe helyeztük. A felületre tapadt vizet abszolút alkoholos mosással távolítottuk el, majd adott mennyiségű abszolútizált benzolban, sárt edényben összetörtük.

A reakció komponensek közül a klór-hangyasav-metilésztert és a HCl -t a Schulek Szabó által savkloridok meghatározására ajánlott módszerrel határoztuk meg. /21./ Mérésként $0,05\text{ N}$, etilalkoholból átkristályosított amidazofen benzolos oldatát használtuk. Az indikátor dimetilsárga volt.

A benzolos oldatban először a HCl -t határoztuk meg. Az elegyben jelenlévő klór-hangyasav-metilészter a

mérést nem zavarta. A HCl meghatározása után a savkloridot felbomló mennyiségű metanollal megbontottuk, amikor dimetilkarbonát mellett HCl keletkezett.



A keletkezett HCl-t ugyancsak 0,05 N amidazofen oldattal mértük.

Az eljárás leírása.

A termosztátból kivett, lehűtött, abszolút etanollal viztelenített /kb. 0,05 - 0,1 g elegyet tartalmazó/ fiolákat 250 ml-es zárt lombikban, amelybe 20 ml benzolt mérünk be, összetörtük, majd 0,05 N amidazofen oldattal dimetilsárga indikátor jelenlétében átcsapd-
oig színig titráltuk. Ezután 50 ml metilalkoholt öntöt-
tünk a reakcióelegybe, melyet visszafolyós hűtővel
60 - 65 °C-on 1 óráig forraltunk. Lehűlés után a hűtő-
cső belsejét 5 ml metilalkohollal átmostuk, és egy
csepp dimetilsárga indikátor hozzáadása után, 0,05 N
benzolos amidazofen oldattal megtitráltuk.

A reakcióelegy H₂O tartalmát Karl Fischer
módszerrel mértük. /21./

A termosztátból kivett, lehűtött, abszolút alkohollal
leüblített /reakcióelegyet tartalmazó/ fiolákat 10 ml
abszolút metilalkoholban zárt edényben összetörtük.

Az elegyet gumidugón keresztül, a kereskedelemben kap-

ható, rendszeresen ellenőrzött titerű mérőoldattal
barna szín megjelenéséig titráltuk.

A reakció komponenseinek minőségi azonosítá-
sát CHROM-3 típusú gáskromatográfival végeztük. Detek-
torként hővezetőképességmérő cellát, vivőgázként H_2 -t
alkalmaztunk.

A kolonna átmérője 0,5 cm, hossza 120 cm volt. A ko-
lonna hőmérsékletét $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra állítottuk be. Állófá-
sítóként 15 % nagyvákuumszir megosztófolyadékot tar-
talmasó Chromosorb W hordozót alkalmaztunk. A detek-
tor fűtőárama 160 mA volt. A minőségi azonosítást
nagy tisztaságu ismert anyagoknak a reakcióelegybe
való keverésével végeztük.

Mivel a reakció gázkomponenseinek azonosítása
és mérése számunkra igen fontos volt, általában az a-
dagolást kapilláristűrtő berendezéssel oldottuk meg.
Az e célra készített fiolákban μl -a pontossággal,
Hamilton fecskendővel bemértük a reakcióelegyet. A
fiolákat leforrasztás és vizszármérés után különböző
ideig a kívánt hőmérsékleten tartottuk. A reakció
befagyasztása után a vastelenített fiolákat egy
kettős csaprendszert segítségével, levegő kizárá-
sával a tűrőberendezésbe ejtettük, és a fiolát üsz-
szetértük. A pillanatszerű elpárologtatásról, ill.
a dugószerű betáplálásról a kapilláristűrtő fűtése
gondoskodott. A fűtőszál mérésével és a fűtő-

áram szabályozásával az elpárologtató tér hőmérsékletét adott hőfokra állítottuk be.

A mennyiségi elemzéseket lángionizációs detektorral végeztük. Vivőgázként H_2 -t használtunk. Állófázisként Chromosorb W hordozóra felvitt 15 % szkválánt alkalmaztunk. Az analízisnél belső standardként benzolt és klórbenzolt használtunk.

Mérések hibája.

Meghatároztuk az általunk használt mérési módszereknél elkövetett hiba nagyságát.

Az egyes mérések középhibáját, / szórását / határoztuk meg a következő képlet segítségével:

$$h_k = \pm \sqrt{\frac{\sum h^2}{n - 1}}$$

ahol h = a középértéktől mért eltérés

n = a mérések száma

A HCl és a klór-hangyászav-acetilészter amidazofenes titrálassal történő meghatározásokkor a szórás értéke:

$$h_k / \text{KHM} / = \pm 0,183 \text{ M/l}$$

$$h_k / \text{HCl} / = \pm 0,0724 \text{ M/l}$$

$$= \pm 0,0156 \%$$

A Karl Fischer módszerrel történő H_2O meghatározásánál a szórási értéke:

$$h_K/H_2O/ = \pm 1,92 \%$$

A gázkromatográfia módszerrel történő mennyiségi elemzésnél az egyes anyagok koncentrációinak szórása:

A klór-hangyasav-metilészter meghatározása esetén:

$$h_K = \pm 0,42 \text{ M/l} \\ \pm 2,05 \%$$

A metilalkohol meghatározása esetén:

$$h_K = \pm 0,104 \text{ M/l} \\ \pm 0,703 \%$$

A dimetil-karbonát meghatározásánál:

$$h_K = \pm 0,103 \text{ M/l} \\ \pm 0,801 \%$$

A széndioxid meghatározásánál:

$$h_K = \pm 0,114 \text{ M/l} \\ \pm 0,508 \%$$

A metilklorid meghatározásánál:

$$h_K = \pm 0,0422 \text{ M/l} \\ \pm 0,139 \%$$

Az egy mérési sorozatra számolt anyagmérleghez a HCl és a klór-hangyasav-metilészter koncentráció változását amidoszfénos titrálással, a H_2O koncentráció változását Karl Fischer módszerrel, a metilalkohol, CO_2 , metilklorid koncentrációinak változását gázkromatográfiában mértük.

Az anyagmérleg számításánál elkövetett hibát mint az összetett mérések véletlen hibáját adhatjuk meg.

$y = f/x/$ függvénykapcsolat esetén

$$dy = \frac{f/x/}{x_1} dx_1 + \frac{f/x/}{x_2} dx_2 + \dots$$

Összefüggés adja meg az összetett mérés véletlen hibáját, ahol $x_1, x_2, x_3, \dots$ a különböző mérési eredmények, és $dx_1, dx_2, dx_3, \dots$ az elkövetett hibák nagysága.

Miután az anyagmérleg számításánál a fenti függvénykapcsolat

$$y = x_1 + x_2 + x_3 + \dots \text{ alakban adható meg,}$$

az elkövetett hiba nagysága

$$dy = dx_1 + dx_2 + dx_3 + \dots$$

Ez az érték $\pm 4.493 \%$ -nak adódott.

Az anyagok előállítása és tisztítása.

Klór-hangyasav-metilészter

Foszgén és metilalkohol reakciójával állítottuk elő, laboratóriumi méretű üvegkolonnában. A reakció során 10 % foszgén fölszáleget állítottunk be, a kolonna hőfoka 60°C volt. A kapott nyersanyagot vízzel semlegesre mostuk, szárítottuk, majd vákuumdesztilláltuk.

Desztillálás után a középső frakciót használtuk fel, melynek minőségét gáskromatográffal ellenőriztük. Az így előállított klór-hangyasav-metilészter szennyezésként mindössze 0,5 - 1,0 % dimetil-karbonátot tartalmazott. Az elővizsgálatok és a későbbi mérések tanúsága szerint ez a mérésnek nem zavarja. Az anyagot 0 °C alatti hőmérsékleten tároltuk és minőségét rendszeresen ellenőriztük.

Metilalkohol

P.a. minőségű "Reanal" metilalkoholt abszolutisáltunk. Mivel ez az anyag a nyomnyi mennyiségű Na szennyezések miatt dimetilsárga indikátorra lugos kórhadtan, nagymolekulás szerves savval, trinitro-benzoesavval abszolutizálás után egy óráig forraltuk, és ismét ledesztilláltuk. Vizsgálatainkhoz a középső - frakciót használtuk fel.

Benzol

P.a. minőségű "Reanal" benzolt használtunk.

Dimetil-karbonát

A klór-hangyasav-metilészter és metilalkohol elegyét a reakció teljes lejártszáráig forraltuk. Az elegyet kiforrálás után 20 %-os CaCl_2 oldattal mostuk, amely a metanol nyomeket eltávolította a rendszerből. A

viessamaradt oldatot NaHCO_3 oldattal, majd vízzel szel-
gesre mostuk, és szárítás után légköri nyomáson frakcio-
náltuk. A gáskromatográfiás vizsgálat szerint az így c-
lállított dimetil-karbonát szennyezéseket nem tartalma-
zott.

Sósav

Felhasználás előtt NaCl -ből és cc. H_2SO_4 -ból állítottuk
elő, és tömény H_2SO_4 -on és CaCl_2 -n átvezetve szárítottuk.

Amidazofen

Etilalkoholból többször átkristályosított amidazofent
alkalmaztunk.

Jelölések.

Továbbiakban, ahol helyhiány miatt feltétlenül szük-
séges az alábbi jelöléseket használjuk:

klor-hangyacsav-metilészter: KHM

dimetil-karbonát: DMK

III. A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakcióival kapcsolatos vizsgálatok.

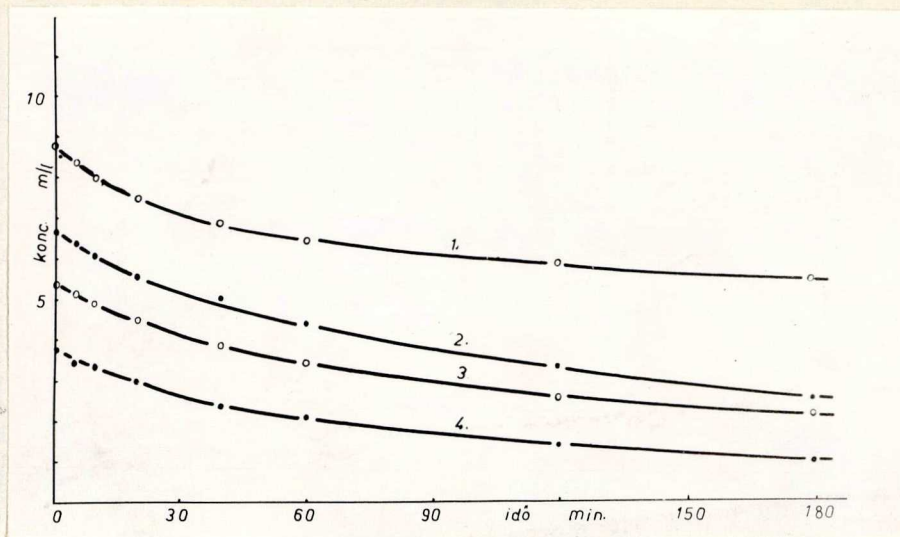
1. A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakciójának formalkinetikai vizsgálata.

1.1 A kezdeti koncentrációk hatása a klór-hangyasav-metilészter átalakulásának sebességére.

Előzetes kísérletek alapján kiválasztottuk azt a koncentrációintervallumot, és hőmérsékletet, amelyen az alkalmazott kísérleti módszer mellett a reakció jól követhető, de a mellékreakciók hatása még elhanyagolható. A kezdeti koncentrációk hatását 6,8 M/l - 3,8 M/l klór-hangyasav-metilészter koncentrációtartományban, és 30 °C-on vizsgáltuk.

A reakciót az egyik fogyó anyag, a klór-hangyasav-metilészter koncentrációjának mérésével követtük nyomon. A klór-hangyasav-metilészter átalakulását az idő függvényében az 1. ábrán tüntettük fel.

A reakció bruttó rendjét a van't Hoff féle differenciális módszerrel határoztuk meg. A különböző kezdeti koncentrációknál felvett koncentráció - idő görbék adott pontjaiban meghatároztuk a görbe differenciálhányadosait. Kétszeresen logaritmikus ábrázolásban egyenest kaptunk, amelynek iránytangense a reakció bruttó rendjét adja meg.

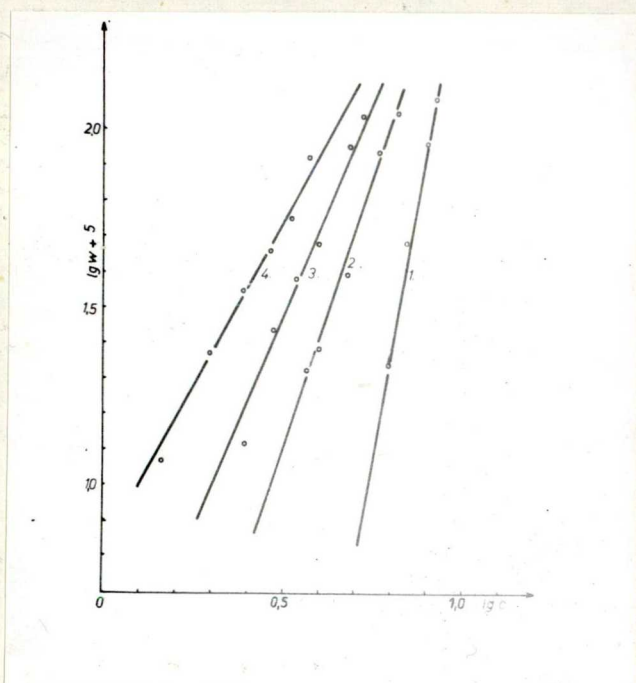


1. ábra.

Koncentráció idő görbék különböző kezdeti koncentrációknál 30 °C-on

Kezdeti metilalkohol koncentrációk:

1. 8,06 M/l 2. 12,19 M/l 3. 14,7 M/l 4. 17,6 M/l



2. ábra.

A reakció bruttó rendjének meghatározása. t: 30 °C.

Kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentrációk:

1. 8,8 M/l 2. 6,7 M/l 3. 5,35 M/l 4. 3,8 M/l

Kezdeti metilalkohol koncentrációk:

1. 8,06 M/l 2. 12,19 M/l 3. 14,7 M/l 4. 17,6 M/l

Megállapíthattuk, hogy a reakció rendje változik az elegy kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentrációjával. A kezdeti koncentrációkat és a hozzájuk tartozó reakciórendeket az 5. táblázatba foglaltuk.

5. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter kezdeti konc, M/l	Reakciórend
8,8	5,5
6,7	3,0
5,35	2,6
3,8	1,8

A reakciórend változását a kezdeti koncentrációkkal jelenlegi adataink alapján nem tudjuk megnyugtatóan értelmezni, de dolgozatunknak ez nem is célja. Ezért a legfontosabb reakciókinetikai adatok számítása céljából, további formálkinetikai vizsgálatainkat abban a koncentrációtartományban folytatjuk, amelyben a reakció harmadrendű.

Később, azoknál a méréseknél, amelyekben a mellékreakciók hatását vizsgáljuk a klór-hangyasav-metilészter-metilalkohol reakciójára, ezt a koncentrációtartományt kiterjesztjük azokra a koncentrációkra is, ahol éppen a mellékreakciók hatására a reakciórend ol-

tér a harmadrendűl.

További vizsgálatainkban, meghatároztuk a klór-hangyasav-metilészter és a metilalkohol részrendjét a reakcióban, ugyancsak van't Hoff féle differenciális módszerrel.

As egyik mérésorozatban a klór-hangyasav-metilészter kezdeti koncentrációját változtattuk, a metilalkohol kezdeti koncentrációját állandó értékre állítottuk be. Oldóeszként benzolt használtunk, amely mint apoláros szerves oldószer a reakció sebességét nem befolyásolta. A mért kezdeti sebességeket a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter koncentrációk M/l	Kezdeti sebességek $v \cdot 10^4 \text{ M.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1,0	0,337
3,0	1,04
5,0	2,02
7,0	2,62

Metilalkohol koncentráció: 1,0 M/l

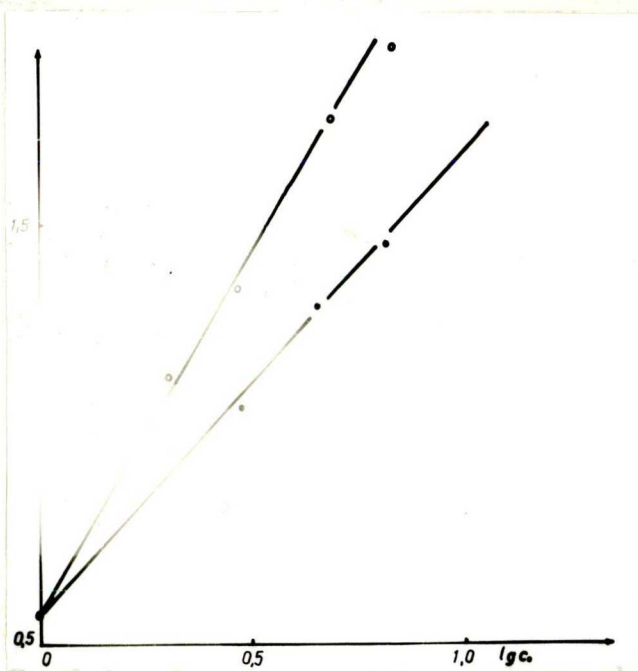
A 7. táblázatban állandó klór-hangyasav-metilészter koncentrációja és változó metilalkohol koncentrációja elegyek kezdeti reakciósebességeit tüntettük fel.

A 4. ábra a mért adatokat kétszeresen logaritmus ábrázolásban tartalmazza.

7. táblázat

Kezdeti metanol konc. M/l	Kezdeti sebességek $v \cdot 10^4 \text{ M.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1,0	0,377
2,0	1,37
3,0	2,24
5,0	5,63
7,0	8,41

A klór-hangyasav-metilészter koncentrációja: 1,0 M/l



3. ábra

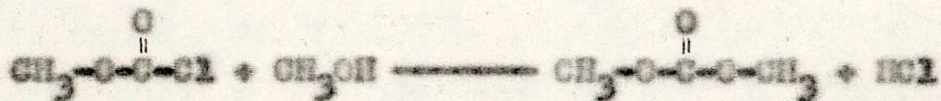
A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakció
részrendje.

1. A klór-hangyasav-metilészter részrendje.

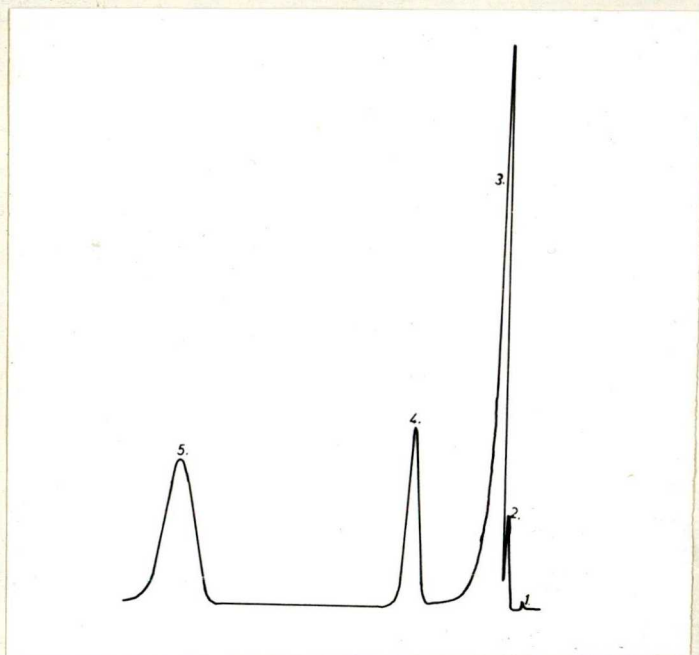
2. A metilalkohol részrendje.

Az egyenesek iránytangenséből megállapítható, hogy a klór-hangyasav-metilészter részrendje a reakcióban 1,0, a metilalkohol részrendje 1,71.

A



reakcióban dimetil-karbonát és HCl keletkezik. Emelkül a reakcióelegyben sikerült H_2O jelenlétét kimutatni, valamint a gáskromatográfia vizsgálatok tanúsága szerint a reakcióelegy CO_2 -t és metilkloridot is tartalmaz. A 4. ábrán egy klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakcióelegy kromatogramja látható.



4. ábra.

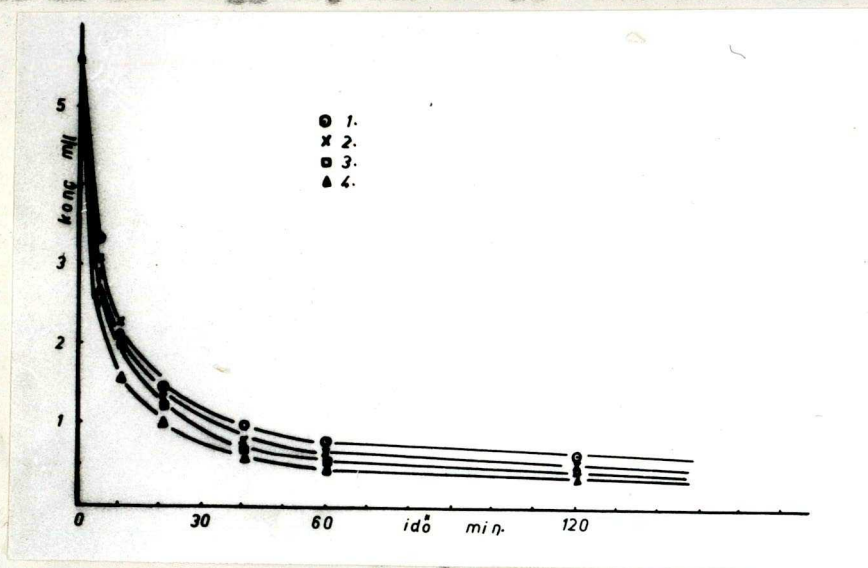
A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakciójának termékei.

1. CO_2 2. CH_3Cl 3. metanol, 4. klór-hangyasav-metilészter 4. dimetil-karbonát.

A CO_2 és metilklorid a vizsgálatainknál alkalmazott hőmérséklettartományban gáz halmazállapotú anyagok, valószínűleg nem befolyásolják a reakció sebességét.

A dietil-karbonát vizsgálataink szerint szintén inert anyagként viselkedik. A HCl és a H_2O befolyásolhatják a reakció sebességét.

Állandó kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentrációja vagy HCl koncentrációját különböző értékekre állítottuk be. A reakciót 80°C -on vizsgáltuk, ezen a hőmérsékleten a mellékreakciók hatása már jól érvényesül. A klór-hangyasav-metilészter koncentráció változását az idő függvényében az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra

A HCl hatása a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióra. $t: 80^\circ\text{C}$

HCl koncentrációk: 1. 13,5% 2. 9,2% 3. 4,5% 4. 0%

Kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentráció: 5,6 M/l

Kezdeti metilalkohol koncentráció: 14,7 M/l

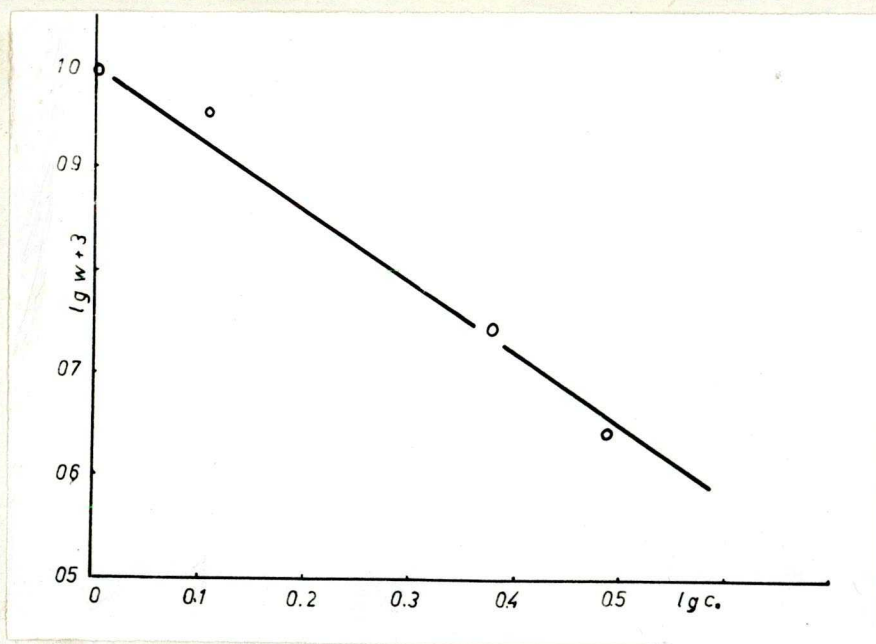
A mért adatok bizonyítják, hogy a HCl fékezően hat a reakció sebességére. A kezdeti sebességek összefüggését a kezdeti koncentrációkkal a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat

Kezdeti HCl konc. M/l	Kezdeti sebességek $v \cdot 10^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0,0	9,66
1,28	8,93
2,39	5,62
3,0	4,41

Kezdeti klór-hangyasav-metilészter konc: 5,62 M/l

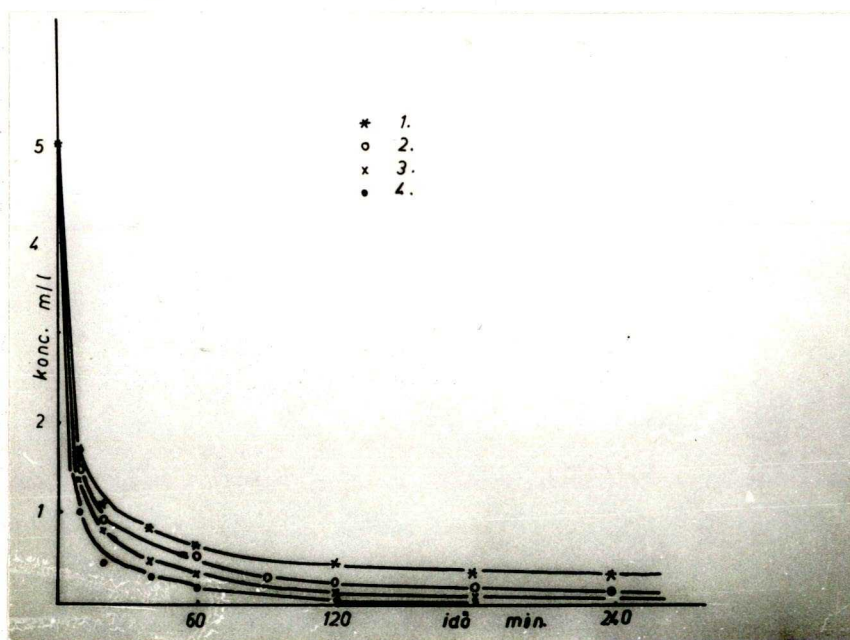
A 6. ábrából megállapítható, hogy a HCl részrendje a reakcióban - 0,75.



6. ábra

A HCl részrendje a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióban $t: 800^\circ$

Feltételezhetjük, hogy a reakcióelegyben kimutatott H_2O is befolyásolja a reakció bruttó rendjét. A 7. ábrán különböző kezdeti H_2O koncentrációjú elegyeknél tapasztalt klór-hangyasav-metilészter koncentráció változását tüntettük fel, $75^\circ C$ -on.



7. ábra

A H_2O hatása a klór-hangyasav-metilészter koncentráció változására. $t: 75^\circ C$

H_2O koncentrációk: 1. 0% 2. 1.0% 3. 2.0% 4. 4.0%

Kezdeti metilalkohol koncentráció: 14,7 M/l

A klór-hangyasav-metilészter átalakulás sebessége a H_2O hatására láthatóan nőtt.

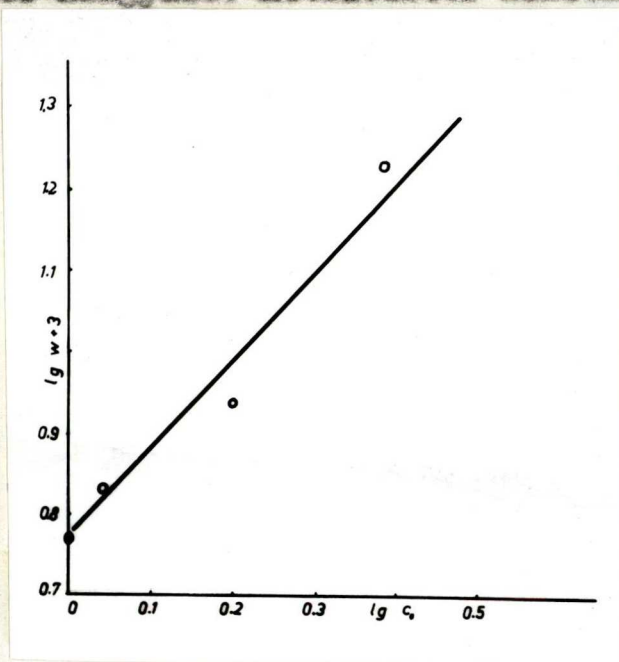
A kezdeti sebességeket és a kezdeti H_2O koncentrációkat a 9. táblázatban foglaltuk össze. A 8. ábra a táblázatban közölt adatokat kétszeresen logaritmikus áb-

résoldásban tartalmazza.

9. táblázat

Kesdeti H_2O konc. M/l	Kesdeti sebességek $v \cdot 10^3 \text{ M.l}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,0	5,91
1,1	6,76
1,58	8,66
2,45	17,3

Kesdeti klór-hangyasav-metilészter koncentráció: 5,1 M/l



8. ábra

A H_2O részrendje a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióban. $t: 75^\circ C$

A H_2O részrendje a reakcióban 1.

A reakció bruttó rendje a

$v = k \cdot [\text{klór-hangyasav-metilészter}]^1 [\text{metanol}]^{1.71} [\text{HCl}]^{-0.75} [\text{H}_2\text{O}]^1$
egyenlet szerint 2,96.

A mért adatoknak a harmadrendű sebességi egyenlet határozottan integrált formájában történő behelyettesítésével kiszámoltuk a sebességi állandók értékét.

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{c_t^{(n-1)}} - \frac{1}{c_0^{(n-1)}} \right)$$

A 10. táblázatban egy 5,35 M/l kezdeti koncentrációjú koncentráció - idő görbe esetén számolt sebességi állandókat tüntettük fel.

10. táblázat

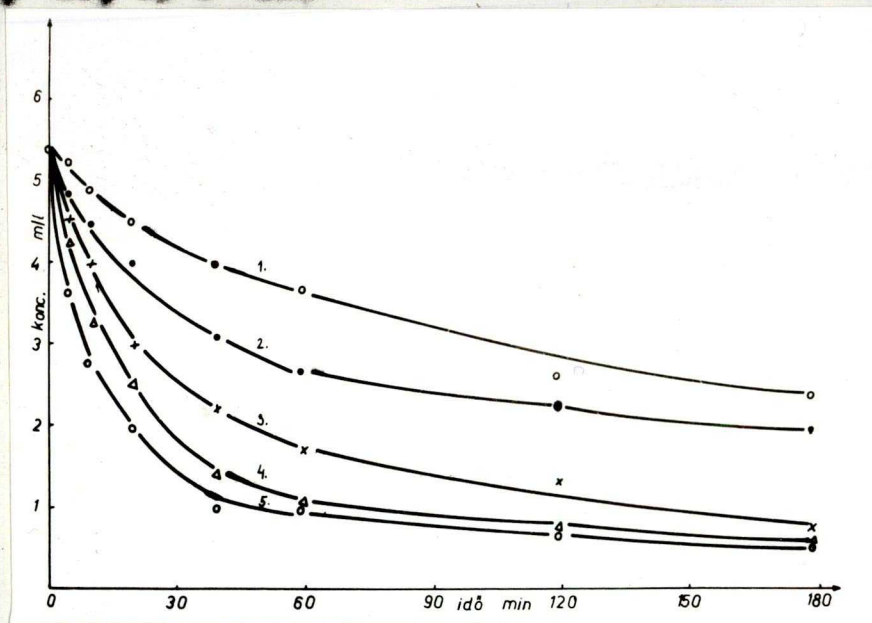
Idő /s/	$k \cdot 10^5 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
300	0,467
600	0,558
1200	0,642
1600	0,604
3600	0,717

$t: 30^\circ \text{C}.$

A sebességi állandók szóródása nem mutat tendenciát, az adott koncentrációtartományban tehát indokolt a sebességi állandók harmadik rend szerinti számítása.

1.2. A hőmérséklet hatása a klór-hangyasav-metilészter átalakulás sebességére.

Azonos kezdeti koncentrációjú elegyeket vizsgáltunk különböző hőmérsékleteken. A 9. ábrán 5,35 M/l kezdeti klór-hangyasav-metilészter és 14,6 M/l kezdeti metanol koncentrációjú elegyek klór-hangyasav-metilészter koncentrációjának változását láthatjuk 30, 40, 50, 60, 65 °C-on.



9. ábra

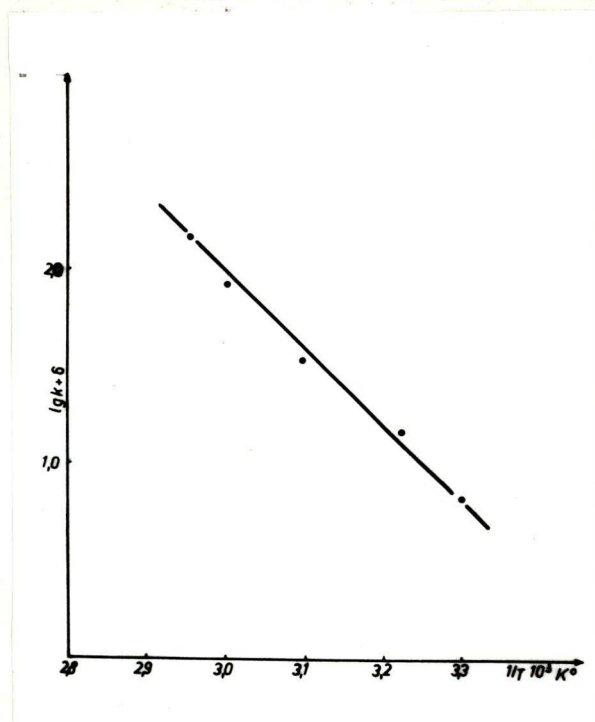
A hőmérséklet hatása a klór-hangyasav-metilészter koncentrációváltozására.

1. 30 °C 2. 40 °C 3. 50 °C 4. 60 °C 5. 65 °C

A 11. táblázat a különböző hőmérsékleteken mért adatokból számolt sebességi állandókat tartalmazza.

11. táblázat

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^5 \cdot \text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$
30	0,642
40	1,51
50	3,45
60	8,51
65	14,87



10. ábra

A sebességi állandó hőfokfüggése.

A sebességi állandók logaritmusának és a hőmérséklet reciproknak összefüggését az 10. ábra mutatja. A mérési pontok közé a legkisebb négyzetek elvénél felhasználásával egyenest húztunk és az egyenes irány -

tangenséből a

$$\Delta H = - 2,303 R \lg$$

összefüggés segítségével meghatároztuk a reakció aktiválási energiáját.

Az állandókonstanst értéket a

$$\lg k_p = \lg A - \frac{\Delta H^\ddagger}{4,573 T}$$

összefüggésből számítottuk.

$$\Delta H^\ddagger = 18,43 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 1,52 \cdot 10^6 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

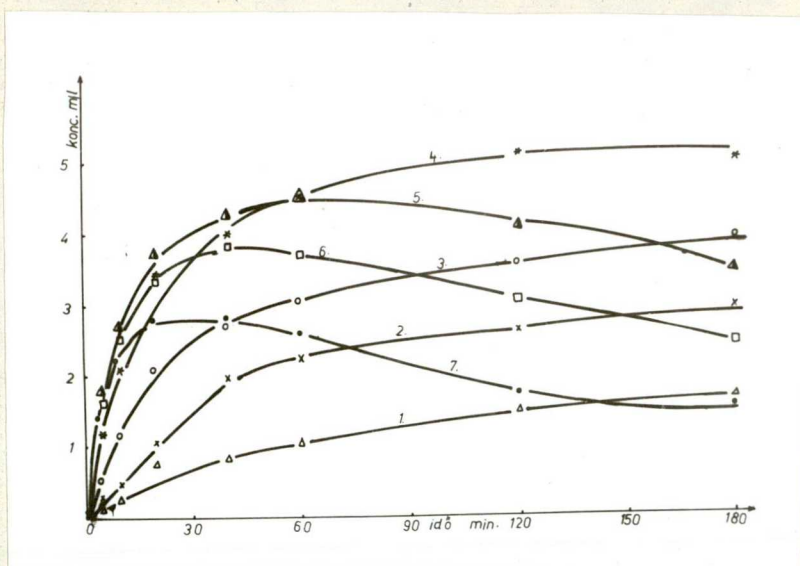
2. A kezdeti koncentráció hatása a reakció sztöchiometriájára.

A klór-hangyász-szén-dioxid-éter - metilalkohol reakciójában szén-dioxid mellett HCl keletkezik a következő reakcióban:



A keletkező HCl mennyiségét a klór-hangyász-szén-dioxid-éter koncentráció mellett minden esetben mértük.

A 11. ábrán a HCl koncentráció növekedését tüntettük fel az idő függvényében, különböző kezdeti koncentrációja reakcióelegyekben, 65 °C-on.



11. ábra

A kezdeti koncentráció hatása a HCl keletkezésére.

A klór-hangyasav-metilészter kezdeti koncentrációi;

1. 11,7 M/l 2. 10,8 M/l 3. 10,1 M/l 4. 8,87 M/l
5. 6,68 M/l 6. 5,55 M/l 7. 3,86 M/l $t : 65^{\circ}\text{C}$

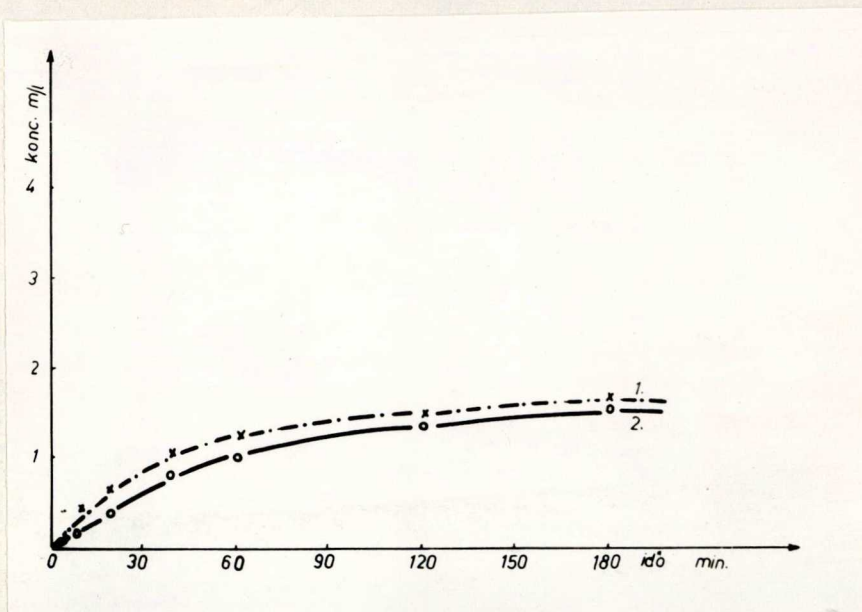
Kezdeti metanol koncentrációk: 1. 2,17 M/l 2. 3,42 M/l

3. 4,8 M/l 4. 8,06 M/l 5. 12,19 M/l 6. 14,7 M/l

7. 17,6 M/l.

Az ábrán látható, hogy a görbéknek alkohol feleslegénél maximumgörbe jellegük van. Mivel minden mérési sorozatban osztható az a HCl koncentráció, amelynek a reakcióban keletkeznie kellett, ellenőrizhető, hogy sztoichiometrikus-e a HCl keletkezése.

A 12. ábrán a 11,4 M/l kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentrációja, a 13. és a 14. ábrán a 6,68 M/l és a 3,82 M/l kezdeti koncentrációja előgy esetén mért és számított görbék láthatók.



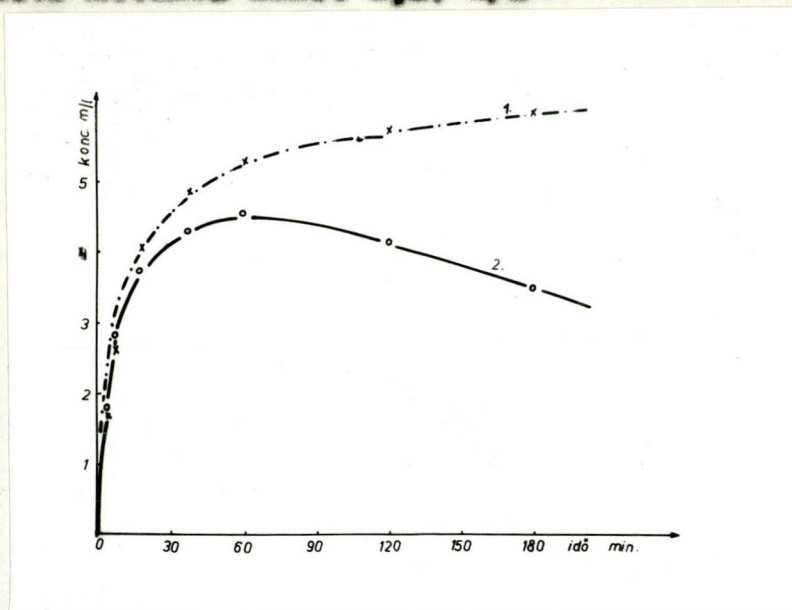
12. ábra

A klór-hangyasav-metilészter átalakulásából számított és mért HCl koncentráció változása az idő függvényében.

1. számított HCl M/l 2. mért HCl M/l $t: 65^{\circ}\text{C}$

Keszdeti klór-hangyasav-metilészter konc: 11,75 M/l

Keszdeti metanol konc: 2,17 M/l



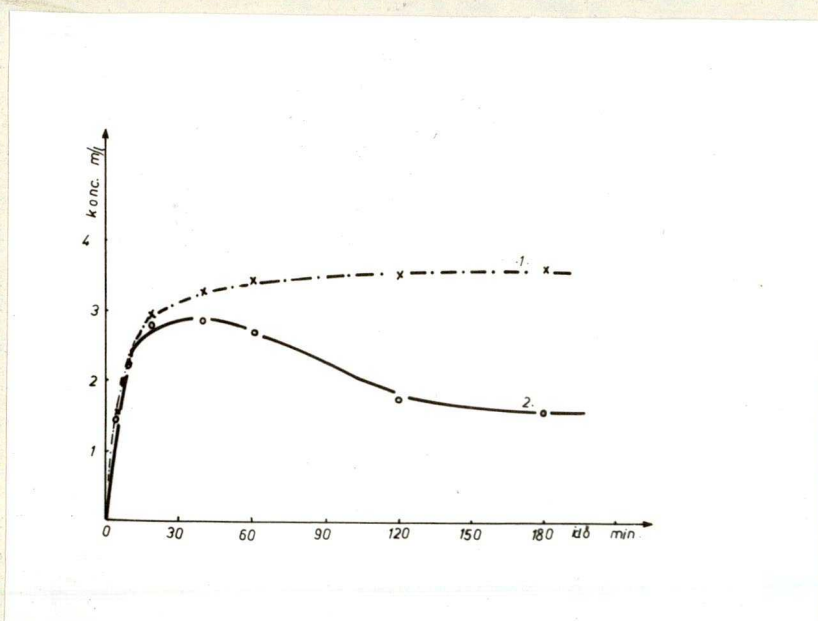
13. ábra

A klór-hangyasav-metilészter átalakulásából számított és mért HCl koncentráció változása az idő függvényében.

Keszdeti HME konc: 6,68 M/l. $t: 65^{\circ}\text{C}$

Keszdeti metanol konc.: 12,19 M/l

1. számított HCl konc. M/l, 2. mért HCl konc. M/l.



14. ábra.

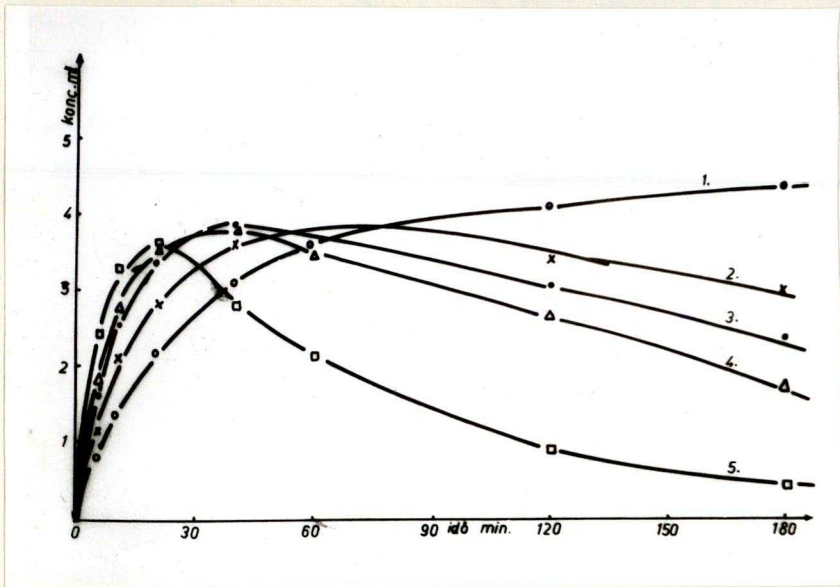
A klórhangyasav-metilészter átalakulásából számított és mért HCl koncentráció változása az idő függvényében. Kezdeti klór-hangyasav-metilészter konc. 3,38 M/l kezdeti metanol konc. 17,6 M/l $t: 65^{\circ}\text{C}$
1. számított HCl M/l 2. mért HCl M/l.

A három görbe bizonyítja, hogy a klór-hangyasav-metilészter kezdeti koncentrációjának csökkentésével, illetve az alkohol koncentrációjának növelésével a HCl hiánya nő.

Vérhető, hogy a hőmérséklet változása is hatással van a HCl keletkezésének sztochiometriájára.

3. A hőmérséklet hatása a reakció esztékhionometriájára.

A 15. ábrán azonos kezdeti koncentrációjú elegyek reakciójában, különböző hőfokokon mért HCl koncentrációkat ábrásoltuk az idő függvényében.



15. ábra

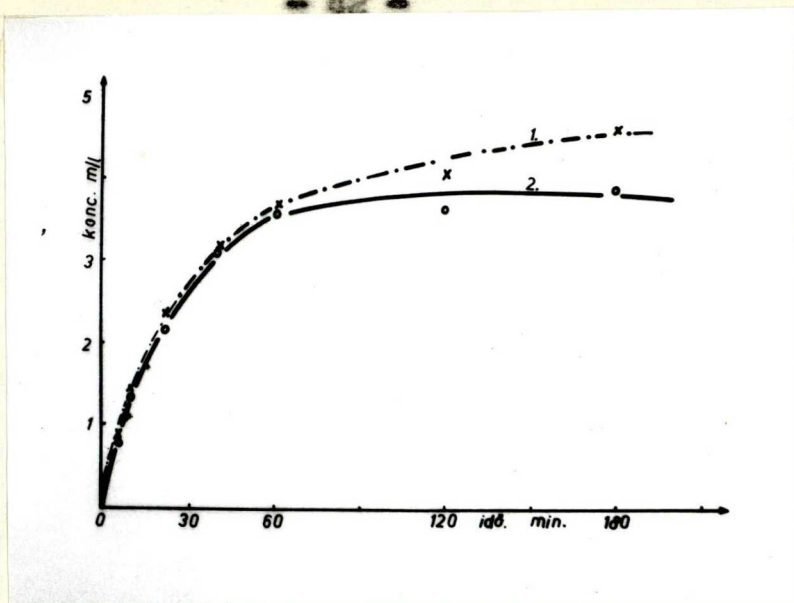
Hőmérséklet hatása a HCl keletkezésére.

Kezdeti klór-hangyacsav-metilészter koncentráció 5,35 M/l

Kezdeti metilalkohol koncentráció 14,7 M/l

1. 50 °C 2. 60 °C 3. 65 °C 4. 70 °C 5. 80 °C

A HCl keletkezésének maximumörbe jellege a hőmérséklet emelkedésével nő. Egy ábrán feltüntetve a számított és mért HCl koncentrációk változását, az adatok azt bizonyítják, hogy a hőmérséklet emelkedésével nő a HCl hiánya. / 16. 17. 18. ábrák./



16. ábra

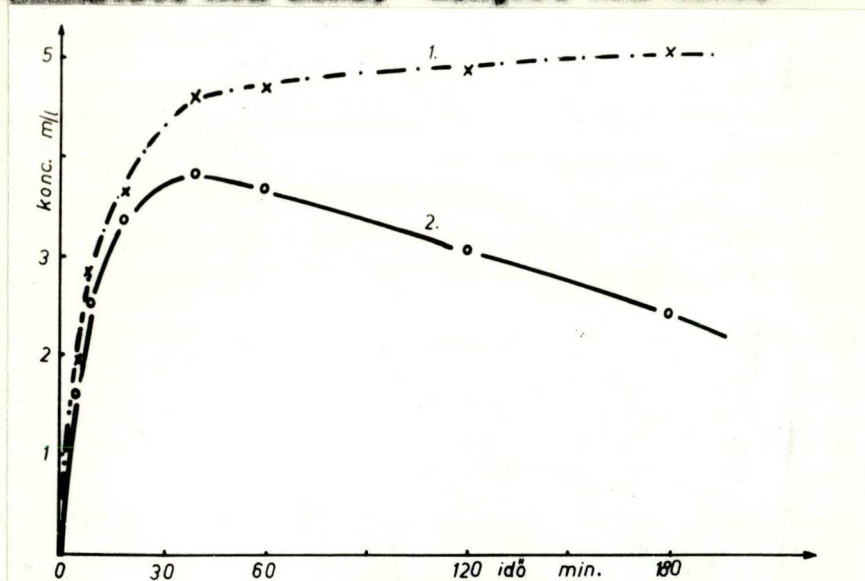
A klór-hangyasav-metilészter átalakulásából számított és mért HCl koncentráció változása az idő függvényében.

Keseteti metanol konc: 14,7 m/l

Keseteti klór-hangyasav-metilészter konc: 5,37 m/l

t: 50 °C

1. számított HCl konc. 2. mért HCl konc.



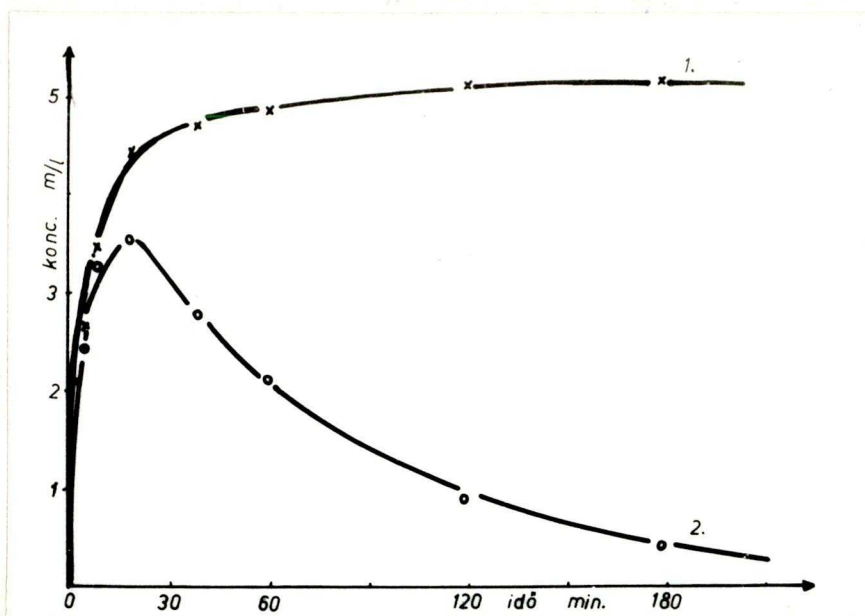
17. ábra

A klór-hangyasav-metilészter átalakulásából számított és mért koncentrációk változása az idő függvényében.

Keseteti klór-hangyasav-metilészter konc. 5,36 m/l.

Keseteti metanol konc. 14,7 m/l t: 65 °C

1. számított HCl m/l 2. mért HCl m/l.



10. ábra

A klór-hangyacsav-metilészter átalakulásából számított és mért HCl koncentrációk változása az idő függvényében.

Kisodeti klór-hangyacsav-metilészter koncentráció 5,37 M/l

Kisodeti metanol konc: 14,7 M/l. $t: 60^{\circ}\text{C}$

1. számított HCl koncentráció

2. mért HCl koncentráció

Ezek az adatok azt bizonyítják, hogy a HCl hiányát okozó mellékreakció az az alkohol koncentráció növekedésével és a hőmérséklettel. Mivel a reakciótermékek között H_2O -t és metilkloridot is kimutattunk, fel kell tételeznünk, hogy az a mellékreakció a következő egyenlettel jellemezhető:



Hinschwood /22/ végzett méréseket a metilalkohol és

a HCl hőfelszívhatóságának sebességével kapcsolatban. Megállapította, hogy a reakció bimolekulás, másodrendű, aktiválási energiája 26,900 kcal/mol.

Mivel vizsgálataink hőfokán és körülményei között jelentős mennyiségű H_2O keletkezhet a reakcióelegyen, amely, mint azt az előzőekben kimutattuk, befolyásolja a reakció sebességét, részletesen meg kell vizsgálnunk a H_2O hatását a klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakciójára.

4. A klór-hangyasav-metilészter hidrolizisének vizsgálata.

60 °C-on, 10,8 M/l és 5,6 M/l kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentrációjú elegyekben a HCl és klór-hangyasav-metilészter koncentráció változása mellett nyomon követtük a H₂O koncentráció változását is az elegyben, Karl Fischer módszerrel, külön mintából. Mérési adataink a 19. és a 20. ábrán láthatók.

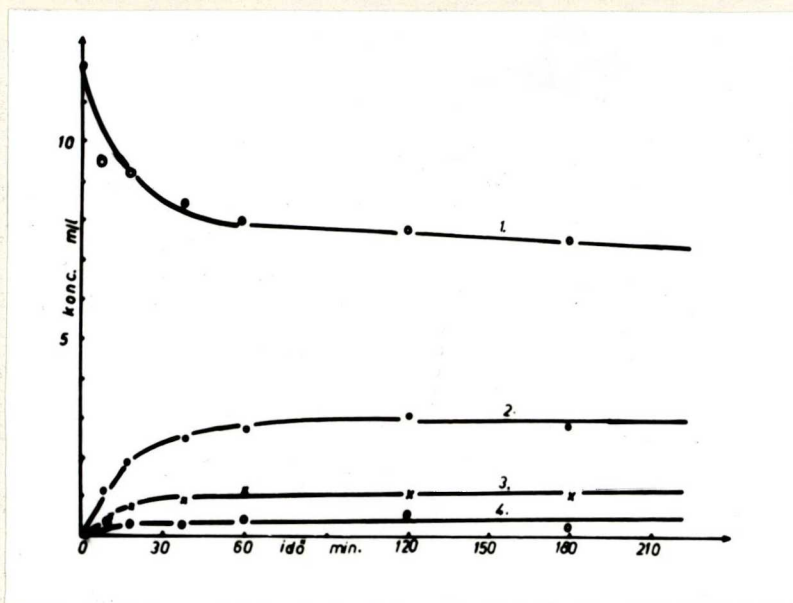
A számított és a mért koncentrációértékek közti különbség azt bizonyítja, hogy a keletkezett H₂O valamilyen mellékreakcióban sokkal továbbreagál.

A H₂O hiány meggyőzésénél először a klór-hangyasav-metilészter hidrolizisére kell gondolnunk, mint mellékreakcióra.



A klór-hangyasav-metilészter hidrolízise az ipari szempontból fontos magasabb hőmérsékleteken jelentősen befolyásolja a dimetil-karbonát kitermelést.

A klór-hangyasav-metilészter hidrolizisének vizsgálatát a reakció termékeinek minőségi azonosításával kezdtük. HCl, metilalkohol, dimetil-karbonát, CO₂ és metilklorid képződését tapasztaltuk.



19. ábra

A H_2O koncentráció változása az idő függvényében.

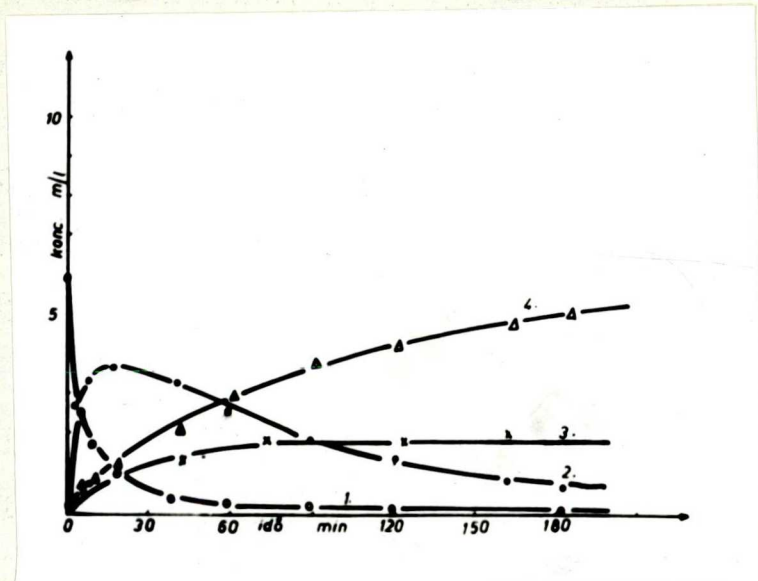
Hőmérséklet $80^\circ C$

Kezdeti metanol konc. 3,42 M/l

Kezdeti klór-hangyasav-metilészter konc. 11,82 M/l

1. klór-hangyasav-metilészter M/l 2. HCl M/l

3. elméleti H_2O M/l 4. mért H_2O M/l



20. ábra

A H_2O koncentráció változása az idő függvényében.

Kezdeti metanol konc: 14,7 M/l $t: 80^\circ C$

Kezdeti klór-hangyasav-metilészter konc. 5,95 M/l

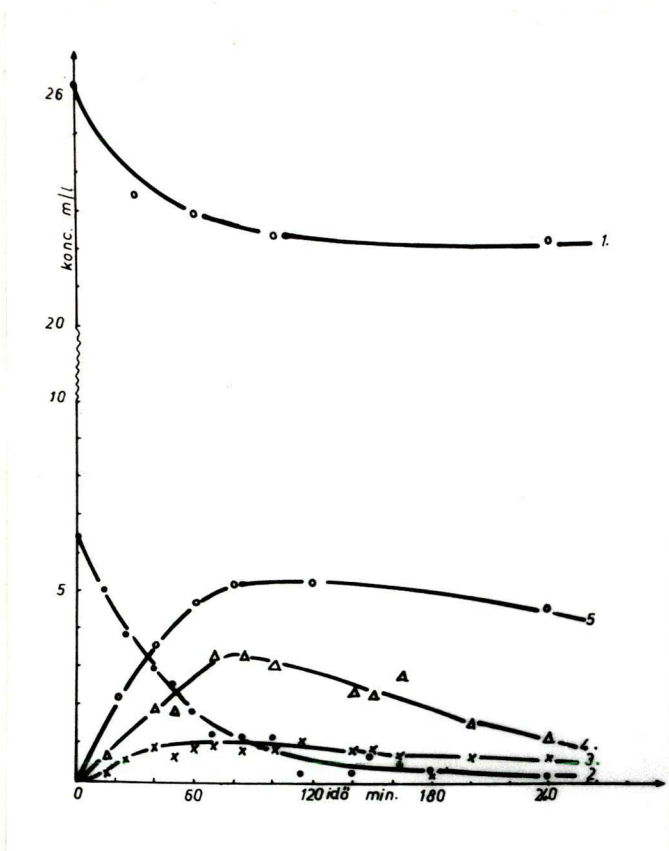
1. klórhangyasav-metilészter M/l 2. HCl M/l

3. mért H_2O M/l 4. elméletileg számolt H_2O M/l

Meghirdítettük az összes reakciókomponens mérését.

A HCl és a klór-hangyasav-metilészter koncentrációinak változását oxidasofenes titrálással mértük, a H_2O koncentrációt Karl Fischer titrálással határoztuk meg. A metilalkohol és a dietil-karbonát koncentrációváltozását gáskromatográfiánan követtük, benzol belső standard segítségével.

Mérési adataink a 21. ábrán láthatók.



21. ábra.

A klór-hangyasav-metilészter hidrolízisének vizsgálata.

1. H_2O M/l 2. klór-hangyasav-metilészter M/l

3. dietil-karbonát M/l 4. metanol M/l 5. HCl M/l.

t: 80 °C

Miután jelentős mennyiségű HCl és metilalkohol képződését tapasztaltuk, a következő reakciót írhatjuk fel:

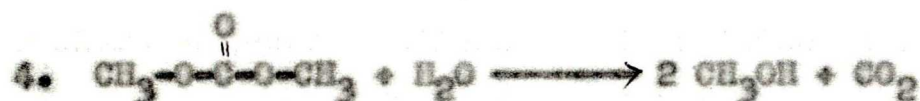


Mind a HCl, mind a metilalkohol görbéje maximum jellegű, ami azt bizonyítja, hogy újabb reakciókban vesznek részt. Eddigi vizsgálataink alapján ezek a reakciók:



egyenletekkel jellemezhetők.

A dimetil-karbonát koncentrációváltozásait jellemző görbe szintén maximumjellegű, tehát számolnunk kell a dimetil-karbonát további reakciójával is.



A későbbiekben szükséges ennek a reakciónak további részletes vizsgálata, hiszen magasabb hőmérsékleten nagydrtókban csökkentheti a dimetil-karbonát kitermelését.

A felírt reakciók alapján a HCl hiányából a CH_3Cl , a H_2O hiányából a CO_2 koncentrációja számítható.

Igy valamennyi reakciótermék koncentrációjának ismeretében kiszámíthatjuk a reakció anyagmórtéget.

12. táblázat

A klór-hangyasav-metilészter hidrolizisének anyagmórtége.

Idő	Mólok száma 100 g reakcióelegyben							
/min/	H ₂ O	KHM	metanol	HCl	DMK	CO ₂	CH ₃ Cl	Σ
0	2,40	0,600	0	0	0	0	0	100,0
20	2,27	0,400	0,074	0,205	0,037	0,177	0	99,85
40	2,18	0,270	0,168	0,335	0,074	0,270	0	100,0
60	2,13	0,168	0,261	0,437	0,084	0,316	0	99,98
120	2,07	0,065	0,270	0,484	0,084	0,437	0,056	99,33
180	2,07	0,028	0,177	0,456	0,065	0,503	0,121	96,3

Ezt az anyagmórtéget a feltételezett mechanizmus bizonyítékként fogadhatjuk el, mivel a 100 % -tól való eltérés nem jelentős.



5. A dimetil-karbonát bomlásának vizsgálata.

A klór-hangyasav-metilészter hidrolizálásánál tapasztaltak szerint a dimetil-karbonát koncentráció változását leíró görbe maximumgörbe, tehát a reakcióelegyben fellépnek olyan mellékreakciók, amelyek a keletkezett dimetil-karbonát bomlását idézik elő. Ezek a reakciók valószínűleg a klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakcióiban is fellépnek, ahol a dimetil-karbonát koncentráció csökkenését okozzák.

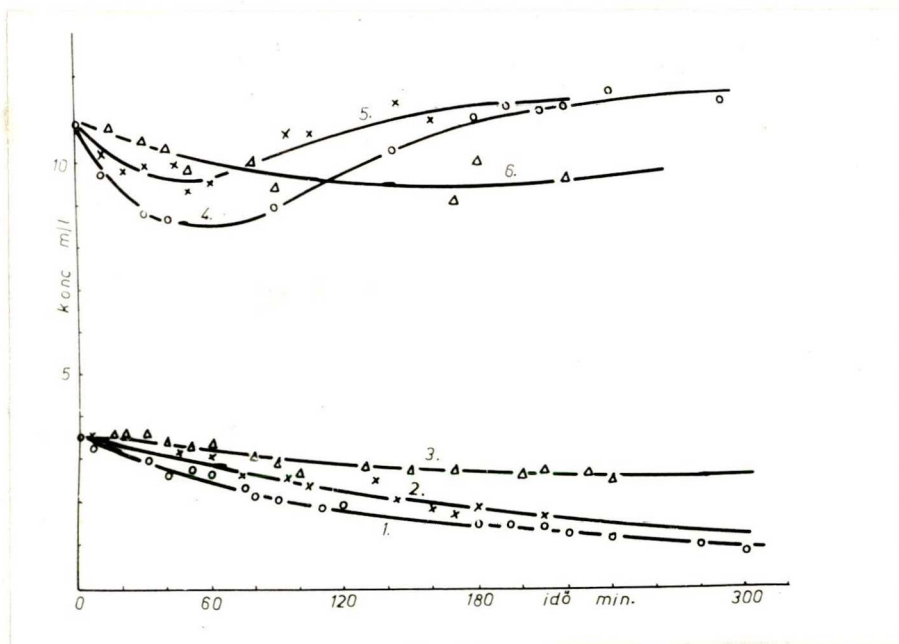
A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol alkoholfelcseréjében vezetett reakciójánál, a dimetil-karbonát koncentráció maximumában a reakcióelegyben HCl és metilalkohol van jelen, a dimetil-karbonát és a klór-hangyasav-metilészter mellett. Ezért vizsgálatainkat dimetil-karbonátot, metilalkoholt és HCl-t tartalmazó elegyekkel végeztük.

A minőségi azonosítás során kimutattuk, hogy hosszabb ideig 60°C -on tartott dimetil-karbonát - metanol - HCl elegyben CO_2 , CH_3Cl és H_2O keletkezik. A reakcióelegyben kimutatott CO_2 csak a dimetil-karbonát bomlásából származhat.

Részletesebb vizsgálataink első lépéseként állandó kezdeti metilalkohol koncentrációjú dimetil-karbonát-metanol elegyeket reagáltattunk 60°C -on, az elegyek kezdeti HCl koncentrációját változtattuk.

Gáskromatográfián a dimetil-karbonát és metilalkohol, titrálással a HCl és a H_2O koncentráció változását mértük.

A 22. ábrán a különböző kezdeti HCl koncentrációja elegyeknél mért metilalkohol és dimetil-karbonát koncentrációkat tüntették fel.

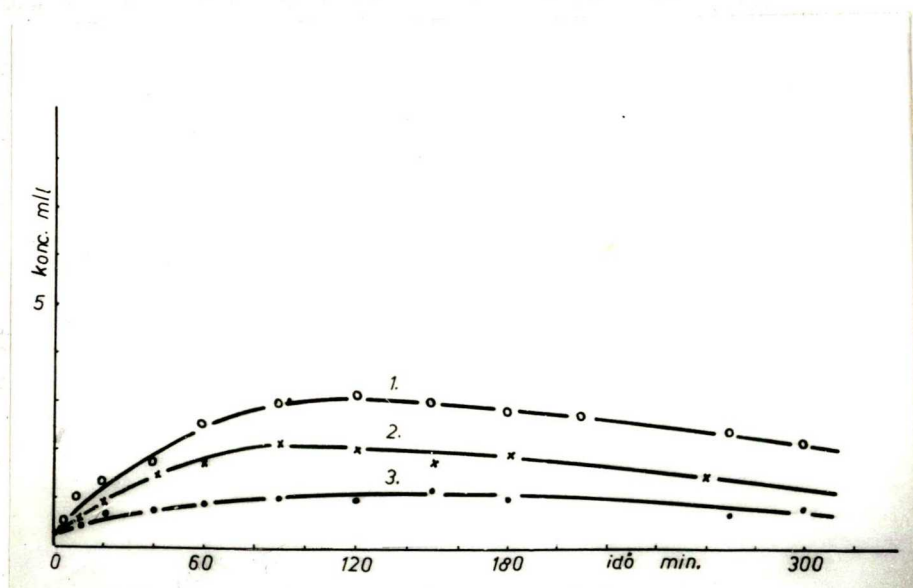


22. ábra

A dimetil-karbonát bomlásának vizsgálata.

1. dimetilkarbonát konc M/l	Kezdeti HCl konc: 5,44 M/l
4. metilalkohol konc. M/l	" " " "
2. dimetilkarbonát konc. M/l	Kezdeti HCl konc: 4,26 M/l
5. metilalkohol konc. M/l	" " " "
3. dimetil-karbonát konc. M/l	Kezdeti HCl konc: 1,98 M/l
6. metilalkohol konc. M/l	" " " "

A dimetil-karbonát koncentráció csökkenésének sebessége az elegy HCl koncentrációjának növekedésével nő. Érdekes következtetéseket vonhatunk le a metilalkohol koncentráció változásából. A metanol koncentráció változásában két reakció játszhat szerepet, az egyik reakció a metilalkohol koncentráció csökkenését, a másik a növekedését okozza.



23. ábra

A kezdeti HCl koncentráció hatása a H_2O képződésének sebességére, dimetil-karbonát - metilalkohol - HCl elegyben.

Kezdeti HCl koncentráció: 1. 5,44 M/l
2. 4,26 M/l
3. 1,98 M/l

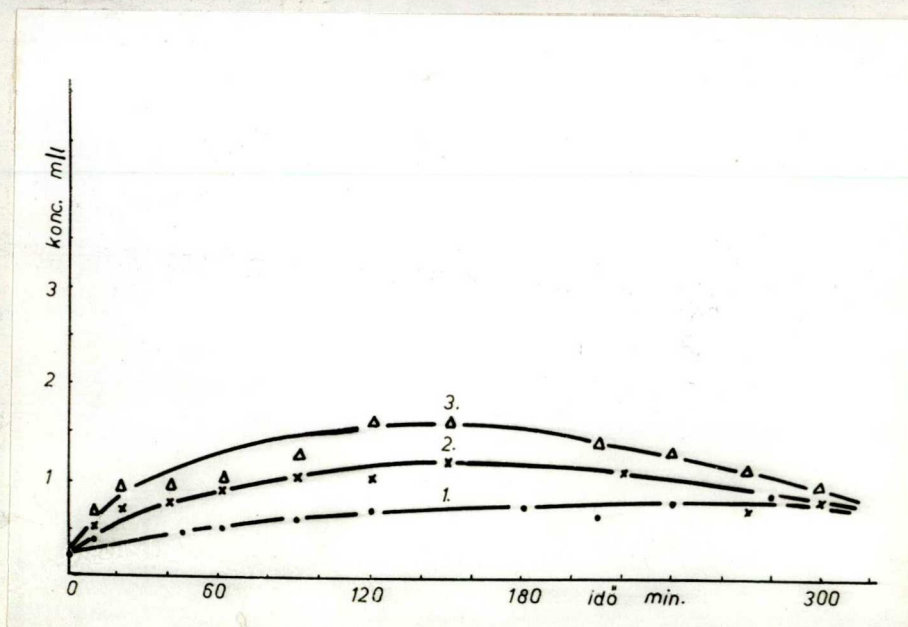
Dimetil-karbonát konc.: 3,66 M/l

Metilalkohol konc.: 10,8 M/l

A 23. ábrán a különböző HCl koncentrációjú dimetil-kar-

benit - metanol elegyek H_2O koncentrációjának változását láthatjuk. A HCl koncentráció növekedésével a H_2O képződés sebessége, valamint a görbe maximumgöbe jellege nő.

Vizsgálataink második részében az elegyek kezdeti HCl koncentrációját állandó értéken tartottuk, és a metilalkohol és diacetil-karbonát arányát változtattuk.



24. ábra

A kezdeti metilalkohol koncentráció hatása a H_2O képződésének sebességére, diacetil-karbonát - metanol - HCl elegyen.

Kezdeti HCl konc.: 1.98 M/l

1. diacetil-karbonát konc.: 7.24 M/l ; metanol konc: 4.55 M/l

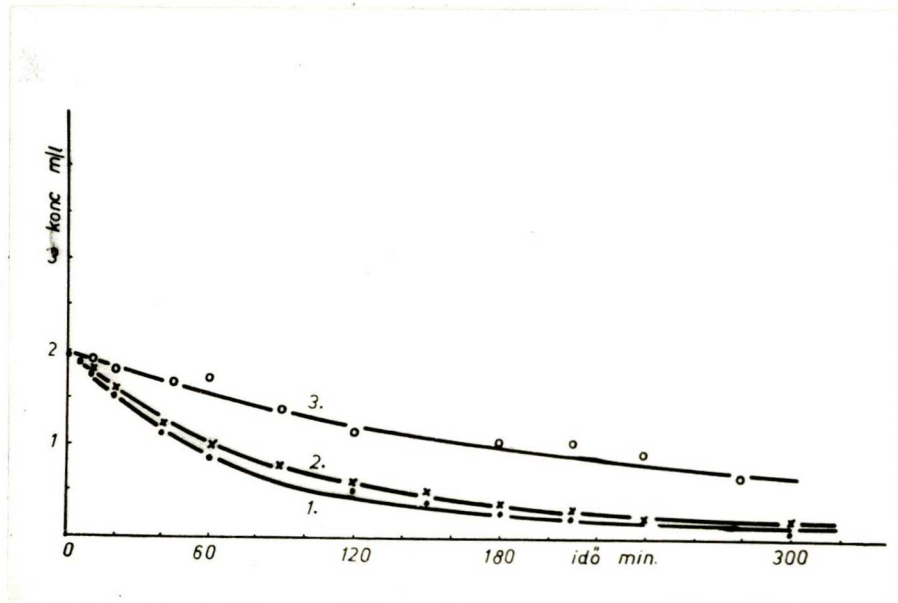
2. " " 13.63 M/l : " " : 10.9 M/l

3. " " 14.5 M/l : " " : 22.5 M/l

A 24. ábrán különböző kezdeti metilalkohol koncentrációjú elegyek H_2O koncentrációjának változását tüntettük

fel. A metanol koncentráció növekedésével a H_2O képződés sebessége nőtt.

Ugyanacsak nő a metilalkohol kezdeti koncentrációjának növekedésével a HCl koncentráció csökkenésének sebessége, / 25. ábra/



25. ábra

A metilalkohol kezdeti koncentrációjának hatása a HCl koncentráció csökkenésének sebességére.

- | | | | | |
|----|------------------------|---------------|---------------|--------------|
| 1. | dimetil-karbonát konc: | 4,50 M/l; | metanol konc: | 22,5 M/l |
| 2. | " | " : 3,63 M/l; | " | " : 10,9 M/l |
| 3. | " | " : 7,24 M/l; | " | " : 4,55 M/l |

Eddigi vizsgálataink és a most közölt adatok alapján felírhatjuk, hogy első lépésben a HCl és a metilalkohol lép reakcióba.



A keletkezett H_2O továbbreagál a dimetil-karbonáttal:



Feltételezhetjük, hogy a jelenlévő HCl -ből származó H^+ -ok katalizálják a dimetilkarbonát hidrolízisét.

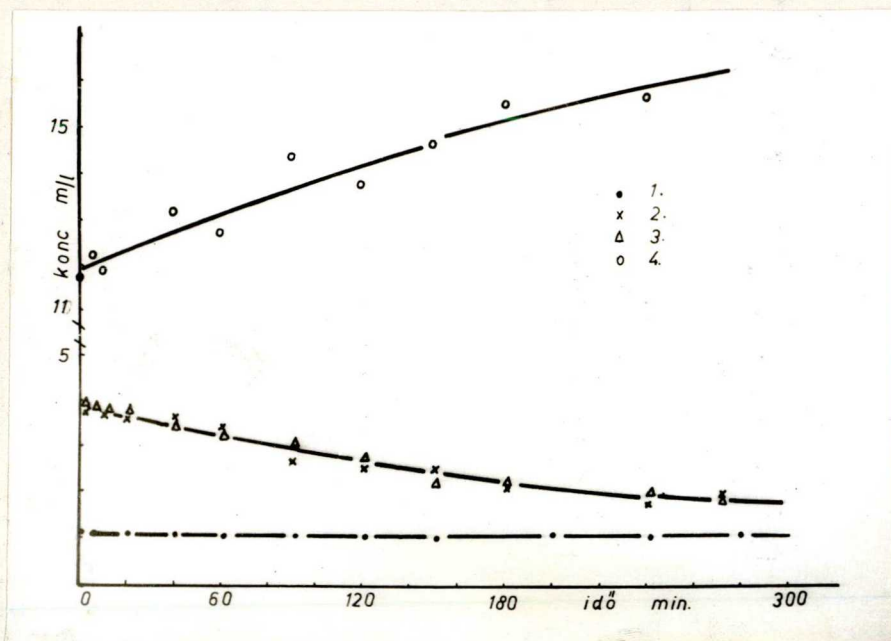
Eznek eldöntésére további vizsgálatokat végeztünk.

Mértük a dimetil-karbonát semleges hidrolízisét, $100^\circ C$ -on. Metilalkohol és CO_2 képződését tapasztaltuk, azonban az észlelt bomlás olyan kis mértékű volt, hogy az adatokból kvantitatív következtetéseket nem vonhattunk le.

Dimetil-karbonát - metanol - H_2O - H_2SO_4 elegyet vizsgáltuk $80^\circ C$ -on. A H_2SO_4 ilyen körülmények között a metilalkohollal nem lép reakcióba, de biztosítja a rendszerben a H^+ -ok jelenlétét.

A 26. és 27. ábrán található a mérési adatok. A két méréssorozathál a kezdeti koncentrációk alapján a H_2O koncentrációjában különböztek.

Az ábrák igazolják eddigi feltételezésünket, a dimetilkarbonát és H_2O koncentrációk csökkenésének sebessége azonos, a H^+ -koncentráció nem változik, a metilalkohol koncentráció növekedése a dimetil-karbonát koncentráció csökkenésének kétszerese.



26. ábra

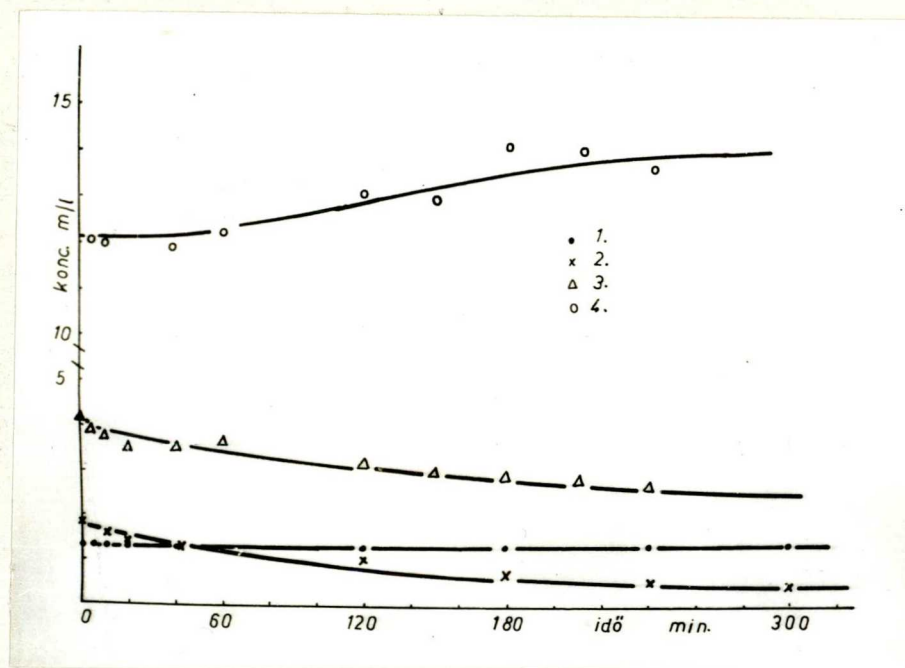
A dimetil-karbonát bomlásának vizsgálata.

1. H_2SO_4 H/l

3. H_2O H/l

2. dimetil-karbonát H/l

4. metanol H/l



27. ábra

Dimetil-karbonát bomlásának vizsgálata.

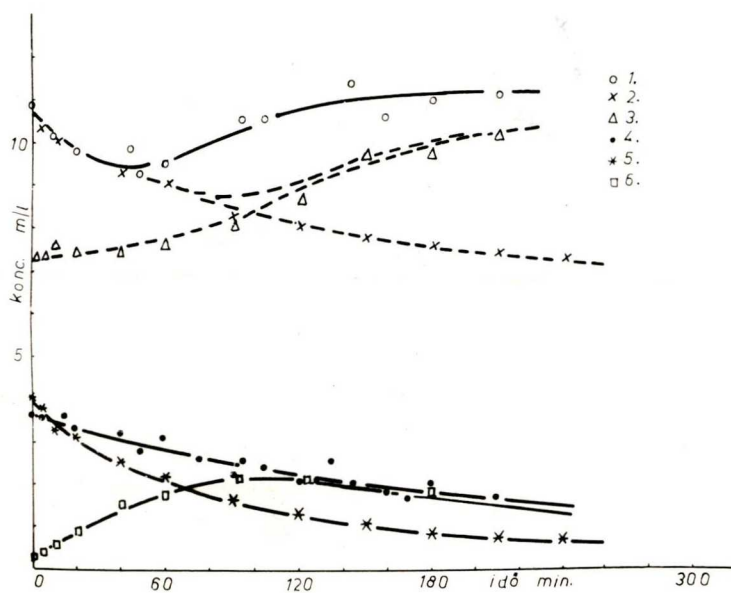
1. H_2SO_4 H/l

3. dimetilkarbonát H/l

2. H_2O H/l

4. metanol H/l

Vissgáljuk meg most a dimetil-karbonát bomlásának sztoichiometriáját a metilalkohol koncentráció változásán keresztül, részletesen.



28. ábra.

Dimetil-karbonát bomlásának vizsgálata.

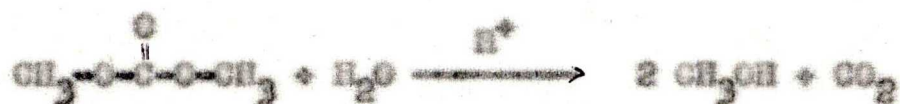
1. mért metanol M/l 2. számított metanol csökkenés M/l
3. számított metanol növekedés M/l
4. Dimetil-karbonát M/l 5. HCl M/l 6. H₂O M/l

A 28. ábrán a 4,0 M/l HCl, 3,6 M/l dimetil-karbonát, és 10,8 M/l metilalkohol kezdeti koncentrációjú elegy valamennyi komponensének koncentrációváltozását láthatjuk. Az ábrán feltüntetettük a



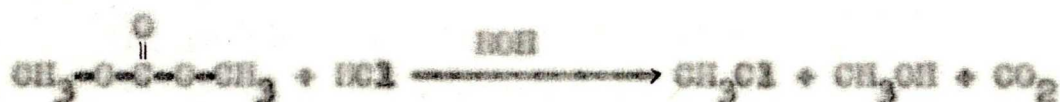
alapján számolt metilalkohol koncentráció csökkenést, és

a



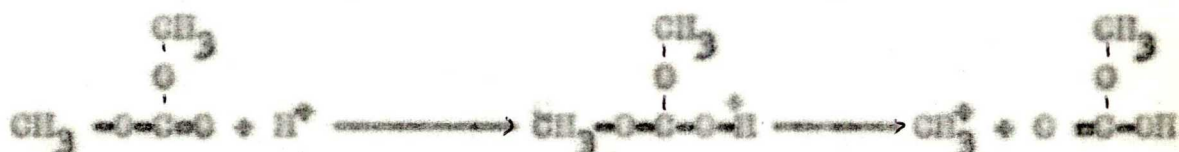
reakció alapján számolt metilalkohol koncentráció növekedést.

A mért és számított görbékkel felrajzolt eredő görbe különbözik, ez arra mutat, hogy a reakcióban résztvevő HCl-nak csak egy része lép reakcióba a metanollal, tehát feltehetően felírhatjuk a



reakciót is.

Valószínűnek látszik, hogy ez a reakció a következő mechanizmus szerint játszódik le:



Végül felírtuk a reakció anyagmérlegét a fenti reakciókés és a 28. ábra alapján. A CH_3Cl koncentrációt a HCl hiányából, a CO_2 koncentrációt a dimetil-karbonát hiányából számítottuk.

13. táblázat

A dimetil-karbonát bomlásának anyagmérlege.

Idő /min/	A mólok száma 100 g reakcióelegyben						
	metanol	DMK	HCl	H ₂ O	CH ₃ Cl	CO ₂	Σ
0	1,324	0,441	0,490	0	0	0	100,0
20	1,214	0,405	0,368	0,110	0,159	0,037	100,34
40	1,160	0,380	0,307	0,159	0,190	0,074	98,37
60	1,200	0,343	0,245	0,208	0,234	0,098	98,21
120	1,280	0,257	0,114	0,257	0,338	0,184	100,12
180	1,370	0,210	0,098	0,233	0,392	0,221	100,0

Az anyagmérleg csak a kísérleti hibán belül tér el a 100 %-tól, tehát mint a feltételezett mechanizmus bizonyítékát fogadhatjuk el.

A fenti adatok igazolják, hogy a klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakció mellett a dimetil-karbonát savkatalizált hidrolízise is lejátszódik, és ez a reakció okozza, hogy a dimetil-karbonát koncentráció változása maximumon megy át.

6. A klór-benzoyl-metilészter - metilalkohol reakció anyagmérlege.

Az eddig ismerttetett vizsgálataink alapján megállapíthatjuk, hogy a



reakció mellett az alábbi mellékreakciókkal kell számolnunk:



Ha csak a reakciók a valódságot tükrözik, a HCl hiányából egyértelműen számíthatjuk a CH_3Cl móljainak számát, míg a dimetil-karbonát hiánya a CO_2 móljainak számát adja meg. A felírt mechanizmus helyességét azonban csak akkor tekinthetjük igazoltnak, ha a CH_3Cl és CO_2 koncentrációját mérve a számított és mért értékek egyezését tapasztalunk.

Hővesettségmérő cellát alkalmazva detektorként az eddig mért komponensek mellett a CO_2 mérése is lehetővé válik. A kalibráláshoz szükséges CO_2 -t a $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3 = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ egyenlettel jellemezhető reakcióból nyertük. A gázkromatográf elpárologtató torába NaHCO_3 -t helyestünk, majd ismert HCl koncentrációjú metanol oldatokat adagoltunk be. A HCl a NaHCO_3 -ból pillanatreakcióban ekvivalens mennyiségű CO_2 -t tesz szabadná, a kromatogramon ismert koncentrációkkal jellemezhető CO_2 csúcsok jelentek meg.

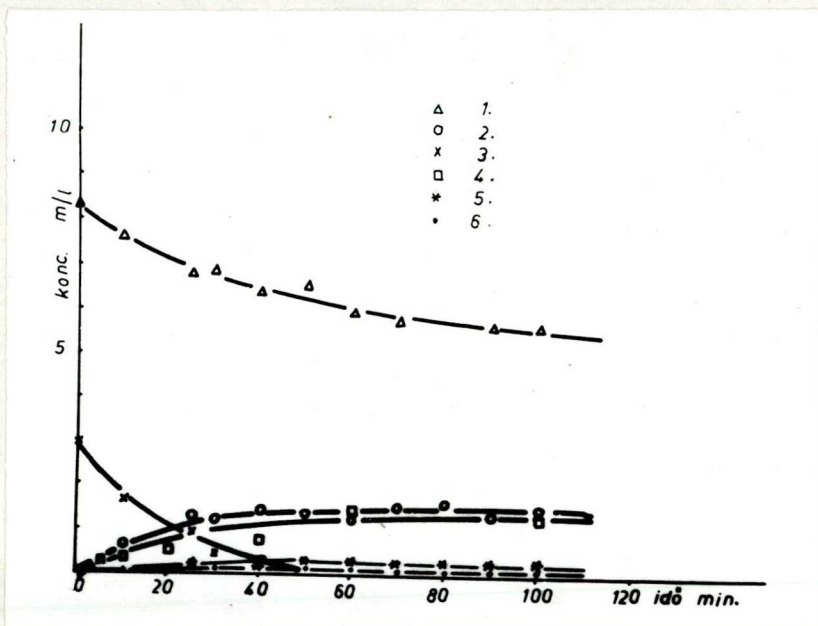
Mivel a CH_3Cl és a $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ hővesetőképessége közel egyezik a CH_3Cl kalibrálását a könnyen hozzáférhető $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ segítségével oldottuk meg.

Megmértek egy 8,2 M/l kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentrációjú elegy valamennyi komponensnek koncentrációváltozásait hővesetőképességmérő cellával és titrálással, és egy 10,8 M/l kezdeti koncentrációjú elegy komponenseinek koncentrációváltozásait a CH_3Cl és CO_2 kivételével lángionizációs detektorral és titrálással. A mérési adatok a 29. és 30. ábrán láthatók. A mérési sorozatból számított anyagmérlegeket a 14. táblázat tartalmazza. A két anyagmérleg a mérési hibán belül megegyezik.

Ugyanazokat a méréseket alkoholfőlélegekben is elvégeztük. Mérési adatainkat a 31. és 32. ábra szemlélteti. Az adatokból számolt anyagmérlegeket a 15. táblázatba foglaltuk.

A klór-hangyasav-metilészter feleslegénél és metanol feleslegénél vezetett reakciók anyagnérleget alátámasztják a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakciójának mechanizmusáról ismertetett feltételezésünket.

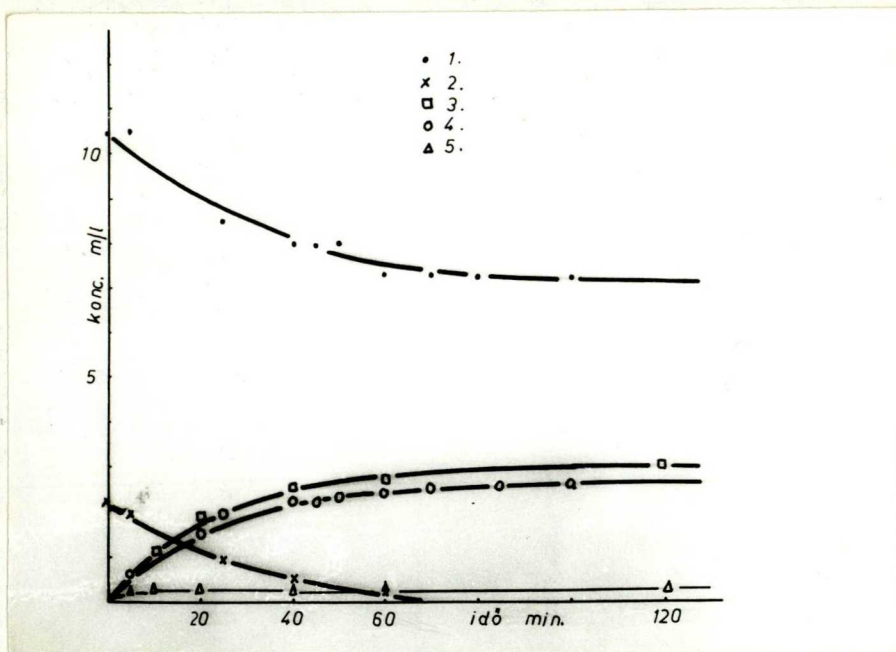
Klór-hangyasav-metilészter fűlésegnél:



29. ábra

A klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció vizsgálata 80 C°-on hővezetőképességmérő cellával.

1. klór-hangyasav-metilészter 2. dietil-karbonát
3. metanol 4. HCl 5. CH₃Cl 6. CO₂



30. ábra.

A klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció vizsgálata 80 C°-on lángionizációs detektorral.

1. klór-hangyasav-metilészter M/l 2. metanol M/l
3. HCl M/l 4. dietil-karbonát M/l

14. táblázat

Klór-hangyessav-acetilészter-metanol reakció anyagnérleget

Klór-hangyessav-acetilészter fölsőlegénél.

Hővezetőképességmérő cella.

105 Mólók száma 100 g reakcióelegyen.

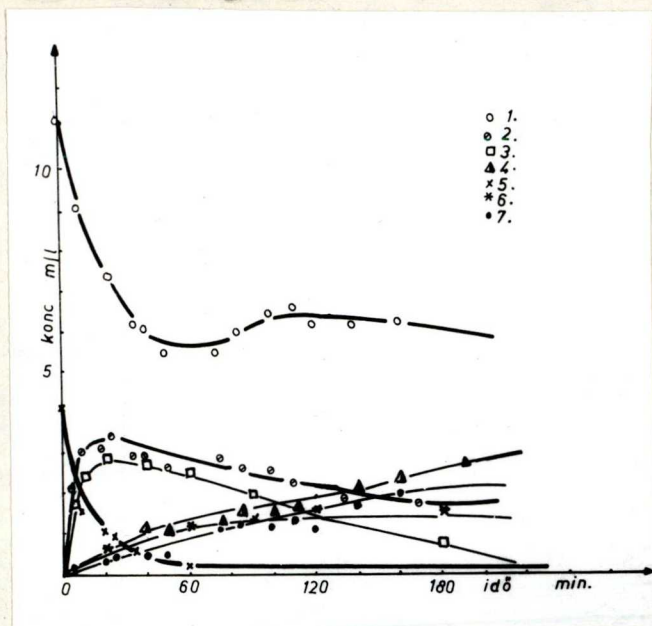
/min/	KHM	Metanol	DMK	HCl	CO ₂	CH ₃ Cl	H ₂ O	Σ
0	0.941	0.351	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0
20	0.878	0.123	0.105	0.019	0.023	0.006	0.00	100.41
40	0.819	0.035	0.164	0.117	0.023	0.012	00.006	99.71
60	0.784	0.00	0.187	0.123	0.019	0.023	0.006	95.87
120	0.761	0.00	0.187	0.187	0.034	0.030	0.019	98.64
180	0.761	0.00	0.187	0.187	0.037	0.029	0.019	98.74

Lángionizációs detektor

103 Mólók száma 100 g reakcióelegyen.

/min/	KHM	Metanol	HCl	DMK	H ₂ O	CO ₂	CH ₃ Cl	Σ
0	0.987	0.211	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0
20	0.799	0.114	0.179	0.160	0.028	0.00	0.00	100.40
40	0.745	0.052	0.235	0.216	0.028	0.00	0.00	100.71
60	0.691	0.019	0.254	0.235	0.028	0.014	0.042	99.53
120	0.648	0.00	0.277	0.263	0.028	0.024	0.052	98.21
180	0.644	0.00	0.282	0.282	0.028	0.033	0.061	100.50

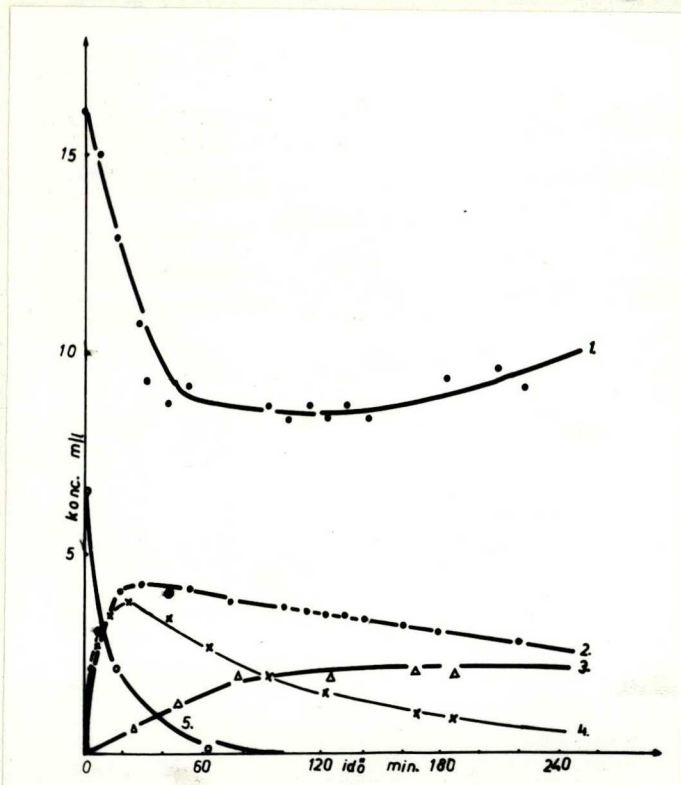
Metilalkohol feloszlása:



31. ábra

A klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció vizsgálata 60 °C-on hővezetőképességmérő cellával.

1. metanol M/l 2. diacetil-karbonát M/l 3. HCl M/l 4. CH_3Cl M/l
5. klór-hangyasav-metilészter M/l 6. H_2O M/l 7. CO_2 M/l



32. ábra

A klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció vizsgálata 60 °C-on lángionizációs detektorral.

1. CH_3OH M/l 2. DMK M/l 3. H_2O M/l 4. HCl M/l 5. KHM M/l

15. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció anyagmérlege,
metilalkohol felesleggel.

Hővezetőképességmérő cella.

Idő	Mólok száma 100 g reakcióelegyen							g
	KHM	Metanol	DMK	HCl	H ₂ O	CH ₃ Cl	CO ₂	
0	0,523	1,580	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0
40	0,085	0,850	0,432	0,367	0,141	0,113	0,071	99,88
60	0,071	0,463	0,395	0,339	0,169	0,254	0,113	99,92
120	0,056	0,904	0,311	0,113	0,212	0,339	0,212	96,64
180	0,042	0,861	0,211	0,113	0,212	0,424	0,282	93,32

Lángionizációs detektor

Idő	Mólok száma 100 g reakcióelegyen							g
	Metanol	KHM	DMK	HCl	H ₂ O	CH ₃ Cl	CO ₂	
0	1,428	0,576	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0
20	1,182	0,146	0,367	0,328	0,049	0,102	0,053	99,78
40	0,828	0,080	0,376	0,292	0,093	0,213	0,120	96,30
60	0,770	0,035	0,350	0,236	0,133	0,305	0,173	93,48
120	0,761	0,018	0,301	0,124	0,168	0,452	0,283	95,97
180	0,788	0,018	0,266	0,062	0,177	0,514	0,336	94,04

IV. A kísérleti eredmények értékelése.

Az előzőekben vizsgált kísérleti eredmények és irodalmi adatok alapján megkíséreljük megállapítani a reakció mechanizmusát.

A reakció összetett. Az összetett reakció első lépése a klór-hangyászav-metilészter és metilalkohol közötti reakció, amely az irodalmi adatok alapján maga is több elemi lépésből állhat, valószínűleg átmeneti állapotok létesése is fordul elő.

A reakció típusára vonatkozóan eltérőek a vélemények. A kutatók egyrésze a klór-szénészterek szolvatációs reakciót, főleg Hall és Kivinen munkái alapján S_N2 típusúnak tartja, míg mások addíció-elimináció mechanizmussal értelmezik.

Nem volt célunk, de kísérleti adataink nem is elégségesek arra, hogy a reakció mikrokinetikájára következtessünk. A reakció formálkinetikai elemzése során a reakciót, kísérleti körülményeink között, az empirikusan felállított sebességi egyenlettel egyezésben harmadrendűnek találtuk.

$$v = k \cdot [\text{klórhangyászav-metilészter}]^1 \cdot [\text{metanol}]^{1.71} / [\text{HCl}]^{-0.75} / [\text{H}_2\text{O}]^1$$

A sebességi egyenletben az alkohol a második hatványon szerepel. Ez a kísérleti eredmény összhangban

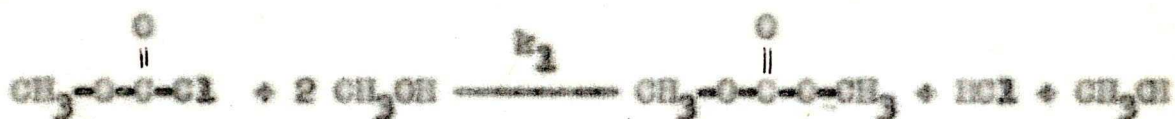
van Hudson /24/ vizsgálataival, aki szilárdok és alkoholok reakcióját tanulmányozta apoláros oldószerekben. Megállapította, hogy a reakciósebesség az asszociált alkohol koncentrációjával arányos.

$$k_p = k / 1 - \beta / \cdot / A /$$

ahol A az alkohol koncentrációja, β a monomer állapotú alkohol koncentrációja.

Hudson az acetyl-klorid szolvólízis unimolekulás sebességi állandóját mérte különböző oldószerben és alkoholok esetén, az asszociált alkohol koncentráció függvényében és megállapította, hogy a reakciósebesség, ill. az unimolekulás sebességi állandó nem az alkohol, hanem az asszociált alkohol koncentrációjának lineáris függvénye.

E szerint a fő reakciót a következő formában kell felírunk:



A termékanalízis, a termék hatás és az anyagmérleg igazolja a





Reakciók felvételét a reakciócsémába.

A fenti reakciócséma alapján a következő két egyenlettel írhatjuk le a klór-hangyasav-metilészter fogyását és a dimetil-karbonát keletkezésének sebességét:

$$-\frac{d[\text{KHM}]}{dt} = k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2 + k_3 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{DMK}]}{dt} = k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2 - k_4 [\text{DMK}][\text{H}_2\text{O}] - k_5 [\text{DMK}][\text{HCl}]$$

A dimetil-karbonát képződés maximumában:

$$\frac{d[\text{DMK}]}{dt} = 0$$

$$k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2 = k_4 [\text{DMK}][\text{H}_2\text{O}] + k_5 [\text{DMK}][\text{HCl}]$$

Behelyettesítve:

$$-\frac{d[\text{KHM}]}{dt} = k_4 [\text{DMK}][\text{H}_2\text{O}] + k_5 [\text{DMK}][\text{HCl}] + k_3 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}]$$

Tapasztalataink szerint a HCl és a dimetil-karbonát
maximuma egybeesik.

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2 - k_2 [\text{A}][\text{HCl}] + k_3 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}] - k_5 [\text{DMK}][\text{HCl}]$$

Maximumban $\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 0$

$$[\text{DMK}] = \frac{k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2 - k_2 [\text{HCl}][\text{A}] + k_3 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}]}{k_5 [\text{HCl}]}$$

Behelyettesítve:

$$- \frac{d[\text{KHM}]}{dt} =$$

$$= \frac{k_4 k_1 [\text{H}_2\text{O}][\text{KHM}][\text{A}]^2}{k_5 [\text{HCl}]} - \frac{k_4 k_2 [\text{A}][\text{HCl}][\text{H}_2\text{O}]}{k_5 [\text{HCl}]} + \frac{k_4 k_3 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}]^2}{k_5 [\text{HCl}]}$$

$$+ \frac{k_5 k_1 [\text{H}_2\text{O}][\text{KHM}][\text{A}]^2}{k_5 [\text{HCl}]} - \frac{k_5 k_2 [\text{A}][\text{HCl}]^2}{k_5 [\text{HCl}]} + \frac{k_5 k_3 [\text{KHM}][\text{HCl}][\text{H}_2\text{O}]}{k_5 [\text{HCl}]}$$

$$+ k_3 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}]$$

Rendezve az egyenlet a következő alakra hozható:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{d[\text{KHM}]}{dt} = \\
 & = \frac{[\text{KHM}][\text{A}]^2[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCl}]} \left[\frac{k_4 k_1}{k_5} + k_1 \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right] - \\
 & = [\text{HCl}] \left[\frac{k_4 k_2 [\text{A}][\text{H}_2\text{O}]}{k_5 [\text{HCl}]} + k_2 [\text{A}] - \frac{k_4 k_2 [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{KHM}]}{k_5 [\text{HCl}]^2} - 2k_3 \frac{[\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCl}]} \right]
 \end{aligned}$$

A levezetett egyenlet csak a dimetil-karbonát és a HCl koncentrációik maximumában érvényes, de a sebességi állandók nagyságrendjének ismeretében következtethetünk arra, hogy az egyenlet mely módosult formája érvényes a reakció más szakaszaiban.

Méréseink szerint a reakció elején, alacsony hőmérsékleten a mellékreakciók sebességei elhanyagolhatók a főreakció sebessége mellett, felírhatjuk a következő egyenletlen-ségeket:

$$\begin{aligned}
 k_1 & \gg k_3 k_4 \cdot k_5 \\
 & \text{és} \\
 k_1 & \gg k_2
 \end{aligned}$$

Ígyen az esetben a klór-hangyacsav-ecetilszter átalakulásának sebességét a következő egyenlet írja le:

$$- \frac{d[\text{KHM}]}{dt} = \frac{[\text{KHM}][\text{A}]^2[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCl}]} \left[\frac{k_4 k_1}{k_5} + k_1 \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right]$$

Ha az előbb felírt egyenlőségek nem érvényesülnek, tehát

$k_1 \sim k_2, k_3, k_4, k_5$, akkor a klór-hangyasav-metilészter átalakulásának sebessége a HCl koncentráció növekedésével arányosan csökken, ami megegyezik a kísérleti tapasztalatokkal.

A dimetil-karbonát képződésének sebességére hasonló egyenletet vezethetünk le.

$$\frac{d[\text{DMK}]}{dt} = k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2 - k_4 [\text{DMK}][\text{H}_2\text{O}] - k_5 [\text{DMK}][\text{HCl}]$$

Az egyenletbe behelyettesítjük a HCl koncentráció maximumában fennálló dimetilkarbonát koncentrációra levezetett egyenletet.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{DMK}]}{dt} &= k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2 - \frac{k_4 k_1 [\text{H}_2\text{O}][\text{KHM}][\text{A}]^2}{k_5 [\text{HCl}]} + \frac{k_4 k_2 [\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}][\text{A}]}{k_5 [\text{HCl}]} - \\ &- \frac{k_5 k_1 [\text{HCl}][\text{KHM}][\text{A}]^2}{k_5 [\text{HCl}]} + \frac{k_5 k_2 [\text{HCl}]^2 [\text{A}]}{k_5 [\text{HCl}]} - \frac{k_3 k_2 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}]}{k_5 [\text{HCl}]} \\ \frac{d[\text{DMK}]}{dt} &= [\text{A}] \left[\frac{k_4 k_2 [\text{H}_2\text{O}]}{k_5} + k_2 [\text{HCl}] \right] - \\ &- \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCl}]} \left[\frac{k_1 [\text{KHM}][\text{A}]^2}{k_5} + \frac{k_4 k_3 [\text{KHM}][\text{H}_2\text{O}]}{k_5} + \frac{k_3 k_5 [\text{HCl}]}{k_5} \right] \end{aligned}$$

A reakció kezdeti szakaszában a H_2O koncentráció a $k_1 \gg k_2$ egyenlőtlenség miatt igen kicsi, tehát a $\frac{[H_2O]}{[HCl]}$ tört elhanyagolható.

$$\frac{d[DMK]}{dt} = [A] \left[\frac{k_4 k_2 [H_2O]}{k_5} + k_2 [HCl] \right] \text{ egyenlet érvényesül.}$$

Átalakítva az egyenlet jobboldalát

$$\left[k_2 \left(\frac{k_4}{k_5} [H_2O] + [HCl] \right) \right]$$

Mivel $k_4 \sim k_5$, valamint a H_2O a HCl - metanol reakcióban keletkezik, felírhatjuk hogy:

$$[H_2O] + [HCl] = \text{konst.}$$

Tehát a dimetil-karbonát koncentráció növekedésének a sebességét az alkohol koncentrációja határozza meg.

$$\frac{d[DMK]}{dt} = \text{konst.} [A]$$

Ha a HCl - metanol reakció sebessége már nem elhanyagolható a klór-hagyanav-etilészter - metanol reakció sebessége mellett, a $\frac{[H_2O]}{[HCl]}$ hányados értéke nő, tehát a hányadossal arányosan csökken a dimetil-karbonát képződésének sebessége.

A levezetett egyenletek összehangban vannak a

kísérleti eredményekkel, ami a feltételezett mechanizmus helyességét támasztja alá.

A következőkben megvizsgáljuk az üsszetett reakcióban előforduló komponensek koncentráció változásának egymástól való függését, és értelmezzük a kezdeti koncentrációk és a hőmérséklet hatását.

A reakció konzekutív és simultán elemi folyamatokból áll. A dimetil-karbonát kitermelés szempontjából vizsgálva a reakciósort, felírhatjuk a következő sémát:



Vagy egyszerűbben:



Azt, hogy a dimetil-karbonát egy konzekutív reakciósor részbenes terméke, a dimetil-karbonát görbék maximum jellege bizonyítja. / 32. ábra / A dimetil-karbonát bomlásához viszont a



vagy egyszerűbben



konsekutív reakciók végbenmenetele szükséges. Valóban, kísérleti adataink szerint a HCl koncentráció változását is maximumgörbe írja le. / 34. ábra/

A diacetil-karbonát képzését a maximális kitermelés érdekében a maximumban kell abbahagyni.

Kísérleti adataink igazolják, hogy alacsony hőmérsékleten

$$k_1 \gg k_2$$

$k_1 \gg k_3, k_4, k_5$, ezért itt a reakció sebessége tehát a maximális diacetil-karbonát koncentráció eléréséhez szükséges idő csak a kezdeti koncentráció függvénye. Azonban a hőmérséklet emelkedésével, a HCl - metanol reakció nagyobb hőmérsékletfüggése miatt.

$k_1 \sim k_2$. sőt 100°C felett $k_1 < k_2$, vagyis a hőmérséklet emelkedésével a maximális diacetil-karbonát koncentráció eléréséhez szükséges idő lecsökken.

Végül fokon tehát, a maximálisan elérhető diacetil-karbonát kitermelést és a maximum eléréséhez szükséges időt a kezdeti koncentráció és a hőmérséklet együttesen határozzák meg.

Bevezetés

A klór-hangyasav-antimonter - metilalkohol reakcióját vizagáltuk, gyakorlati szempontból érdekes koncentrációtartományban és hőmérsékleteken.

Megállapítottuk, hogy a reakció az általunk előszörben vizagált körülmények között harmadrendű. A várt másodikrendű való eltérés mellékreakciók fellépésére vezethető vissza.

Megvizagáltuk a klór-hangyasav-antimonter kezdeti koncentrációjának és a hőmérsékletnek a hatását a reakciósebességre. Meghatároztuk a reakció aktiválási energiáját és az entalpiát.

Gőzhőmérővel uton azonosítottuk a reakció termékeit, és megvizagáltuk a reakció sebességére kifejtett hatásokat.

Bebizonyítottuk, hogy a reakció konzekutív és simultán elemi folyamatokból áll.

A felvett elemi folyamatok alapján készített anyagmérleg a feltételezett mechanizmus helyességét valószínűsítette. A mechanizmus alapján értelmezhető volt a klór-hangyasav-antimonter metilalkohol arány, és a hőmérséklet hatása.

A mérési eredményeket felhasználva ipari cérral eljárásokat dolgoztunk ki, és valószínűsítettük meg, amelyet "Eljárás előállítás és arányos arányos fűtőszerek és szerek előállítására" címmel az Országos Földművelési Hivatalhoz bejelentettünk.

E helyen is köszönetet mondok dr. Márta Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak, a József Attila Tudományegyetem rektorának, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának, és munkatársainak az értékes konzultációkért és irányutató hasznos tanácsaikért,

dr. Magyaródi Ferencnek, munkám irányításáért és az eredmények értékelésénél nyújtott segítségéért.

Köszönetemet fejezem ki továbbá Lubinszki Istvánné vegyésztechnikusnak, a kísérletek elvégzésénél nyújtott segítségéért.

Végül köszönettel tartozom az Északmagyarországi Vegyiművek Igazgatójának és műszaki vezetőinek, akik a téma kidolgozását számomra lehetővé tették.

Irodalomjegyzék.

1. Y. Dumas, Ann. Chim. /2/ 54,225, /1833/
Ann. Chim. 10, 227, /1834/
2. G.M. Dyson, Chem. Rev. 4, 149, /1927/
3. A. Grisucoli, Chim. Ind. Agr. Biol. 14, 271, /1938/
4. H. Matsner, R.F. Kurkij, R.J. Cotter, Chem Rev.
6, 645, /1964/
5. R. W. Crunden, R. F. Hudson, J. Chem. Soc. / London/
501 /1956/
6. Kivinen, Acta Chem. Scand; 19, 845. /1965/
7. H. R. Hall, J. Am. Chem. Soc. 77, 5993 /1955/
8. Leimu, Ber. 70, 1047 /1937/
9. H.E.Jr. Hall, C.H. Lueck, J. Chem. Soc. 10, 2918 /1963/
10. Hudson, M.Green, J. Chem. Soc. 1053 /1962/
11. C.G. Peain, C.B.Scott, J.Am.Chem. Soc. 75, 141, /1953/
12. J.C. Edwards, J.Am.Chem. Soc. 78, 1819, /1956/
13. Queen, Can. J. Chem. 45, 1619 /1966/
14. C.A. Burton, Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom, Elsevier- Amsterdam- London- New York 1963.
15. Jr. A. Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions, Mc. Graw-Hill Book Company, New York- San Francisco- Toronto- London 1962.
16. P.D. Bartlett and Minato, H. J. Am. Chem. Soc.
65, 1958. /1963/

17. H. Minato, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 316. /1964/
18. S. Edward, Levin, J. Am. Chem. Soc. 1958. /1961/
19. A.S. Gordon and W.P. Norris, J. Phys. Chem. 9,
3813 /1965/
20. Magyaródi F. Reaktor diosz. Szeged. /1968/
21. Schalek E. és Szabó Z. A kvantitatív analitikai
kémia elvi alapjai és módszerei. Budapest 1966.
22. C.E. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 599, /1935/
23. R.E. Hudson, Z. Elektrochem. 68, 215 /1964/

Tartalomjegyzék.

Bevezetés	1.
I. Az irodalmi adatok áttekintése.	2.
II. Kísérleti metodika	16.
III. A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakciójával kapcsolatos vizsgálatok.	24.
1. A klór-hangyasav-metilészter - metanol reakciójának formalkinetikai vizsgálata.	24.
1.1. A kezdeti koncentráció hatása a klór-hangyasav-metilészter átalakulásának sebességére.	24.
1.2 A hőmérséklet hatása a klór-hangyasav-metilészter átalakulásának sebességére.	35.
2. A kezdeti koncentráció hatása a reakció esztéchiometriájára.	37.
3. A hőmérséklet hatása a reakció esztéchiometriájára.	41.
4. A klór-hangyasav-metilészter hidrolízisének vizsgálata.	45.
5. A dimetil-karbonát bomlás vizsgálata.	50.
6. A klór-hangyasav-metilészter - metilalkohol reakció anyagmérlege.	60.
IV. A kísérleti eredmények értékelése.	67.
Összefoglalás.	76.
Összefoglaló nyilatkozat.	77.
Irodalomjegyzék.	78.

