

A VINILKLORID TERMÍKUS KLÓROZÁSÁNAK KINETIKAI TANULMÁNYOZÁSA
GÁZFÁZISBAN 0°C ALATTI HŐMÉRSÉKLETEKEN

Doktori értekezés

IRTA

és a József Attila Tudományegyetem Természettudományi
Karához benyújtja

GAÁL IMRE
okl. vegyész
egyetemi tanársegéd

KÉSZÜLT

a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai
Kémiai Intézetében,

SZEGED, 1964.



Diss. B 158



Dr.Szabó Zoltán professzor urnak, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának hálás köszönetemet fejezem ki, hogy a vinilklorid klórozásának tanulmányozását rábízta, munkámat igen értékes tanácsaival megkönnyítette és sikeres befejezését nagymértékben elősegítette.

Dr.Huhn Péter kandidátusnak e helyen is köszönetet mondok, hogy a nehéz kísérleti munkában és a kiértékelésnél is mindig készségesen segített és rendkívül nagy tapasztalatait önzetlenül rendelkezésemre bocsájtotta.

Köszönöm Dr. Bérces Tibor kandidátusnak, hogy felhívta a figyelmemet a kiindulási anyagok oldhatósági viszonyaira, melyek sikeres számbavételéhez mindig hasznos és baráti segítséget nyújtott.

Köszönöm Molnár Anna egyetemi tanársegédnek és Kakuk Mária vegyészhallgatónak, hogy a kísérletek kivitelezésében segédkeztek.

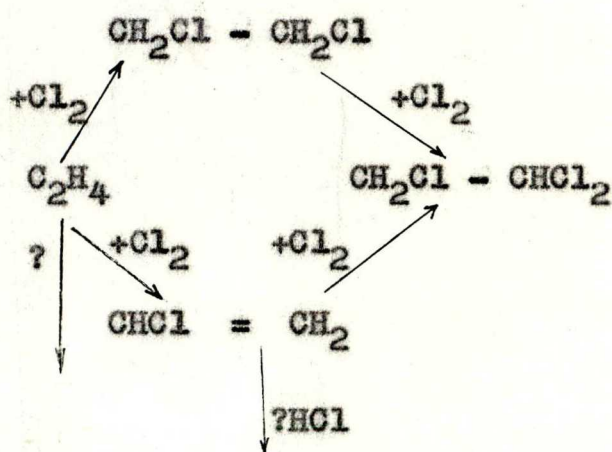
I.

B e v e z e t é s

A vinilklorid és a klór közötti termikus reakciót alacsony hőmérsékleten, homogén gázfázisban ezideig még nem vizsgálták. Ezen reakció mechanizmusának felderítése érdekes eredményekkel kecsegtetett annál is inkább, mert hasonló körülmények között intézetünkben HUHN Péter [1] már az etilén klórozását vizsgálta és ebben sok eddig ismeretlen jelenségre mutatott rá.

Az etilén klórozása 0°C körüli hőmérsékleten 200-300 Hgmm össznyomás mellett nagy sebességgel zajlik le és végeredményben 1,2-diklór, -1,1,2-triklór, aszimmetrikus tetraklór, szimmetrikus tetraklór és pentaklóretán is keletkezik.

A nyomáscsökkenésből arra lehetett következtetni, hogy az addíciós reakciónak a szubsztitúciós reakcióhoz való aránya (a körülményektől függően) közel 1. Huhn Péter feltételezte, hogy a reakcióban vagy először diklóretán keletkezik és sósav lehasadásával triklóretán lesz még nagyobb mennyiségben a diklóretán mellett. Vagy: vinilklorid keletkezik és ez nagy sebességgel tovább alakul, ugyancsak triklóretánná.



Amennyiben keletkezik vinilklorid, az etilén klórozása során, úgy tisztán a vinilkloridnak is nagy sebességgel kell reagálni a Cl_2 -vel, hasonló körülmények között.

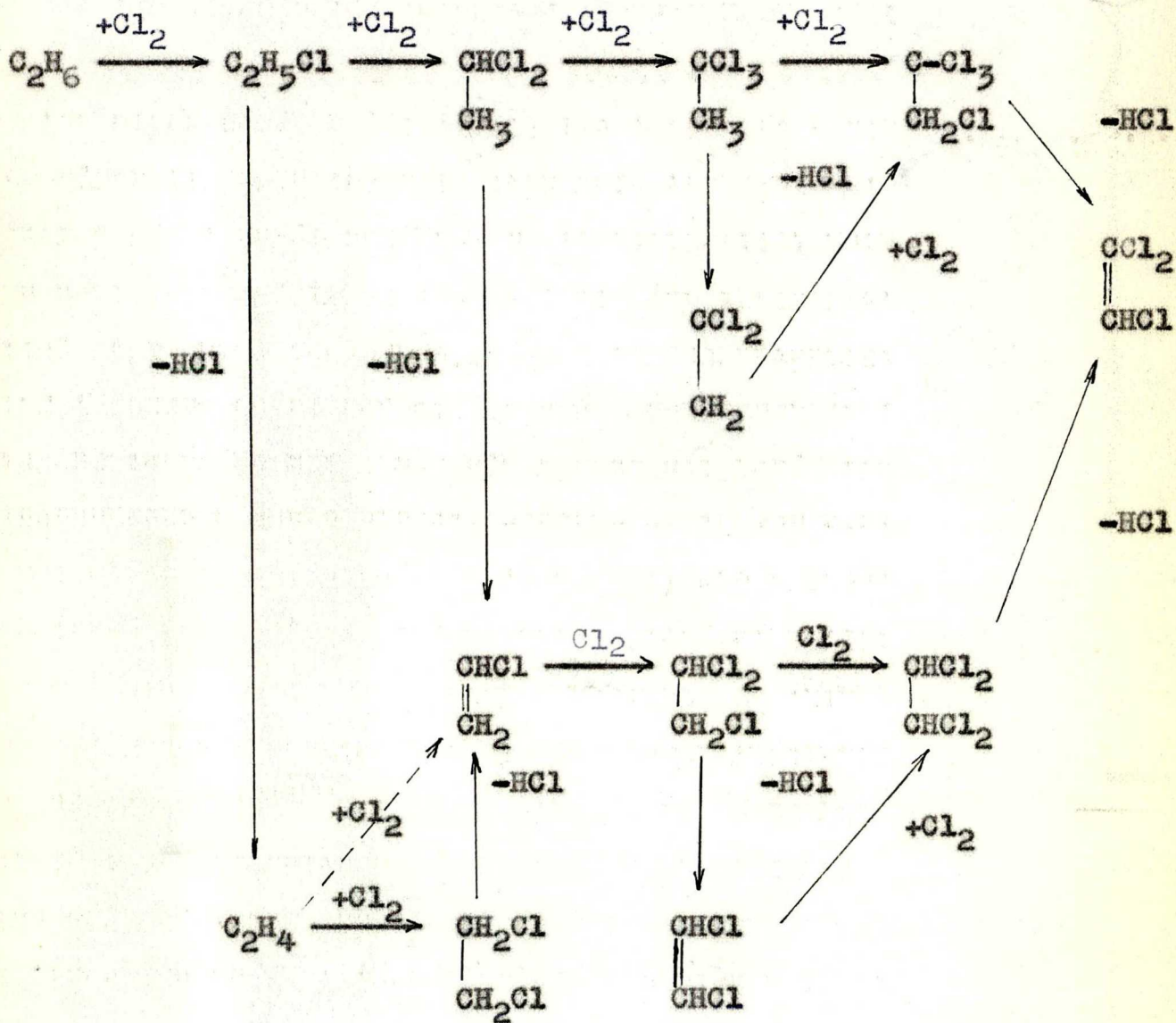
A vinilklorid klórral történő reakcióját nagymértékben befolyásolja az a tény, hogy a vinilklorid molekulája nem szimmetrikus, 1,44 D dipólus momentummal rendelkezik [2]. A molekula szerkezete alapján ez a dipólus momentum még kicsinek tűnhetik, de a klóratom ionosodási tendenciája ellen szól az a tény, hogy a klóratom kötésben nem lévő elektronjai konjugációban vannak a π elektronokkal és ez a konjugáció az előbbi hatás ellen dolgozik. Nyilvánvaló, hogy ebben a rendszerben a halogénatom ionizációja kevésbé valószínű. Ha azonban elegendő energiát közlünk a rendszerrel és ugyanakkor nukleofil csoporttal, pl. hidroxilionnal nagy feleslegben hatunk, akkor az aktiválás bekövetkezhetik és az erősebben nukleofil hidroxil vagy etoxil anion ki tudja cserélni a vinilklorid klórját. Ezek a reakciók kis sebességgel bimolekuláris szubsztitúció típus szerint mennek

végbe [3]. A vinilklorid polimerizálható és a jól ismert PVC műanyag keletkezik belőle. A reagáló anyagok előkészítésénél különös gonddal ügyeltünk arra, hogy a vinilkloridnak még a dimerizációját is megakadályozzuk. Ebből a célból fekete festékkel festettük be a vinilkloridot tároló edényt. A tiszta reagáló anyagokkal lefolytatott kísérleteink egyértelmű választ adtak arra, hogy az etilén és klór alacsony hőmérsékleten történő reakciójában nem keletkezik vinilklorid, mivel az utóbbi a klórral hasonló körülmények között sokkal lassabban reagál.

Ezután vizsgálatainkat a vinilklorid és klór között lezajló sajátos reakció tanulmányozására terjesztettük ki.

II. A vinilklorid fotoklórozására vonatkozó irodalmi adatok áttekintése.

A vinilklorid keletkezését és klórral történő továbbreagálását DIRSTINE vizsgálta behatóan [4]. Etán-etilén keveréket klórozott 450-600°C hőmérsékleten, amikor főképp vinilklorid és vinilidénklorid (1,1-diklóretilén) keletkezett. Erre a következő sémát adta meg:



Jól látható, hogy az etánnak a klórozása mennyire szerteágazó és a vinilklorid keletkezésére és klórral történő továbbreakciójára milyen utak lehetségesek. Azetilkloridból sósavelvonnással etilén keletkezik. Az etilén klórral diklóretánt ad, de a másik ut, hogy vinilklorid keletkezne, ebben a sémában is csak óvatos feltételezés. Annyi azonban bizonyos, hogy az 1,2-diklóretánból sósav elvonással keletkezik vinilklorid, amely újabb klórmolekulával triklóretánt ad, majd klórfeles-

leggel tetraklóretánt szolgáltat, melyből egy molekula sósav elvonásával triklóretilén keletkezik. Mivel a végtermék ezen a hőmérsékleten gőzhalmazállapotú, egész más befolyást lehet várni tőle, mint ha kondenzált állapotban lenne jelen. Mivel DIRSTINE munkája csupán technológiai jellegű, ezért az etilén-klór reakció kinetikájával nem lehet összehasonlítani. Célszerűnek látszott egy, az etilén-klór alacsony hőmérsékletű reakcióhoz hasonló körülmények között megvizsgálni a vinilklorid és a klór egymásra hatását kinetikai szempontból.

SCHMITZ, SCHUMACHER és JAGER [5] vizsgálta először behatóan az etilén ill. a vinilklorid fotoklórozását. Az etilén és klór közötti reakciót 25° és 40°C között végezték. A reakcióedényt kvarcból készítették, melynek térfogata $140,5\text{ cm}^3$ volt. Fényforrásként Heraeus(Hanau)féle Hg-gőz lámpát használtak. Magasabb hőmérsékleten már nagyon gyors volt a reakció és nehezen volt követhető, ill. a nagyobb sebességnél nagyobb volt a mérés pontatlansága is. A fényintenzitás csökkentésével elérték ugyan, hogy a reakció kisebb sebességgel ment végbe, de a termikus reakciót nem akarták vizsgálni. A manométert sötétben olvasták le mert így pontosabban tudták mérni a megvilágítási időt. A reakció a szennyezésekre nagyon érzékenynek mutatkozott és már egész kismennyiségű oxigén majdnem teljesen leállította a folyamatot. Kísérleteik során egy higanycsapdát cseréltek és a csere után több óra hosszáig szivatták a berendezést, de még így sem

kapták vissza a korábbi sebességet. Többszöri klórral történő átöblítésre volt szükség, hogy reprodukálható eredményeket nyerjenek. A kísérletek kivitelezésénél azt tapasztalták, hogy ha a klór van feleslegben a reakcióban, akkor mintegy 2 %-kal kisebb lesz a nyomáscsökkenés, szemben azzal, mint amikor az etilén volt feleslegben. Ezt azzal magyarázták, hogy más volt a holt tér az egyik, ill. a másik esetben.

Klórfelesleg esetén mellékreakciók megjelenését is tapasztalták, amelynek lefutása lassubbnak bizonyult a főreakció sebességéhez viszonyítva. Ezenkívül 1/2 % savat is találtak, amely természetese a szubsztitúcióból származik. A mellékreakció termékei triklór, tetra, penta és hexa-klórszármazék voltak. Ezek azonban elhanyagolhatóan kis mennyiségben keletkeztek, és az ebből származó hiba 80 %-os átalakulásnál 10 %-nál kisebb volt. Nyilvánvaló, hogy a reakció vége felé a hiba növekszik, hiszen a mellékreakciók termékeinek %-os aránya is emelkedést mutat. A nyomás emelésével az indukciós periódus hossza lerövidül, és a reakció sebessége olyan nagyra növekedhetik meg, hogy a leolvasás nagyon pontatlan lesz. Az indukciós periódust annak tulajdonítják, hogy szennyeződés van jelen.

A klór koncentrációjától való függés vizsgálatakor megállapították, hogy a reakció sebessége arányos a klór nyomásával. Az alábbi táblázat egy kísérletet mutat be, ahol a klór van feleslegben az etilénhez viszonyítva. A sebességi állandók középfértéke $k = 5,9 \cdot 10^{-3}$. (I. táblázat)

I. táblázat

$$T = 40^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Cl}_2 = 102,2 \text{ mm} \quad \text{C}_2\text{H}_4 = 51,2 \text{ mm}$$

Δt	P	$k \cdot 10^3$
0	153,4	-
4	151,8	-
1	140,8	5,9
2	132,8	5,4
3	126,3	5,9
4	121,0	6,1
5	116,7	6,2
6	113,7	5,3
8	109,7	4,5

$$k.é.: 5,9 \cdot 10^{-3}$$

Az etilén koncentrációtól való függés. Az etilén koncentrációt úgy választották meg, hogy az a klór mennyiségéhez úgy viszonyuljon, mint 4:1, akkor azt tapasztalták, hogy a sebességi egyenletben az etilénkoncentráció négyzetgyökét kell szerepeltetni. A II. táblázat egy olyan kísérletet mutat be, ahol az etilén kiindulási koncentrációja nagyobb a klór kiindulási koncentrációjánál.

II. táblázat

$$T = 40^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Cl}_2 = 102,5 \text{ mm} \quad \text{C}_2\text{H}_4 = 203,5 \text{ mm}$$

$\leq \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	306,0	-
4	304,0	-
0,5	294,7	4,6
1	284,9	5,9
1,5	275,9	6,5
2	268,5	6,5
3	256,5	6,8
4	247,5	7,1
5	241,1	6,6
7	231,1	7,5
10	222,7	7,2
15	216,7	5,4
k.é.: $6,9 \cdot 10^{-3}$		

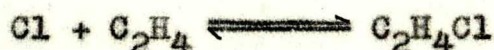
A hőmérsékleti koeficiens. Mivel a reakciónak nagy a kvantumhatásfoka így csak csekély hőmérsékletfüggést vártak. Végeztek kísérleteket 40°C -on, ahol a sebességi konstans értéke $6,7 \cdot 10^{-3}$ -nak adódott, míg ugyanez 25°C -on $5,9 \cdot 10^{-3}$ -nak, tehát a hőmérsékleti koeficiens 10° -onként $(6,7/5,9)^{2/3} = 1,09$ Erdekesség kedvéért érdemes megemliteni, hogy 40°C -on 100:100 mm klór-etilén aránynál a kvantumhatásfok $3 \cdot 10^6$ molekula/h ν értéket tett ki.

Idegen gázok befolyása. Az össznyomás vizsgálatokat nitrogén és difluor-diklór-metánnal végezték. Annak ellenére, hogy a nitrogént 400°C -on rézhálón bocsájtották át, még

mindig tartalmazott oxigénnyomokat, amely a reakciót erősen fékezte. Külön erre a célra olyan nitrogént szereztek be, amely oxigénmentes volt. Ezzel a nitrogénnel azt találták, hogy nincsen befolyása (tehát az össznyomásnak) a reakció sebességére. A difluor-diklór metánt -60°C - -70°C között desztillálták az oxigénnyomok eltávolítása végett. Ha nyomás-befolyásolás volna, úgy ennek a gáznak befolyásolni kellene, mivel igen nagy a molekulasúlya. Ezt azonban nem tapasztalták.

Az oxigén befolyása. Az oxigén hatását rendkívül erősnek találták. Már 1 mm oxigén jelenléte teljesen leállította a reakciót. Vizsgálták a szenzibilizált oxidáció megjelenését is, de ez utóbbit nem tapasztalták.

A reakció mechanizmusban az alábbi termikus egyensúlyt tételezik fel:



A reakcióséma:

1. $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl} + \text{Cl}$
- 2., 3. $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ termikus egyensúly
4. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl}$
5. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2$

A diklóretán képződésének sebességi egyenlete ezek szerint:

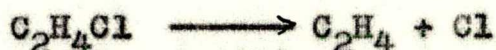
$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}}^{1/2}} [\text{I}_{\text{abs.}}]^{1/2} [\text{Cl}_2] [\text{C}_2\text{H}_4]^{1/2}$$

$$k = \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}}^{1/2}}$$

A reakció vége felé a konstansok értékeiben csökkenés mutatkozik. Ezt azzal magyarázták, hogy a reakciópartnerek koncentráció meghatározása nagy hibával jár, de lehet, hogy ennek az is az oka, hogy csökken a C_2H_4Cl , mert a klóratomok a falon rekombinálnak. Meg kell még itt jegyezni, hogy a



termikus egyensúly beáll és azt, hogy a 4. reakció a 3. reakcióval konkurrál.

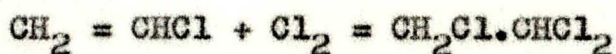


Ez olyan lassan folyik le, hogy az egyensúly számottevően nem változik meg. Az 5. reakciónak kicsi az aktiválási energiája (1-2 kcal). Mivel az oxigén gyorsabban reagál a C_2H_4Cl gyökkel mint a 4. reakcióban a klórmolekula, azért letöri a láncot. Megállapították, hogy a két reakció sebességkonstansának hányadosa eléri a 10^5 értéket.

A vinilklorid és klór fotokémiai reakciója.

Mielőtt fotokémiai méréseket végeztek volna, megvizsgálták a termikus reakció sebességét és azt találták, hogy 40-60°C közötti tartományban a termikus reakció sebessége rendkívül kicsiny. Ezt a reakciósebességet a fotokémiai reakció sebességéhez viszonyítva minden további nélkül elhanyagolták.

A keletkezett 1,1,2-triklóretán gőznyomása 40°C-on, mintegy 50 Hgmm-t tesz ki csupán és azért, hogy a gáztérben kisebb legyen a tenziója, alacsonyabb hőmérsékletet nem volt érdemes választani, mert túl kicsi a sebesség. Az össznyomás csökkenésből akár a klór vagy a vinilklorid volt feleslegben, megállapítható volt az egyenlet, amely szerint a reakció végbement.



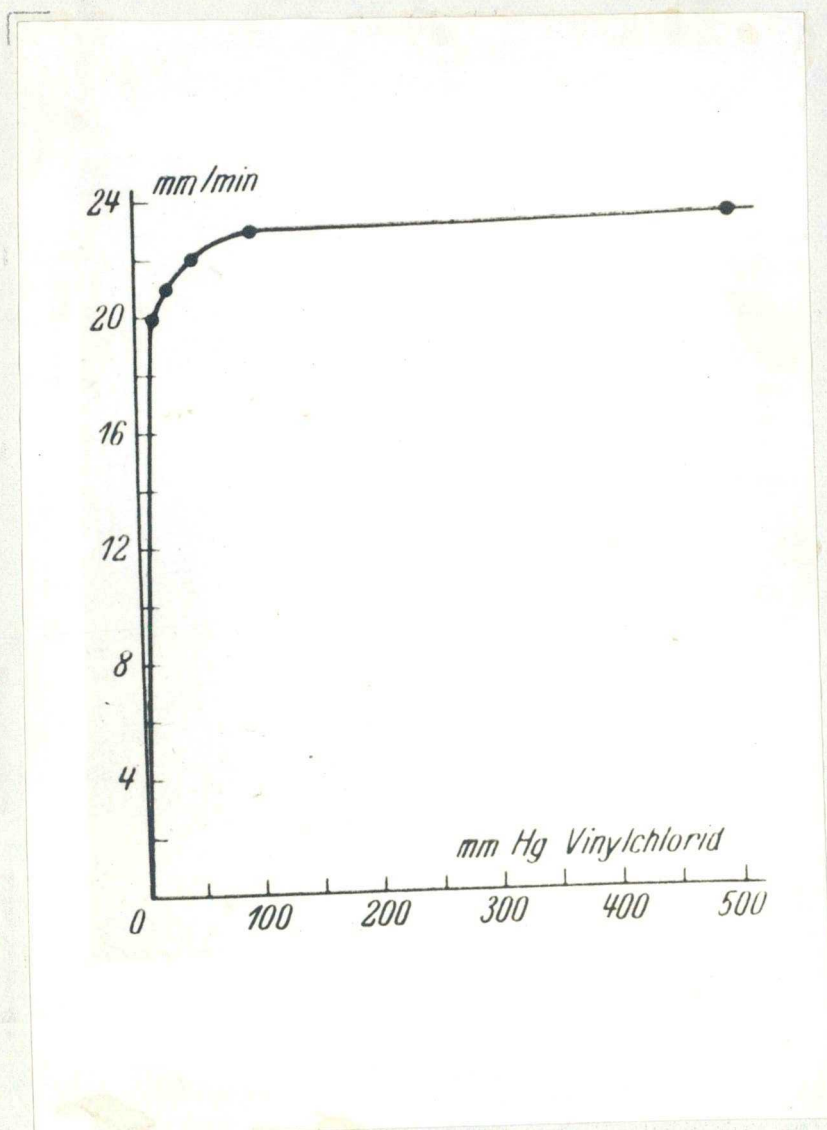
szubsztitúciós reakciót nem találtak. Megállapították azt is, hogy inert gázok nincsenek befolyással a reakció sebességére. Az oxigén itt is éppugy, mint az etilén klórozásánál, erősen gátló hatást fejt ki.

Az indukciós periódust az oxigén nyomaira, ill. a szennyezések jelenlétére vezetik vissza.

A reakció kvantumhatásfoka igen nagy érték, mintegy 10^6 molekula/hv.

A vinilklorid és a reakciótermék befolyása.

A vinilkloridnak a reakciósebességre történő befolyását úgy vizsgálták, hogy a klór koncentrációját 100 Hgmm konstans értéken tartották és a vinilklorid mennyiségét 15-500 Hgmm-ig változtatták. A kísérletek lefolytatása után összehasonlították a kezdeti sebességeket és azt tapasztalták, hogy a sebesség 100 mm alatt nem független a vinilklorid nyomásától. (1. ábra)



1. ábra

A kísérletekből az is kiderül, hogy ha az 3. egyenlet szerint számolják a sebességi állandókat, ezek növekvő tendenciát mutatnak.

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = k[I_{\text{abs}}]^{1/2}[Cl_2] \quad (3)$$

Mivel ebben a tartományban nyomásfüggés van, érthető, hogy a k értékek csökkennek, de utóbbiak nagy vinilklorid kezdeti koncentráció esetén is monoton csökkenést mutatnak. Ennek a jelenségnek a felderítésére végezték a következő kísérleteket. Előállítottak 50 mm végterméket és ehhez adtak 100 mm klórt és 100 mm vinilkloridot, majd mérték a reakció sebességét. Azt tapasztalták, hogy a kék és uv. szűrők eltávolításával előállított termék hatására a sebesség félszer kisebb volt, mint a megfelelő kísérleteknél reakciótermék hozzáadása nélkül. Ha pedig ugyanazon fényvel állították elő, mint amellyel a reakciót vizsgálták, úgy a sebesség csak mintegy 10-20 %-kal volt kisebb mint a reakciótermék hozzáadása nélkül. Ebből a megfigyelésből arra következtettek, hogy lényegében a triklóretán nincs inhibáló hatással a reakció sebességére. A gátló hatást más anyag jelenlétének tulajdonították, amely valamilyen mellékreakcióban képződik. Ez a tisztátalanság különösen uv. fényben képződik előnyösen. Az eredmények azt bizonyítják, hogy a kísérletek megszakítása hosszabb sötét idővel nincs befolyással a reakciósebességre. A 100 mm vinilklorid nyomás feletti kísérletekben a gátló hatást a mellékreakcióban képződött terméknek tulajdonították.

A klór befolyásolása. A klór szintugy, mint az etilén klórozásánál láttuk, első hatványon szerepel a sebességi egyenletben. Ezt a megállapítást három kísérlet eredményeképpen nyerték, amelyben a vinilklorid kiindulási nyomása 100 mm volt, míg a klór kezdeti koncentrációja 25, 50, és 100 Hgmm értéken szerepelt. Ez a három kísérlet szerepel a következő táblázatokban, amelyek segítségével könnyen áttekinthetők a sebességek, ill. a sebességi állandók változásai.

III. táblázat

$$T = 60^{\circ}\text{C}$$

$$V = 99,8 \text{ mm}, \quad \text{Cl}_2 = 25,8 \text{ mm}$$

Δt	Δp	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
10	0,2	-	-
4	8,9	2,2	7,4
8	13,8	1,2	7,3
12	16,9	0,8	7,3
18	19,3	0,4	5,9
30	21,8	0,2	5,9

IV. táblázat

$T = 60^{\circ}\text{C}$

$V = 100,4 \text{ mm}, \quad Cl_2 = 50,4 \text{ mm}$

$\leq \Delta t$	$\leq \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
10	0,4	-	-
0,5	4,4	8,0	8,1
1,0	8,1	7,4	8,4
2,17	14,7	5,6	7,7
3,17	19,2	4,5	7,8
4,17	23,1	3,9	8,2
6,17	28,4	2,6	7,0
8,17	32,2	1,9	7,1
10,17	34,8	1,3	6,4
14,17	38,5	0,9	5,8
18,17	40,7	0,55	5,2

V. táblázat

$T = 60^{\circ}\text{C}$

$V = 99,3 \text{ mm}, \quad Cl_2 = 101,6 \text{ mm}$

$\leq \Delta t$	$\leq \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
10	1,0	-	-
0,5	9,3	16,6	5,9
1,0	18,6	18,6	7,7
1,5	26,3	15,4	7,4
2,0	32,6	12,6	7,0
3,0	42,2	9,6	6,4
4,0	49,4	7,2	5,8
5,0	54,8	5,4	5,2
7	62,9	4,1	4,9
9	68,5	2,8	4,4
11	72,6	2,1	4,0

Az össznyomás befolyása. Az alábbi táblázatokból kiderül, hogy a difluor-diklór metánnal végzett kísérletekben a triklóretán képződésének sebessége ugyanaz, mint az inert gáz nélkül. Tehát az etilén-klór reakciójához hasonlóan az inert idegen gázoknak nincs befolyásuk a reakció sebességére.

VI. táblázat

$$T = 60^{\circ}\text{C}$$

$$V = 118,4 \text{ mm Cl}_2 = 101,4 \text{ mm CF}_2\text{Cl}_2 = 499,6 \text{ mm}$$

$\leq \Delta t$	$\leq \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
6	0,7	-	-
0,5	7,4	13,4	4,7
1,0	16,8	18,8	7,5
1,5	24,7	15,8	7,4
2,0	31,8	14,2	7,6
3,0	43,3	12,5	7,5
4,0	51,8	8,5	7,3
5,0	58,8	7,0	7,4

VII. táblázat

$$T = 60^{\circ}\text{C}$$

$$V = 119,2 \text{ mm Cl}_2 = 100,8 \text{ mm}$$

$\leq \Delta t$	$\leq \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
6	0,3	-	-
0,5	8,2	15,8	5,6
1,0	17,6	18,8	7,8
1,5	25,8	16,4	7,9
2	32,8	14,0	7,3
3	43,5	10,7	6,3
4	51,0	7,5	6,5
5	57,2	6,2	6,5

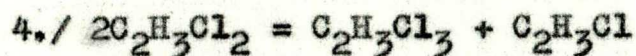
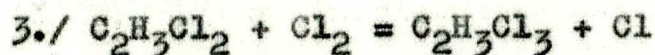
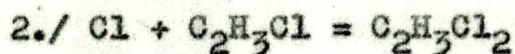
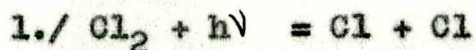
A reakció hőmérsékleti koefficiense.

A hőmérsékleti koefficiens pontos meghatározására nem fordítottak különösebb gondot, csupán két hőmérsékleti adatból (40°C és 60°C) számították ki az együtttható értékét, amely közel 1-nek adódott. A hőmérsékleti koefficiens enyhén pozitív lefutást mutat, melyet a magas kvantumhatásfokból várni is lehetett.

Az oxigén befolyása.

Nem meglepő, hogy a vinilklorid-klór rendszerben is hasonló hatást mutat az oxigén szennyezés, mint azt már korábban bemutatták az etilén klórozásánál. Az ott elmondottak ez utóbbi reakciónál is érvényesek. Mindenesetre az oxigén hatása itt is rendkívül erős, hiszen 1 mm oxigén jelenléte a reakciót teljesen leállítja és aztán több órás megvilágítás után sem csökken a nyomás. Szenzibilizált oxidációt nem sikerült - ill. csak nagyon kis kvantumhatásfokkal lehetett - kimutatni.

A reakciómechanizmust a vinilklorid és klór reakcióra az alábbiakban adták meg:

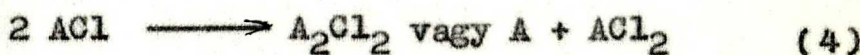
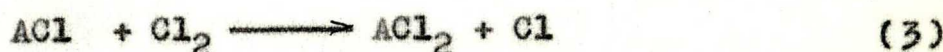
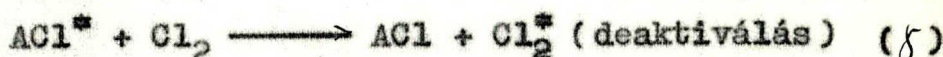
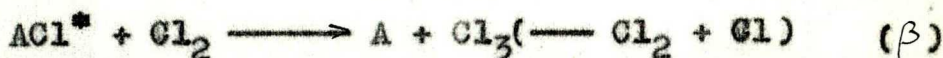


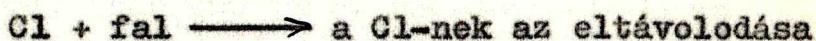
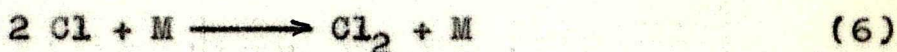
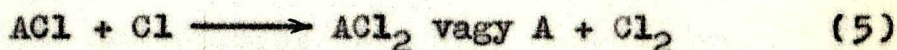
A sebességi egyenlet a következőképpen alakult:

$$\frac{d[C_2H_3Cl_3]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [I_{abs.}]^{1/2} [Cl_2]$$

és ha $\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} = k$ jelölést vezetjük be, akkor a már ismert formulát nyerjük. Abból a tényből, hogy a k temperatura koefficiense csak kicsit nagyobb 1-nél, következik, hogy $q = q_3 - 1/2 q_4$ csak kissé nagyobb 0-nál, vagyis q_4 csak valamivel kisebb mint $2q_3$. Az erős oxigén inhibíció a 3-as lépésre hat. A $k_3 O_2 \gg k_3 Cl_2$ -nél. $q_4 \sim 10$ kcal. körül mpzog, és hányadosuk értéke legalább 10^4 .

DAINTON, LOMAX és WESTON [6] 1962-ben megjelent közleményeiből kitűnik, hogy beható tanulmányozásnak vetették alá a klórozott szénhidrogének fotoklórozását. A hőmérséklet, melyet reakcióik során alkalmaztak, nem érte el a $160^\circ C$ -t. A klórozott etilénnek általános képletét a $C_2H_nCl_{4-n} = A$ formulával adják meg, amelyből bennünket az $n = 3$ vagyis a vinilklorid érdekelt közelebbről. A reakció lépései között szerepelteti az ACl^* -t vagyis a gerjesztett klóradikil gyököt. A séma alakulását az alábbiakban láthatjuk:



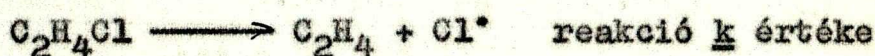


Az (1), (2), (α), (β), (γ), (3) és (4) az (5) egyenlethez vezetnek, vagyis a fotoklórozás sebessége:

$$R_p = \frac{d[\text{ACl}_2]}{dt} = k_3 [\text{Cl}_2] (2I_{\text{abs}}/k_4)^{1/2}$$

amely mint látjuk, teljes egyezésben van SCHMITZ és SCHUMACHER megfigyeléseivel. Arra vonatkozóan viszont, hogy az etilénnél alkalmazott egyenletet nem sikerült használni a következő indokokat hozzák fel.

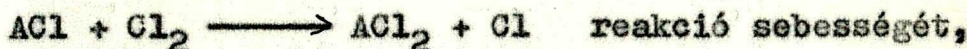
1./ Megvizsgálták a foszgén képződésének a sebességét és azt tapasztalták, hogy a visszareakció a $\text{COCl} \longrightarrow \text{CO} + \text{Cl}$ is kb. ugyanolyan sebességgel megy végbe. Akkor pedig a



nem valószínű, hogy meghaladja a

$$10^{13} \text{ exp. } [D(\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{Cl})]/RT \text{ sec}^{-1} \quad \text{értéket}$$

és a reakció sebessége nem érheti el az

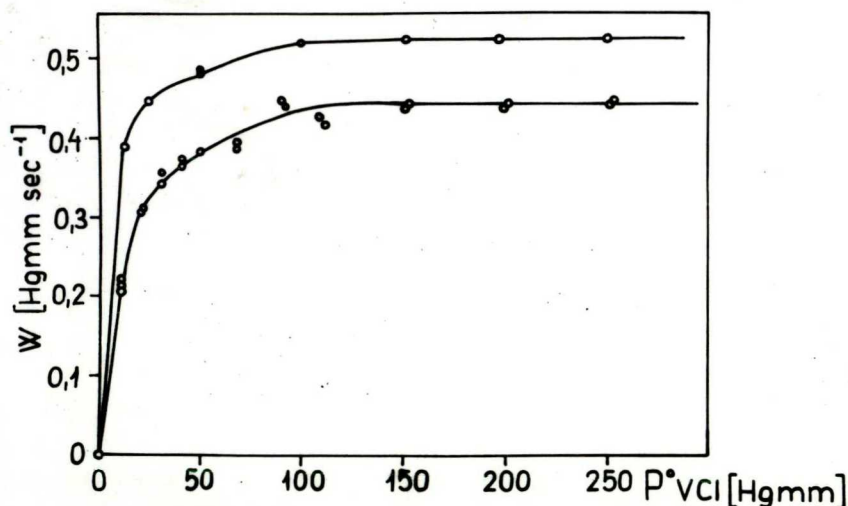


amely a (3)-as reakciólépéshez tartozik.

2./ STEWART és WEIDENBAUM [7] más egyenletet használt mint SCHMITZ és SCHUMACHER.

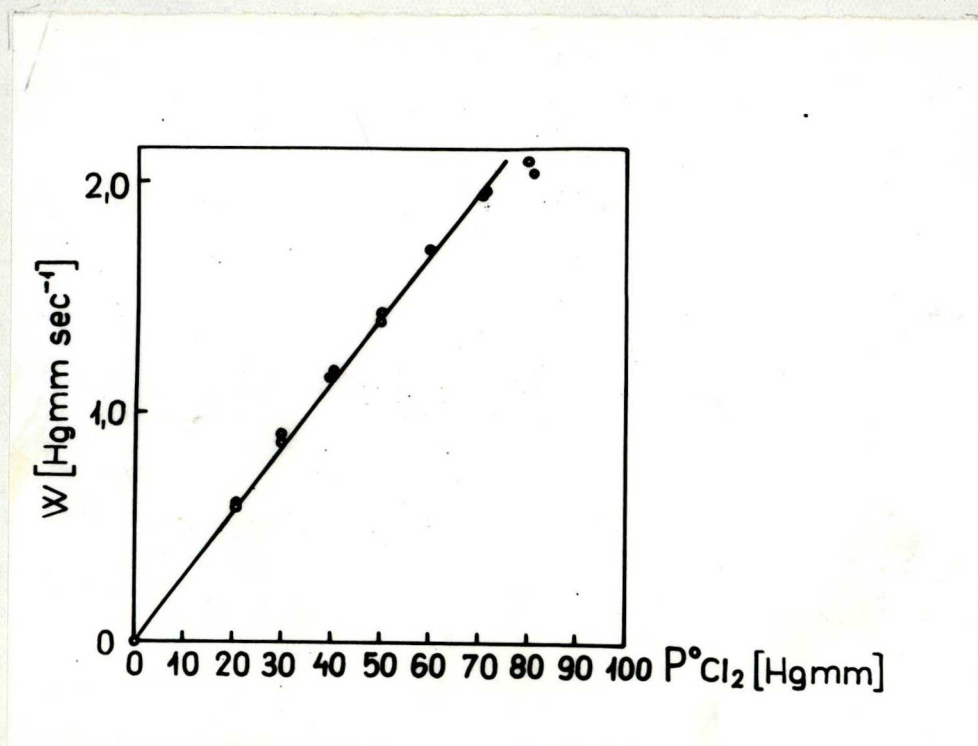
3./ Tul kevés $[\text{Cl}_2]$ adatból rajzolták fel a görbét.

4./ Az alkalmazott reakcióedény falán túl nagy lehetett a klóratomok rekombinációja. DAINTON méréseiből (2. ábra) a vinilklorid nyomástól való sebességfüggést mutatja be, ahol a klór nyomása 50 Hgmm volt. Jól látható,



2. ábra

hogy kb. 130 Hgmm fölött a vinilklorid nyomásától független a reakció sebessége. Mintegy 35-100 Hgmm-ig a vinilklorid négyzetgyökét szerepelteti a reakcióegyenletben. A klór-függés viszont lineárisnak mutatkozott (3. ábra), bár nagy klórkonzentrációk esetén az egyenestől kissé elhajlás mutatkozik.



3. ábra

Végeredményképpen

$$\log_{10} A_3 = 8,7; \quad E_3 = 0,9$$

$$\log_{10} A_4 = 9,8; \quad E_4 = 0,25$$

értéket nyerték. Az A_3 és A_4 az Arrhenius paramétereket, míg E_3 ill. E_4 az aktiválási energia értéket jelöli. Végeredményképpen sokkal bonyolultabb összefüggéseket nyertek mint SCHMITZ és SCHUMACHER.

A vinilklorid függésre 10-35 mm között a sebességet az

$$I_a^{0,5} [C_2H_3Cl]^{0,5} [Cl_2]^x$$

egyenlet adja meg, ahol $1 > x > 0,5$.

Ez érthető lesz, ha megnézzük 4, 5, 6 reakciólépést, amikor a vinilklorid koncentrációja csökken. Ha (5) a meghatározó lépés:

$$W = [Cl_2] \left\{ I_{abs} k_2 k_3 k_y [C_2H_3Cl] / k_5 (k_a + (k_b + k_c) [Cl_2]) \right\}^{1/2}$$

ahol α, β, γ nem játszanak szerepet: (2 lépés)



és a sebesség

$$W = k_3 [Cl_2] \left\{ I_a k_2 k_3 [C_2H_3Cl] / k_5 (k_3 [Cl_2] + k_{-2}) \right\}^{1/2}$$

a $k_{-2} \ll k_3 [Cl_2]$

és k_{-2} -t ki lehet fejezni:

$$\sim 10^{13} \exp. \left\{ [-D(C_2H_3Cl \dots Cl)] / RT \right\} \text{ sec}^{-1}$$

ahol $D = \sim 24 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Ez már jó egyezésben van HOWLETT [11] eredményével, aki a dehidroklórozás eredményeképpen az alábbiakat kapta

$$k_{-2} = 10^{12,8} \exp [(-22 \text{ kcal}) / RT] \text{ sec}^{-1}$$

Ennélfogva 40°C-on k_{-2} kb. $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ és $k_3 [Cl_2]$ értéke $[Cl_2] = 50 \text{ Hgmm-nél } 3 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$.

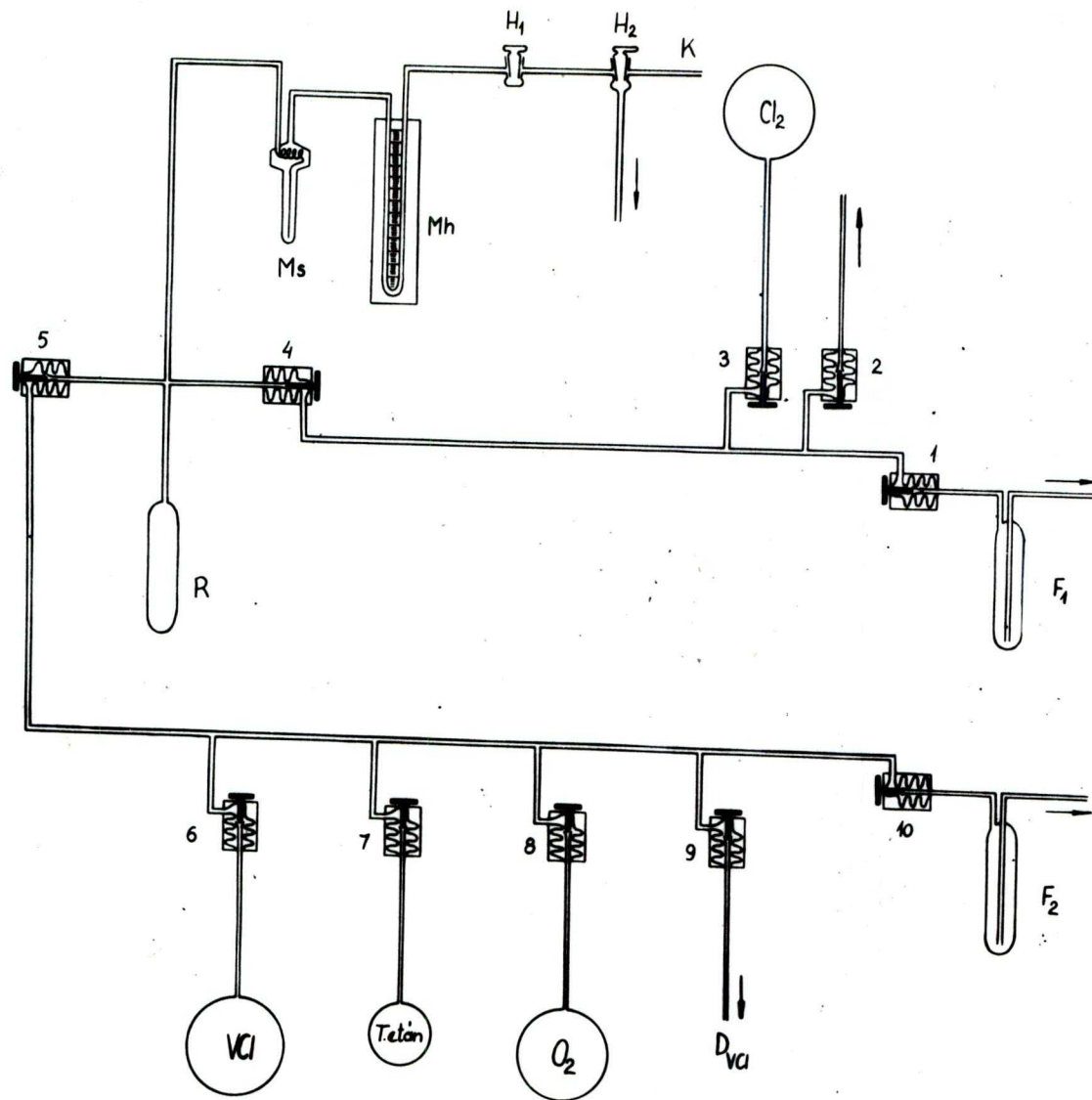
A klórra vonatkozóan 0,5 rend várható lett volna, de ezt a kísérletek nem támasztották alá. TROTMAN-DICKENSON [8]

könyvében javasolja, hogy a (3) lépést tekintsék megfordíthatónak. DAINTON abban a hőmérsékleti intervallumban, melyben dolgozott, ezt nem vette figyelembe.

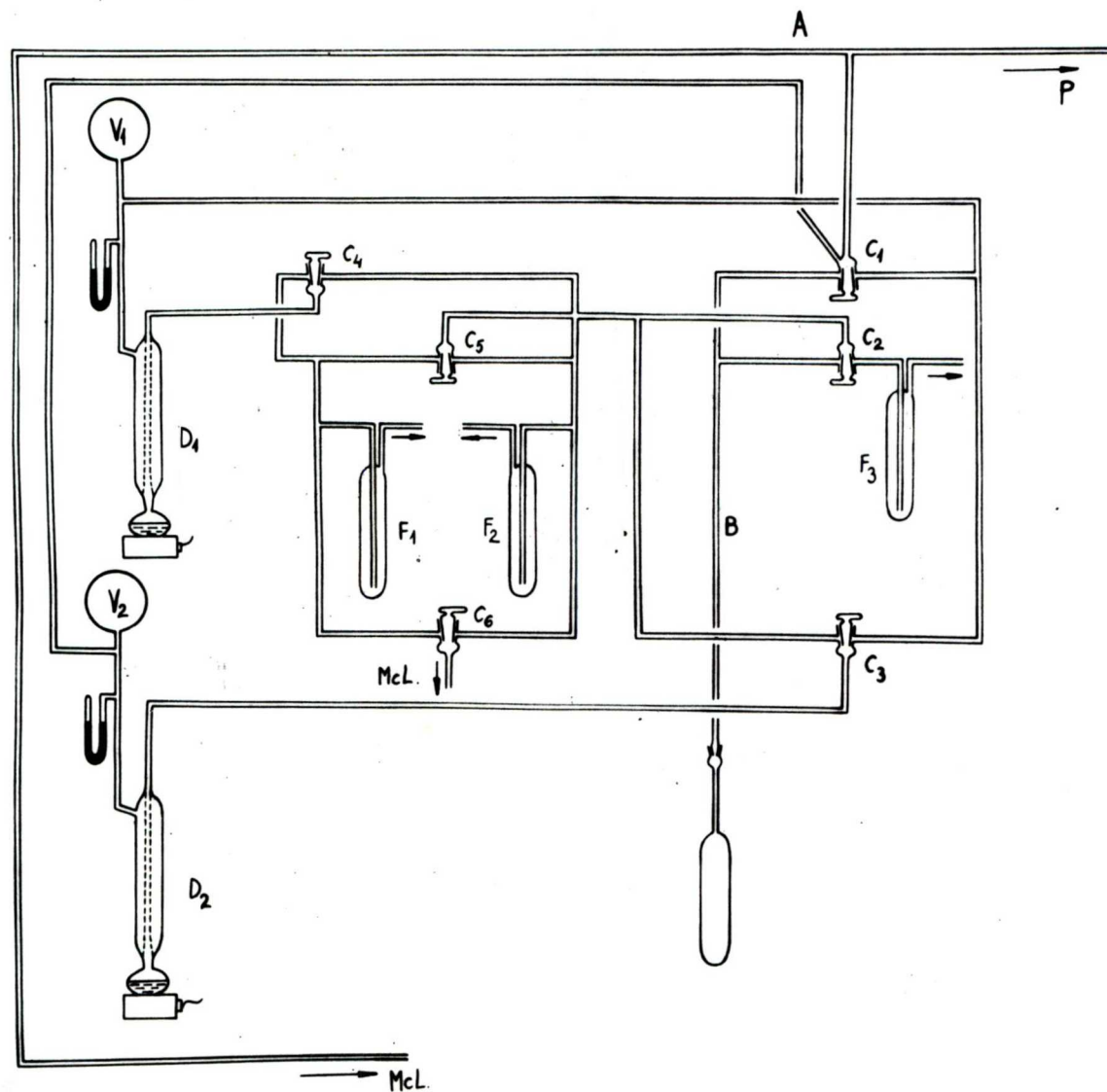
III. A kísérleti technika.

1. A kinetikai készülék és mérés.

Mivel a reakció a szennyezésekre rendkívül érzékeny, (különösen vonatkozik ez az alacsony hőmérsékleti tartományra) kísérleteinket a Bodenstein metodikával végeztük. A készülék vázlatos rajza a 4. ábrán látható, míg az 5. ábrán a vákuumot előállító rendszert mutatjuk be. A P-pumpa segítségével megszívjuk az A vezetéket, mely egyrészt a c_1 csapon keresztül csatlakozhat D_1 ill. D_2 diffúziós pumpa elővákuum rendszeréhez, másrészt a McL manométer köpenyéhez. A c_2 csaphoz csatlakozik F_3 higanycsapda. A c_2 csap megfelelő állításával a F_3 és F_2 csapdából B vezetéken keresztül a végtermék és a maradékgázok eltávolíthatók. A c_3 csap egyrészt a D_1 pumpa elővákuum, másrészt a c_5 csapon keresztül a F_1 vagy F_2 higanycsapdán át a fővezeték rendszerek megszívását teszi lehetővé. A c_4 csapon keresztül a D_1 diffúziós pumpa csatlakozik a fővezetékhez. A c_6 csap a McL manométer mérőszálát kapcsolja a mérendő rendszerhez. A 4. ábrán F_1 , F_2 a higanycsapdákat szimbolizálja, míg a szelepek 1-10 számozással a Bodenstein szelepeket jelölik. A Bodenstein szelep használatával elkerülhető a reagens gázoknak csapzsirral való reakciójából eredő elszennyeződése. A tárolólombikok tartalma hosszú időn keresztül elszennyeződés nélkül tartható el. A gázoknak a reakcióedénybe történő hevezetése során sem kell szennyeződéssel számolnunk.



4. ábra



Ugyanakkor a Bodenstein szelepeknek az a kiképzése, hogy a zárófelületeket összefüggő köpeny veszi körül, egyuttal azt is megakadályozza, hogy a készülékbe a csapok felől szennyezés juthasson be. A reakcióedényhez két oldalt csatlakoznak a 4 és 5 Bodenstein szelepek, melyeken keresztül a fővezetékből a reagáló gázokat lehet bevezetni. A 2. számú Bodenstein szelep a klórdesztilláló berendezést kapcsolja a fővezetékre, míg a 3-as a klórt tároló edényt. A 6-os számú Bodenstein szelep a vinilklorid, a 7-es a triklóretán, a 8-as az oxigén vagy inert gáz bevezetésre szolgál, míg a 9-es a vinilklorid desztilláló berendezést köti össze a kinetikai készülékkel.

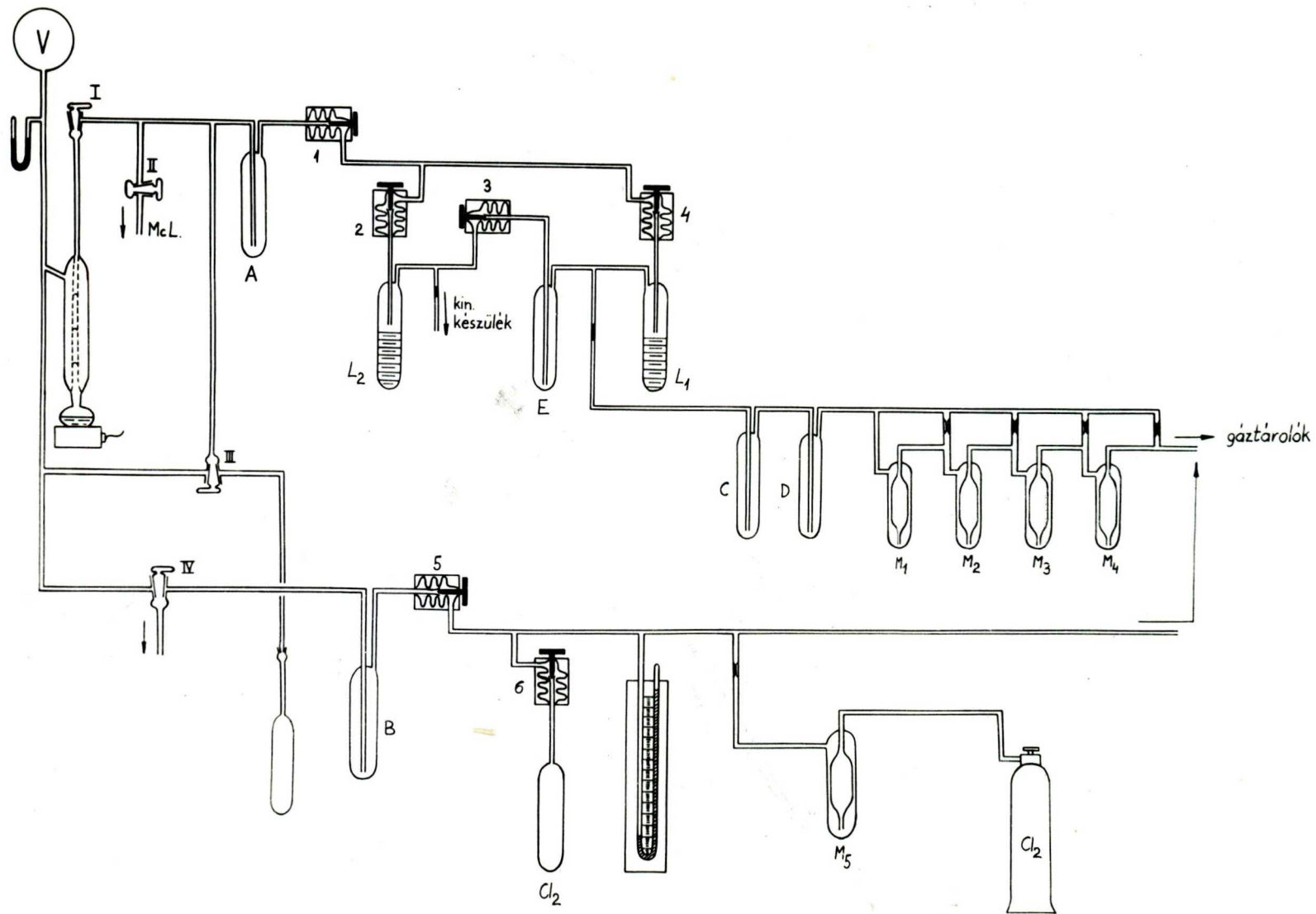
A két oldal felől csatlakozó fővezetékek mindegyike egy-egy diffúziós szivattyúval működtetett evakuáló rendszerhez csatlakozik. Ennek a rendszernek alkalmas kiképzésével és a higanycsapdának cseppfolyós levegővel való hűtésével 10^{-6} Torr-nál jobb minőségű vákuum állítható elő. Ez lehetővé teszi a reakcióedénynek az egyes kísérletek előtti igen nagyfoku megtisztítását. Erre a nagymértékű evakuálásra feltétlenül szükség van, mivel a folyamat tapasztalataink szerint autokatalitikus és így a végtermékek minimális mennyiségének visszamaradása már elegendő ahhoz, hogy a kísérletek reprodukálhatatlannak váljanak.

A reakciótér nyomását üvegspirál manométerrel tudjuk követni. Ezen eszközt nullműszerként használjuk. A nyomás

értékének megállapítása a köpeny oldala felőli kompenzáló nyomásnak higanymanométeren való leolvasásával történik. A reakcióedénynek a kívánt nyomásra való megtöltéséhez előzőleg a köpeny felőli oldalon kell a nyomást beállítani, majd a reakcióedény szelepének megnyitásával addig kell a gáz beáramoltatását fenntartani, amíg a műszer mutatótűje visszakerült az alaphelyzetbe. A nyomás-idő összefüggések kísérleti meghatározása a következő módon történik: a lassu periódusban a műszer tűjét állítjuk adott időpontokban középállásba, a reakció gyors periódusában viszont a köpenytér nyomásának előzetes beállítása után azokat az időpontokat állapítjuk meg, amelyekben a műszer tűje a 0-helyzeten áthalad. A reakcióedény feltöltését és a kísérletet elsötétített laboratóriumban végeztük. A 4. ábrán az R a reakcióedényt, Ms az üvegmanométert Mh az egyszálas higanymanométert, H_1 , H_2 egyfuratú üvegcsapokat, K a külső térhez történő kivezetést jelöli.

2./ A reagens gázok tisztítása.

A kísérletekhez alkalmazott gázok különleges tisztítást igényelnek. Erre a célra a kinetikai készülék fővezetékei időszakosan egy külön tisztító berendezéssel köthetők össze. A reagenseket ebben a készülékben előzetes kémiai tisztítás után még többszörös desztillációval választjuk el szennyezéseiktől, majd ennek a tisztítási eljárásnak befejeztével vezetjük a kinetikai készülék megfelelő tároló edényeibe. (6. ábra)



6. ábra

A desztilláló készülék lényeges része az L_1 és L_2 lombik, amelyek összeköttetése a 3-as Bodenstein szeleppel nyitható, ill. zárható. Az L_1 lombik felől a mosó, az L_2 felől a kinetikai készülék vezetékei forraszthatók a rendszerhez. A készüléknek saját evakuáló rendszere van, úgyhogy tisztítása a kinetikai készülék szivattyu rendszerétől függetlenül végezhető. Erre az evakuációs tisztításra azért van szükség, mert a desztilláció során a desztilláló és szedőlombikok szerepében az L_1 és L_2 edények ismételten helyet cserélnek. A volt desztilláló lombikból szedőlombikot alapos tisztítással készíthetünk. Ez a tisztítás lehetséges előbb tartós, 10^{-6} Torr nyomásra történő evakuálással, majd ezt követően a főpárlat elejével való átöblítéssel. A két lombik térfogatos beosztással van ellátva és így a desztilláció közben a desztillált anyagok mennyisége állandóan ellenőrizhető.

A klórgáz tisztítása.

A klórgázt legkényelmesebben acélpalackból vesszük.

A vákuumban végzett művelethez kényelmes, előzőleg házikészítésű Bodenstein szeleppel zárható üvegpalackot megtölteni és -70 - -80°C -os hűtés mellett ezt használni a rosszul tömitett acélpalack helyett. Ennek a megoldásnak az az előnye is megvan, hogy a palackot a desztilláló berendezés vákuumrendszerébe kapcsolva még a kémiai tisztítás előtt meg van a lehetőségünk arra, hogy a palack egész tartalmát ismételt megolvasztás (-78°C) és kifagyasztás közben (-190°C) leszivassuk, ami által a gázszennyezések főtömegét még az eljárás tulajdonképpen meg-

kezdése előtt el lehet távolítani. (Közben kénsavas manométerrel egyuttal a nyomás ellenőrzése és az üzembiztonság kívánalmainak betartása is lehetséges.) A palackból a desztilláló készülék L_1 szedőlombikjába a gáz cc. H_2SO_4 -s mosókon, kalcium-oxiddal és foszforpentoxiddal töltött U csöveken és szénsav-hó-aceton keverékkel hűtött kifagyasztó edényeken át kerül, melyet cseppfolyós levegővel hűtünk. (A mosóedények egymással leforrasztható vezetékkel vannak összekötve úgy, hogy a rendszer a palackig evakuálható.) A bevezetés üteme mintegy 100-120 ml/perc. A bevezetés megtörténte után a mosó, kifagyasztó edényeket a készülékről leforrasztással eltávolítjuk és a klórgázt L_1 és L_2 lombikok között ismételtén átdestilláljuk. A desztilláció után az anyagot a kinetikai készülékkel létesített összeköttetés felhasználásával a klórtároló lombikba visszük (1 atm.-ra töltjük fel). A felesleget eltávolítjuk, majd a készülékek vezetékeinek evakuálása után a két készülék között lévő átmeneti összeköttetést az összekötő vezeték leforrasztásával megszüntetjük.

A vinilklorid tisztítása.

A gáz ugyancsak acélpalackból vehető, és a kényelmes munkamenet biztosítására célszerű először lugos mangán(II)-hidroxidos gazométerben megfelelő mennyiségű anyagnak az összegyűjtése. Ebből szilárd káliumhidroxiddal, ill. foszforpentoxiddal töltött U csöveken át lehet az anyagot a desztilláló készülék L_1 lombikjába vezetni. A mosószakasz leválasztása után az előbbi módszerrel történik az anyagnak desztillációval való tisztítása, ill. a tárolóedénybe való bevezetése

(1 atm. nyomásra való feltöltésig.) A desztilláció és a megelőző bevezetési művelet során a kinetikai berendezés felőli csatlakozó vezetékeket is állandó evakuálás alatt kell tartani, hogy az ezen oldal felől lehetséges elszennyeződést is elkerüljük. A kinetikai készülék tároló edényeit egyébként már a tisztítási művelet megkezdése előtt evakuálni kell, hogy a desztilláció időtartama alatt azokat állandóan zárva tarthassuk. Így lehet elkerülni az egyébként nagyon nehezen (mintegy 36-48 óra alatt) megtisztított tároló lombikoknak a desztillációs művelet elő és utópárlataival való elszennyezését.

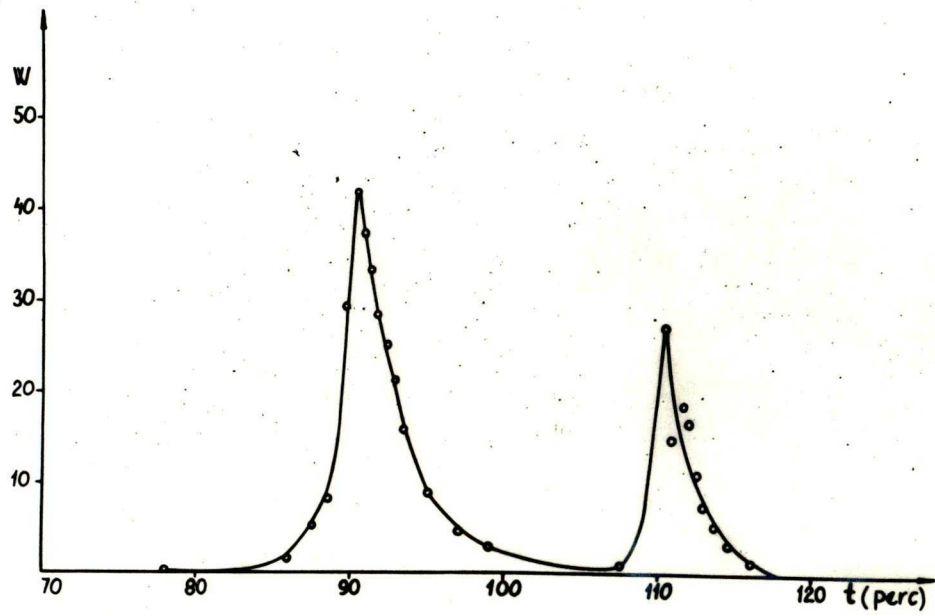
IV. A vinilklorid és a klór reakciójának kinetikája.

A mérések során a nyomás időbeli változásának követésével a $p = p(t)$ kinetikai görbéket állapítottuk meg, amely görbékéből a $w = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ hányadosok kiszámításával a

$$w = f(t)$$

sebességi görbéket lehetett levezetni. Egy ilyen kinetikai görbének adatait és a hozzá tartozó sebességfüggvény menetét mutatjuk be a VIII. táblázatban és a 7. ábrán. Ezt a kísérletet -5°C -on végeztük, amikor a klór, ill. a vinilklorid kiindulási koncentrációja egyaránt 150 mm volt. A 7. ábrán az abszcisszán az időt ábrázoltuk percekben kifejezve, míg az ordinátán a sebesség értékeit. A kinetikai görbe jellegzetessége a hosszú és meglehetősen lassu bevezető szakasz. Ezt követi a sebesség igen nagymértékű növekedése, majd a maximális érték elérése utáni stádiumban a meglehetősen gyors csökkenés. A reakció elegyet mintegy 90 percnél megvilágítottuk, amikor a sebesség már igen kis értékre csökkent és ezután a reakció újból felgyorsult, majd a maximum elérése után ismét lelassult.

Itt kívánjuk megjegyezni, hogy a w értékeket mindig Hgmm min^{-1} dimenzióban ábrázoljuk és ezt a későbbiek során nem tüntetjük külön föl. A nyomás értékei is mindig Hgmm-ben értendők.



7. ábra

VIII. táblázat

	t	p	Δp	w
	0,00	521,7	-	-
	30,00	523,0	1,3	0,042
	40,00	525,0	2,0	0,2
	50,00	526,5	1,5	0,15
	60,00	529,0	2,5	0,25
	70,00	531,1	2,1	0,21
	75,00	532,8	1,7	0,34
	82,00	535,3	1,0	0,33
	85,00	536,1	0,8	0,26
	87,00	539,4	3,3	1,65
	88,00	544,7	5,3	5,3
	89,00	553,0	8,3	8,3
	90,00	582,9	29,9	29,9
	90°30"	604,0	21,1	42,2
	91°	622,9	18,9	37,8
	91°30"	639,6	16,7	33,4
	92°	654,0	14,4	28,8
	92°30"	666,6	12,6	25,2
	93°	677,3	10,7	21,4
	94°	693,3	16,0	16,0
	96°	711,0	17,7	8,85
	98°	720,8	9,8	4,9
	100°	727,0	6,2	3,1
	105°	735,8	8,8	1,76
	110°	741,3	5,5	1,1
h γ	110°30"	755,0	13,7	27,4
	111°10"	765,0	10,0	15,0
	111°40"	774,5	9,5	19,0
	112°	780,3	5,8	16,8
	112°30"	785,8	5,5	11,0
	113°	789,6	3,8	7,6
	114°	795,0	5,4	5,4
	115°	798,5	3,5	3,5
	117°	801,5	3,0	1,5

Hasonló a tapasztalat alacsonyabb hőmérsékleten is azzal a különbséggel, hogy ott a reakció maximális sebessége növekszik és ennek az eléréséhez szükséges idő csökken. A kísérletek végének lassúsága miatt nem vártuk meg minden esetben a 100 %-os nyomáscsökkenést. Ha kellő ideig várunk, a nyomáscsökkenés nemcsak hogy eléri a 100 %-ot, hanem túl is haladja. Ebből az következik (később, részletesebben tárgyaljuk), hogy a reaktánsok oldódnak a végtermékben.

A hosszú bevezető szakasz utáni nagy sebességnövekedés arra enged következtetni, hogy láncreakcióval van dolgunk, ahol bizonyos gyökkoncentráció elérésénél felgyorsul a reakció. A reakció rendjének a vizsgálata, ha kvantitatíven nem is, de kvalitatíven talán felvilágosítást nyújt a reakciót illetően.

A továbbiakban a kísérleti adatokból csak azokat az értékeket közöljük, melyek a legszükségesebbek a szemléltetésre és a számítások elvégzésére. Ha ugyanabból a mérésből több is van, mindig kiválasztjuk a legvalószínűbb pontokat, melyek teljes biztonsággal meghatározzák a görbe menetet és elhagyjuk a szemléltetés, ill. számolás szempontjából nem használható, vagy felesleges kísérleti pontokat.

A reakció rendkívül kényes a paraméterek változtatására és a reprodukálhatóság sem a legjobb, főleg az első méréssorozatban, ahol még az oxigén gátló hatása erősen érvényesül. A kinetikai görbék alakjukat tekintve mind egyformák és első látásra úgy tűnik, mintha ezek a SZEMJONOV által megadott láncreakciókra érvényes egyenleteknek engedel-

meskednének. Ez azért meglepő, mert a halogén-etilén kötés reakciójában az irodalomban nincs említés arravonatkozóan, hogy a reakció láncelágazásu lenne. Az elágazó láncreakciók SZEMJONOV féle tárgyalási módja szerint a levezetett sebesség-formula sem írja le a lappangási időből tapasztalt éles átmenetet a reakció gyors periódusában. SZEMJONOV az aktív részecskék koncentrációváltozásának sebességét az alábbi formulával adta meg [9]

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - (g-f)n$$

ahol f és g láncelágazási és letörési reakciók kinetikai együtthatói. Az egyenletet integrált alakban $f-g > 0$ esetében az alábbi módon lehet felírni:

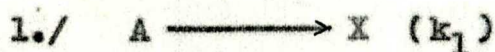
$$n = \frac{n_0}{f-g} / e^{(f-g)t} - 1 /$$

és a reakciósebesség

$$w = \frac{a \cdot n_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1) \approx \frac{n_0}{f-g} e^{(f-g)t}$$

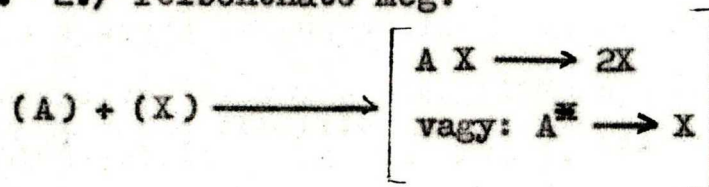
Ez az egyenlet nem írja le a folyamatot, tehát nem elágazó láncreakcióval van dolgunk.

Ha feltételezzük, hogy a vinilklorid klórozása autokatalitikus folyamat, akkor ennek mechanizmusát az alábbiakban lehetne megfogalmazni:



alakban lehetne felvenni egy monomolekulás folyamat végtermék

katalizisét. 2./ felbontható még:



alakban.

$$[X] = x \quad A = a_0 - x$$

$\frac{k_1}{k_2} = \chi$ és feltétel mellett jelölésekkel ($x_{t=0} = 0$) az átalakulás sebességi

egyenletét az alábbi alakban lehet felvenni:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) + k_2x(a_0 - x) = k_2(x + \chi)(a_0 - x)$$

alakban vehető fel.

$$0 \leq x < a$$

tartományban a megoldások:

$$\frac{dx}{(x+\chi)(a_0-x)} = \left\{ \frac{1}{a_0+\chi} \frac{1}{x+\chi} + \frac{1}{a_0-x} \right\} dx = k_2 dt$$

alakban vezethetők le.

$x_{t=0} = 0$ kezdeti feltétellel

$$\log \frac{x+\chi}{\chi} \frac{a_0}{a_0-x} = k_2(a_0 + \chi)t$$

eredményt nyerjük, amelyet

$$\frac{x+\chi}{a-x} = \frac{\chi}{a} e^{k't}$$

alakba lehet írni és ez

$$w = \frac{dx}{dt} = w_0 e^{\phi t}$$

egyenletnek felel meg.

Ebből $k_1 a_0 = w_0$ és $k_2(a_0 + x) = \phi$ jelöléssel a SZEMJONOV-féle egyenlettel azonos alakú összefüggést nyerünk. Látható, hogyha az autokatalízisben keressük a görbének a szerkezetét, akkor sem kapunk kielégítő eredményt. Minden bizonnyal a reakció során keletkezett triklóretán, amely köd formájában van jelen, a reakcióedényben különböző eloszlásban lehet. A kialakult felületek nagysága is különböző, amely szintén befolyással van a reakcióra. A góccok kialakulására, a köd természetére, a felületek milyenségére vonatkozóan nincsenek adataink és a reakció mechanizmusának kvantitatív formába történő megadása ennek következtében nem lehet pontos.

A rendűség vizsgálata.

A reakció végterméke 1,1,2-triklóretán, melyet a gáz-kromatográfiás ellenőrzések egyértelműen kimutattak. Ezek szerint a reakció teljesen az addíció irányába fut le. Természetesen hosszú állás után feles klór jelenlétében a keletkező triklóretán tovább klórozódik a tetra, penta, sőt a hexa-klóretánig, melyek közül az utolsó fehér kristályos állapotban jelenik meg a reakcióedény falán, néhány hétre a reakció befejezése után. Ha tehát a tiszta addíciós reakcióval számolunk, akkor a gáztérben lévő komponensek mindenkor koncentrációját az alábbiak szerint lehet kiszámítani. (Természetesen feltételezzük, hogy a reagáló anyagok a kísérlet lezajlása alatt -legalábbis az utolsó szakasztól eltekintve nem oldódnak a végtermékben.) Az átalakult mennyi-

ségeket a következő meggondolás alapján lehet kiszámítani.

t_0 időpontban $p_{Cl_2}^0$ a klór, p_V^0 a vinilklorid nyomása. Az átalakult mennyiség egyenlő 0-val.

t_1 időpontban p_{Cl_2} p_V

Az átalakult mennyiség $p_V^0 - p_V$

$$\Delta P = p_{Cl_2}^0 + p_V^0 - p_{Cl_2} - p_V - p_V^0 + p_V = p_{Cl_2}^0 - p_{Cl_2} = p_V^0 - p_V$$

t_2 p_{Cl_2} p_V p_g

$$\Delta P = p_{Cl_2}^0 + p_V^0 - p_{Cl_2} - p_V - p_g$$

$$\Delta p_V = \Delta p_{Cl_2} = \frac{\Delta P + p_g}{2}$$

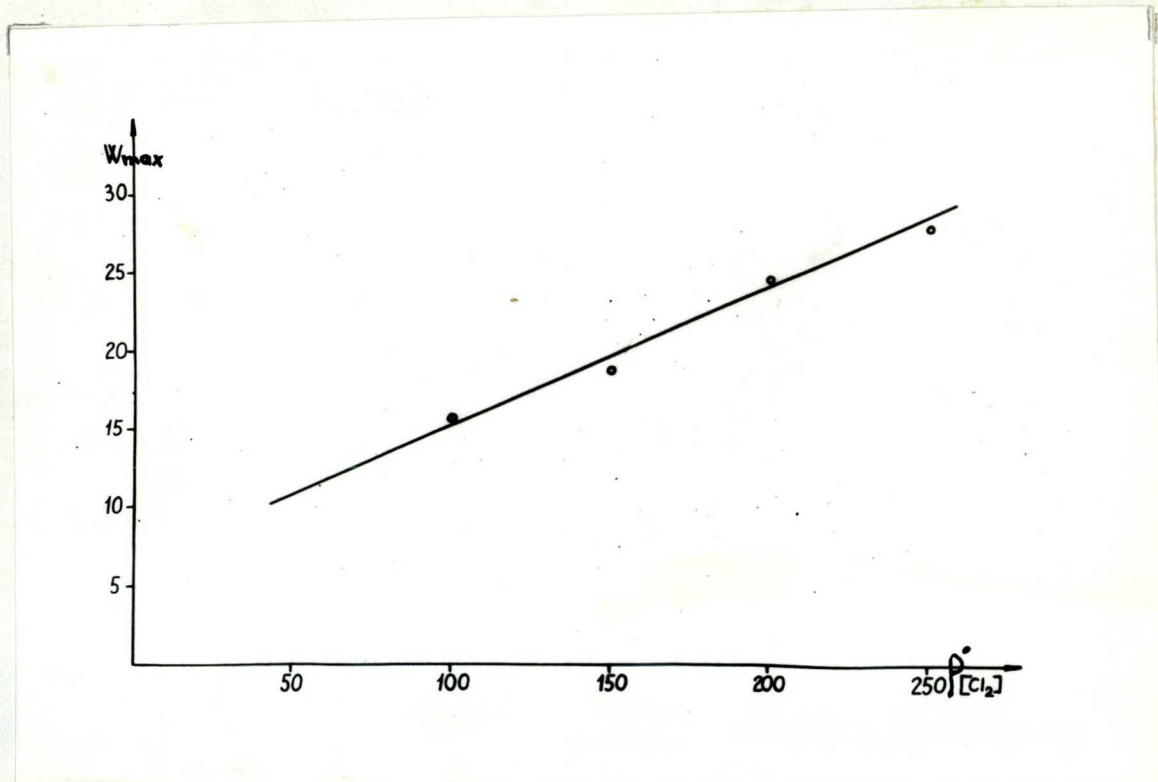
ahol p_g a végtermék tenziója az adott hőmérsékleten. Tehát az átalakult vinilklorid, ill. klór mennyiségét könnyen ki tudjuk számítani. Ha ezt az értéket levonjuk a kiindulási nyomásértékből, megkapjuk az aktuális koncentrációt. Ugy is eljárhatunk, hogy a kiindulási barométer állásból levonjuk a mérési időpontban lévő higanynivót és ebből kivonjuk a végtermék tenzióját és a kiindulási mennyiségek különbségét, majd megfelezzük az értéket és megkapjuk a kisebb mennyiségben jelenlévő gáz aktuális koncentrációját. Ehhez kell hozzáadni a kiindulási nyomások különbségét és akkor a nagyobb mennyiségben jelenlévő anyag aktuális koncentrációjához jutunk el. Az elmondottak egyenletben felírva:

$$p_b = \frac{p_B - p - c - (p_a^0 - p_b^0)}{2}$$

P_0 a kisebb kiindulási mennyiségben bevezetett gáz aktuális koncentrációja, P_B a barométerállás, P a mindenkori össznyomás, C a végtermék gőztenziója, P_a^0 a nagyobb mennyiségben jelenlévő gáz kiindulási koncentrációja.

A klór nyomástól való sebességfüggés és a klór
részrendje.

Abban az esetben, ha a vinilklorid kiindulási nyomását mindig ugyanazon értékűnek választjuk és a klór kiindulási nyomását változtatjuk, úgy azt tapasztaljuk, hogy a klór mennyiségének növelésével a maximális sebességek értékei is növekszenek. Ezt szemlélteti a 8. ábra és a IX. táblázat.

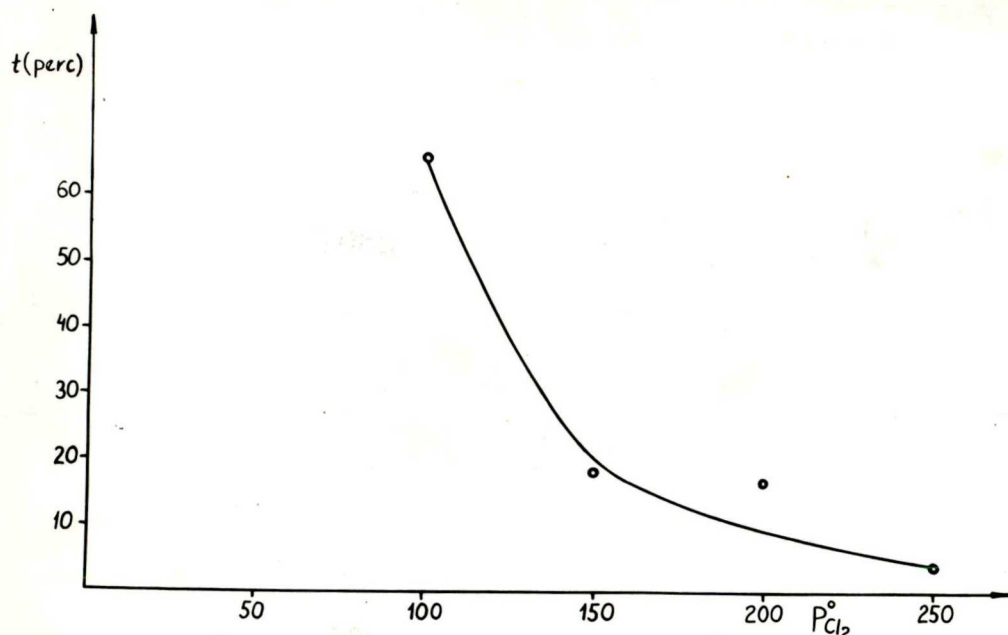


8. ábra

IX. táblázat.

Kísér- let száma	$p_{Cl_2}^0$	Cl_2 %-os átala- kulása	p_V^0	V %-os átala- kulása	w_{max}	t_{max}	$Cl_2^{cc. max}$	$V_{cc. max}$
108	100	16,38	50	32,76	15,9	65,8	83,62	33,62
62	150	13,29	50	39,86	18,6	18,1	130,07	30,07
107	200	8,06	50	32,26	24,6	16,8	183,87	33,87
104	250	5,37	50	26,86	27,9	9,0	236,57	36,57

Ezekben a kísérletekben, amint a táblázatból kitűnik, 50 mm volt a vinilklorid kiindulási koncentrációja, míg a klór nyomását az első esetben 100, majd 150, 200 és 250 mm-nek választottuk. Az egyes reakciókban kikerestük a legnagyobb sebességeket és ezeket ábrázoltuk a $p_{Cl_2}^0$ függvényében. Megállapítható, hogy az összefüggés jó linearitást mutat és a nagyobb $p_{Cl_2}^0$ értékhez mind nagyobb maximális sebesség tartozik. Ez azzal a ténnyel áll egyezésben, hogy nagyobb aktuális klórkoncentrációhoz nagyobb reakciósebesség is járul. A IX. táblázatból leolvasható még az is, hogy ha kisebb a kiindulási nyomás, akkor a sebesség maximális értékének elérésekor nagyobb a százalékos átalakulás is. A maximális sebesség eléréséhez szükséges idők a kiindulási koncentrációk függvényében monoton csökkenő értéket mutatnak. Ez az összefüggés az indukciós periódus hosszával arányos, és nem annyira reprodukálható, mint a sebességmaximum időgörbék. Ezt szemlélteti a 9. ábra.



9. ábra

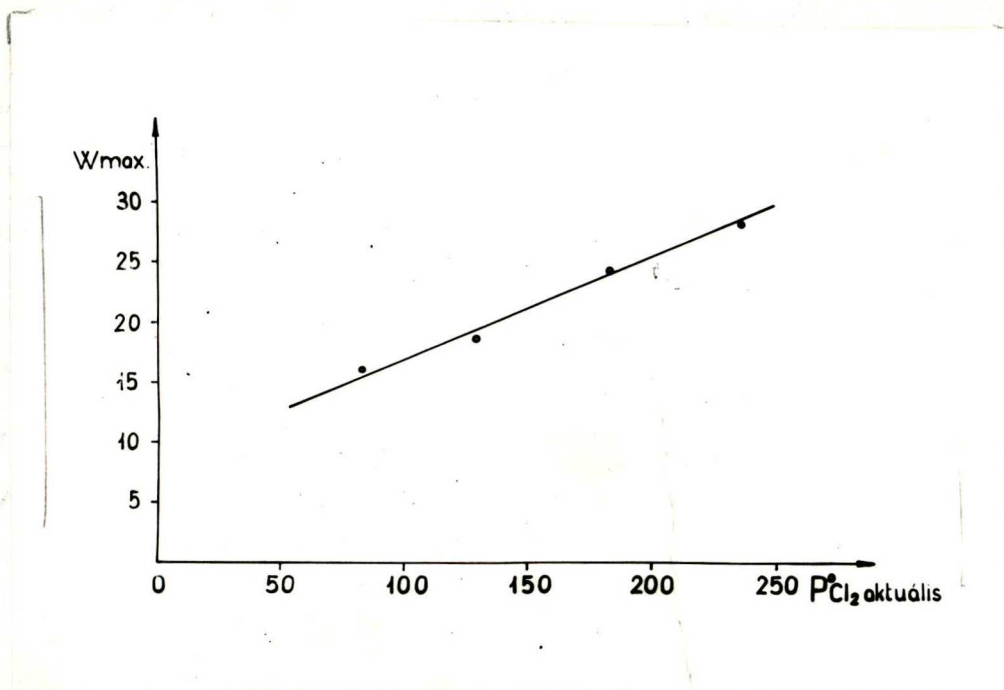
Már az irodalmi összefoglalásban láttuk, hogy SCHMITZ és SCHUMACHER az indukciós periódus megnövekedését abban látta, hogy valamely szennyező anyag letöri a láncvivőt. Ennek a szennyező anyagnak a mennyisége növekedett, amikor nagyobb energiájú fénysugárral világították meg a reakcióedényt. Azt is tapasztalták, hogy amikor törés következett be a készüléken, a többórás szivatas sem segített és többszöri klórral történő átöblítésre volt szükség, hogy visszakapják a törés előtti értékeket. Számunkra meglepő volt, hogy a legnagyobb sebességértékeket nem csökkentette ez a szennyezés.

A mi alacsony hőmérsékletű sötét reakcióinkban a végtermék hozzáadásával nem nőtt, inkább csökkent az indukciós periódus hossza és 0°C -on növekedett a maximális sebesség értéke. Tapasztalataink azt mutatják, hogy a tárolóedényben lévő klór, ill. vinilklorid idővel elszennyeződik, amely megmutatkozik a reakció lefolyásában is. (Az indukciós periódus megnyulik és a maximális sebesség csökken.) Ha a tárolóedény oldal leágazóján lévő edénykébe cseppfolyós levegővel összegyűjtöttük a reagáló gázt és szivatas közben többször megolvasztottuk, kifagyasztottuk és az így megtisztított gázzal végeztük a kísérleteket, az eredmények jól reprodukálhatók voltak. Mivel a tárolóedényben a nyomás mindig több-százszor nagyobb volt, mint a fővezetékben, a szennyező anyag nem juthatott be. Minden jel arra mutat, hogy a klór és a vinilklorid nagyobb erővel adszorbeálódnak az edény falán mint az oxigén és ez utóbbit kiszorítják a felületről. A nagyobb energiájú fénnel történt megvilágításnál is minden bizonnyal az volt a helyzet, hogy egy elég nagy energia közlésével a fal megtisztult és a gáz elszennyeződött az oxigéntől, amely aztán a reakcióban szabadon kifejthette inhibáló hatását.

A 10. ábrán a $P_{[\text{Cl}_2]}$ aktuális koncentráció függvényében ábrázoltuk a w_{max} értékeket. Látjuk, hogy ebben az ábrázolásmódban is egyeneshez jutunk.

A IX. táblázatból jól kiolvasható, hogy minél kisebb a kezdeti koncentráció, a folyamat annál nagyobb átalakulásnál

éri el a maximális sebességet.



10. ábra

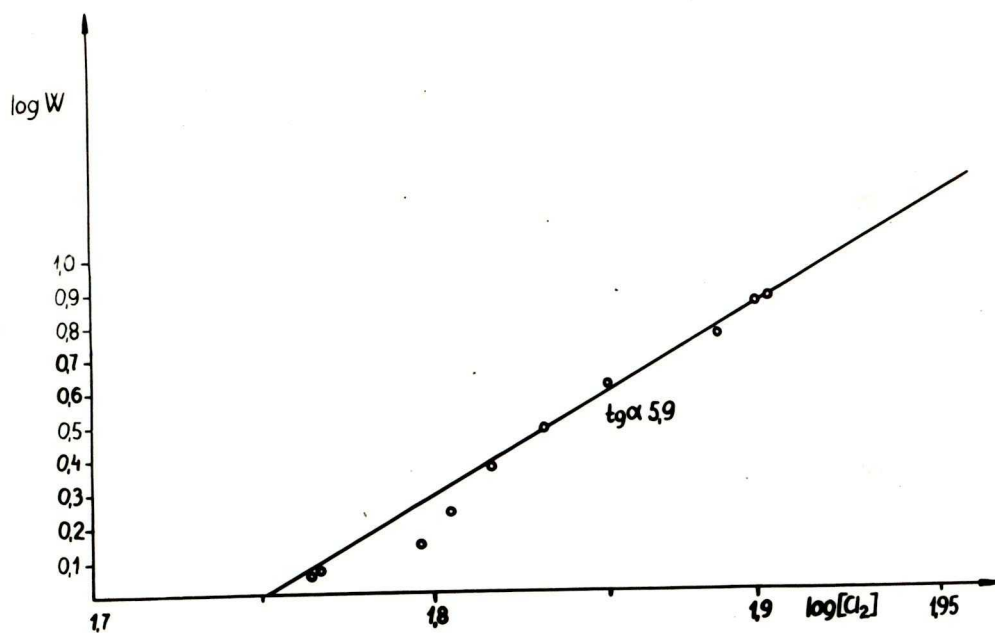
Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy a nagyobb kezdeti koncentrációnál nagyobb az aktuális koncentráció értéke a vizsgálandó pontban és ezzel a reakció sebessége is arányos. Másrészt feltételezzük, hogy kisebb kezdeti koncentrációnál a reakcióedényben kialakult triklóretán köd más eloszlásban van, mint a nagyobb kezdeti értéknél. Lassu reakciónál ugyanis a keletkezett triklóretán felülete kisebb lesz, mint nagyobb sebességnél, és az előbbinél megvan a lehetőség a

nagyobb átalakulásra a maximális sebesség eléréséig. Mivel a ködképződésről és ennek kondenzációjáról, valamint egyéb tulajdonságairól csak feltételezéseink vannak, mennyiségi megállapításokat nem teszünk.

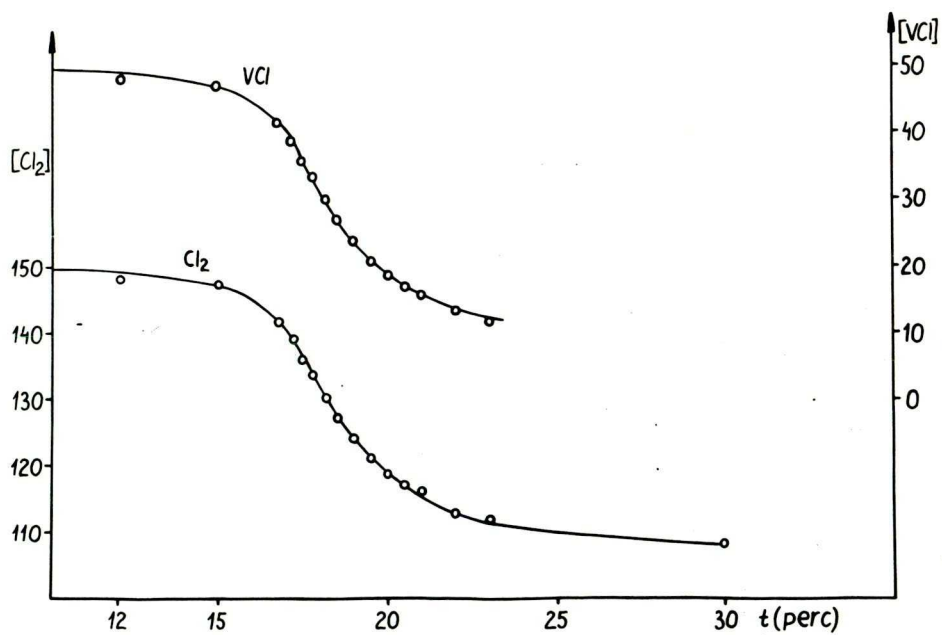
Ha a kinetikai görbe felszálló ágát vizsgáljuk, akkor azt láthatjuk, hogy a koncentráció csökkenésével növekszik a reakció sebessége. Az általános reakciósebességi egyenlet szerint

$$w = k \cdot c^y$$

az y értéke negatív lenne, vagyis a reakciósebesség a koncentráció negatív hatványa szerint változna. A vizsgálatainkat csak attól a ponttól kezdhetjük, ahol már a reakció sebessége a koncentrációval megegyező irányban változik. A 108-as számú kísérletben a klórfogyás sebességének maximális értéke $7,95 w$, melynek eléréséhez $65,8$ perc volt szükséges. A sebesség-maximum utáni klórkoncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva a $\log w$ értékeket, egyenest nyerünk, melynek iránytangense $5,9$ (11. ábra). Ez azt jelentené, hogy a klór rendje kb. 6 -os értéknek felel meg. Ezután megnéztük, hogyan változik a rendűség a különböző kezdeti koncentráció esetén ugyanannyi anyagmennyiség keletkezésénél. Először felvettük a koncentráció-időgörbét minden különböző kezdeti koncentráció esetére. Egy ilyen görbét mutat be a 12. ábra, melyről leolvashatjuk, hogy egy adott klór ill. vinilklorid aktuális koncentráció eléréséhez mennyi idő szükséges. Ezután a kinetikai görbén leolvassuk, hogy ennek mekkora sebesség felel meg. A X. táblázat megmutatja, hogy különböző kezdeti

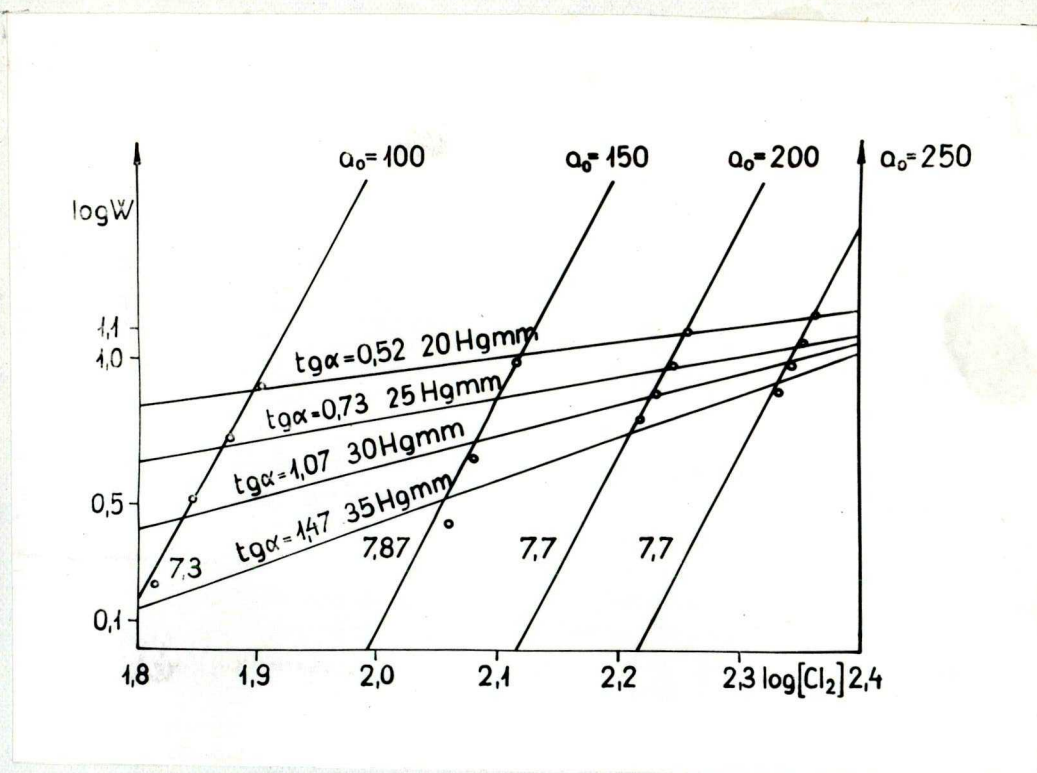


11. ábra



12. ábra

klórkonzentrációk esetén ugyanakkora átalakuláshoz milyen w -koncentráció értékpárok tartoznak. Ha most a $\log[Cl_2]$ függvényében a $\log w$ értékeket ábrázoljuk egyenest kapunk, melynek iránytangense a klór részrendjét adja meg. A 13. ábrán jól lehet látni, hogy a növekvő átalakulással növekszik az egyenes iránytangense, vagyis a klór részrendje is, amely kb. 0,5-1,5-ig változik. Ha egyazon kísérletnél a különböző átalakult mennyiségeknek megfelelő értékeket kötjük össze, ismét egyenest nyerünk, de ennek az iránytangense (amely ugyancsak a klór részrendjét adná meg) 7,7 körüli érték.



13. ábra

X táblázat

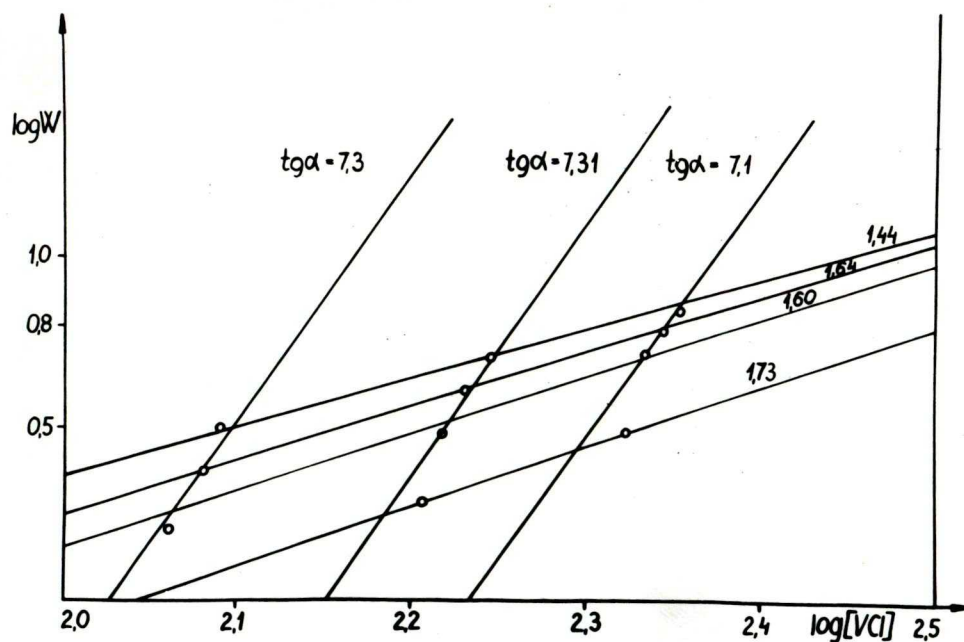
 $P_{Cl_2}^0$

P_T	n	cc. Cl_2	log cc.	w_{Cl_2}	log w	cc. Cl_2	log cc	w_{Cl_2}	log w	cc. Cl_2	log cc.	w_{Cl_2}	log w	cc. Cl_2	log cc	w_{Cl_2}	log w
5	1,18	245	2,389	10	1,121	195	2,290	6,9	0,839	145	2,161	5,2	0,716	95	1,978	3,2	0,505
		8,4°				15,7°				16,1°				64°			
10		240	2,38	14	1,146	190	2,279	12,1	1,083	140	2,146	9,7	0,987	90	0,954	6,9	0,839
	0,75																
20		230	2,362	14	1,146	180	2,255	12,3	1,089	130	2,114	9,6	0,982	80	1,903	7,9	0,897
	0,52																
25		225	2,352	11,2	1,049	175	2,243	9,1	0,959	125	2,097	6,8	0,833	75	1,875	5,4	0,732
	0,73																
		9,9°				17,5°				18,8°				67,2°			
30		220	2,342	9,6	0,983	170	2,230	7,7	0,886	120	2,079	4,6	0,663	70	1,845	3,3	0,519
	1,07																
		10,3°				18,1°				19,7°				68,3°			
35		215	2,332	7,8	0,893	165	2,217	6,2	0,792	115	2,061	2,7	0,431	65	1,813	1,7	0,230
	1,47																



A vinilklorid nyomásától való függés és a VCl
részrendje.

A XI. táblázat és a 14. ábra foglalja össze a kísérleti adatokat. Meglepő, hogy a változás iránya itt is megegyezik a klórnál tapasztaltakkal, csak sokkal kisebb, 1,44-1,73 növekszik az iránytangensek értéke. Egy kísérleten belül a rend itt is mintegy 6-7,5 értéket vesz fel.

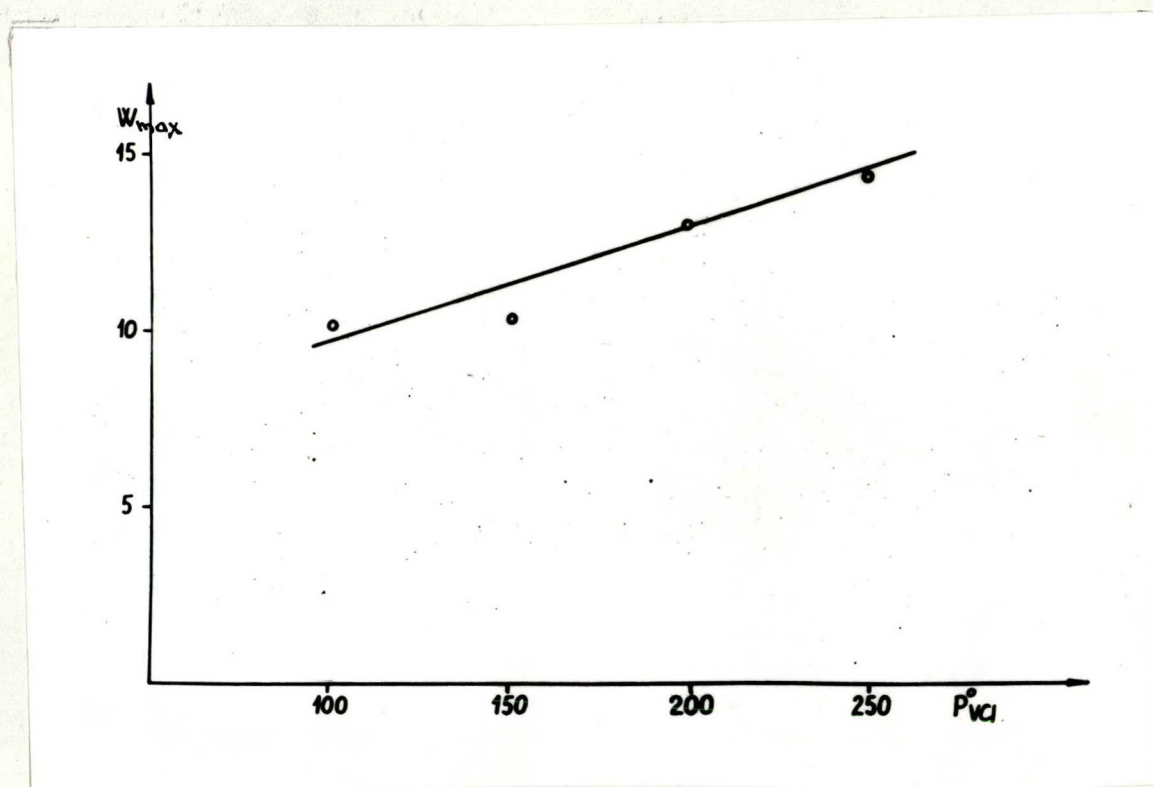


14. ábra

XI. táblázat

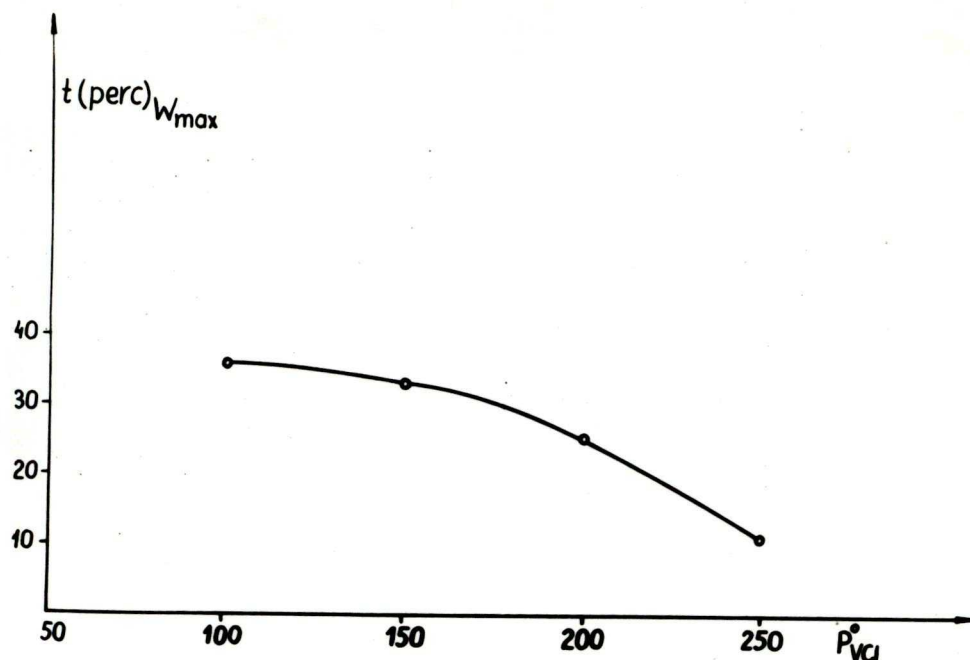
P _{CC1}		250				200				150				100			
mm	n	cc. VC1	log cc.	W _{VC1}	logW _{VC1}	cc. VC1	log cc	W _{VC1}	logW _{VC1}	cc. VC1	log cc.	W _{VC1}	logW _{VC1}	cc. VC1	log cc.	W _{VC1}	logW _{VC1}
25		225	2,352	6,9	0,839	175	2,243	5,1	0,707	125	2,097	3,2	0,505	75	1,875	5,75	0,75967
		11,2'				26,1'				36,9'				38,8'			
30		220	2,342	6,1	0,785	170	2,231	4,1	0,613	120	2,079	2,4	0,380	70	1,845	4,2	0,62325
		11,9'				27'				38,5'				41'			
35		215	2,332	5,2	0,716	165	2,218	3,1	0,491	115	2,061	1,6	0,204	65	1,813	2,0	0,30103
		12,7'				28,3'				40,5'				44,7'			
40		210	2,322	3,1	0,491	160	2,204	1,9	0,278	110	2,01	0,9	0,954	60	1,778	0,4	0,60206
		14,9				30,0				45,1'				52'			-1

Az a tény, hogy a növekvő átalakulással növekszik a reakciórend, csökkenő koncentrációval növekszik az y értéke azt jelenti, hogy a reakciót gátló körülménnyel, tehát az inhibícióval kell számolni. SCHUMACHER már utalt arra, hogy a végtermék gátló hatása lehet. (A XI. táblázat adatai a -30° -on történt méréseket ábrázolják.) Ha a p_{VCl}^0 függvényében ábrázoljuk a maximális sebesség értékeit, ismét egyeneshez jutunk (15. ábra).



15. ábra

Ha az időt ábrázoljuk a p_{VCl}^0 függvényében a görbe lefutása konvex (16. ábra) szemben a klórral, ahol az inkább konkáv



16. ábra

lefutást ad (9. ábra). Tekintettel arra, hogy a rend ilyen különös képet mutat, igyekeztünk ezt a problémát más oldalról is megközelíteni.

A rendűség vizsgálata a $p_{Cl_2}^0 + p_{VCl}^0 = \text{konstans}$ esetében.

A reagáló anyagok kezdeti nyomásait úgy választottuk meg, hogy azok összmenyisége mindig ugyanaz az érték legyen. A sebességet a

$$w = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \quad \text{egyenlet írja le.}$$

Mivel $c_1 + c_2 = \text{konstans} = p$

$$c_1 = px$$

$c_2 = p(1-x)$ ahol x a móltörtet jelenti.

$$w = kp^{n_1 + n_2} x^{n_1} (1-x)^{n_2}$$

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dx} &= k n_1 x^{n_1-1} (1-x)^{n_2} - n_2 x^{n_1} (1-x)^{n_2-1} = \\ &= k x^{n_1-1} (1-x)^{n_2-1} n_1(1-x) - n_2 x = \\ &= k x^{n_1-1} \frac{n_1+n_2}{p} x^{n_1-1} (1-x)^{n_2-1} n_1 - (n_1 + n_2)x \end{aligned}$$

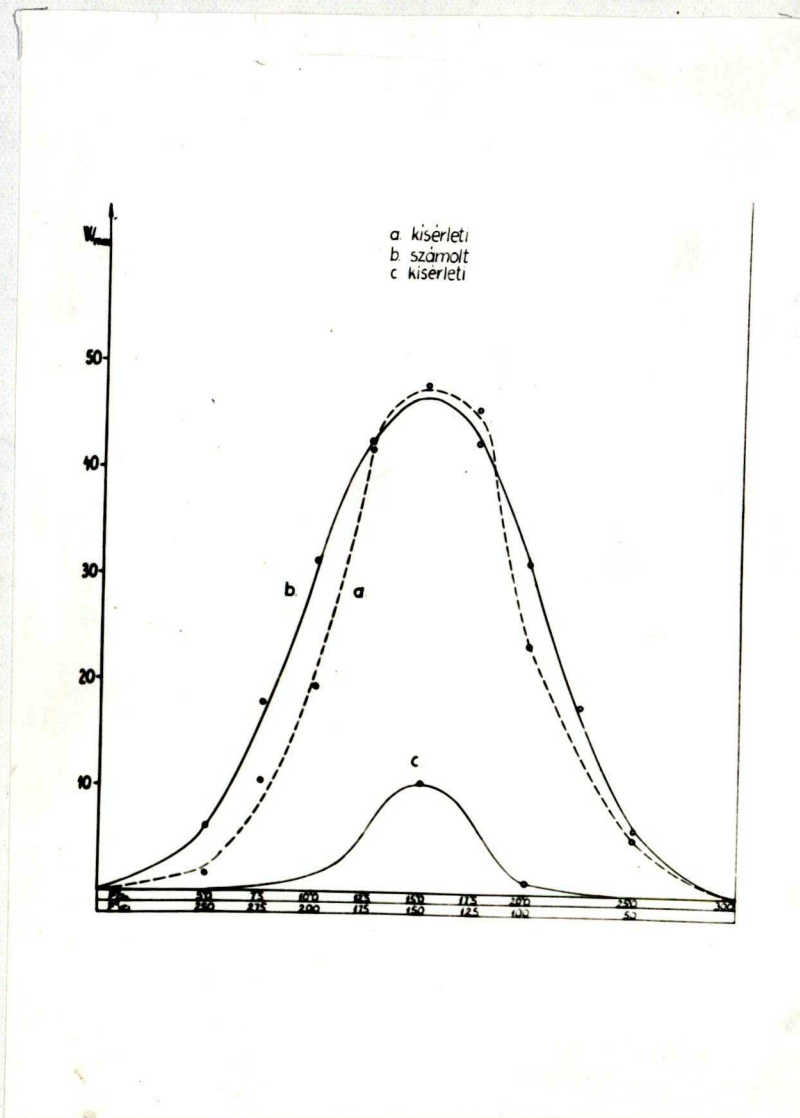
Ebből $\frac{n_1}{n_1+n_2} = x_{\text{extrém}}$

mivel $[n_1 - (n_1+n_2)x]$ tagból, ha $n_1(1-x) = n_2x$

írható:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{x_{\text{extrém}}}{(1-x)_{\text{extr.}}} = \lambda$$

Abban az esetben, ha állandó össznyomás mellett változtatjuk a komponensek mennyiségi arányait, különböző nagyságú w értékeket nyerünk. Ha ezeket a w értékeket az össznyomás függvényében ábrázoljuk egy újabb haranggörbéhez jutunk (17a. ábra). Ahhoz, hogy kiszámíthassuk a részrendeket és az összrendeket, az alábbi átalakításokat végezzük.



17a,b,c. ábra

$$w_{\max} = k p^{n_1+n_2} x_{\text{ex}}^{n_1} (1-x_{\text{extr.}})^{n_2}$$

$$w = k (px)^{n_1} [p(1-x)]^{n_2} = k p^{n_1+n_2} x^{n_1} (1-x)^{n_2}$$

$$\frac{w_{\max}}{w} \left(\frac{x_{\text{ex}}}{x} \right)^{n_1} \left(\frac{1-x_{\text{ex}}}{1-x} \right)^{n_2} = \left[\frac{x_{\text{ex}}}{x} \frac{1-x_{\text{ex}}}{1-x} \right]^{n_1}$$

$$n_1 = \frac{\log \frac{w_{\max}}{w_x}}{\log \frac{x_{\text{ex}}}{x} + \lambda \log \frac{1-x_{\text{ex}}}{1-x}}$$

Ha most a megfelelő értékeket behelyettesítjük (XII. táblázat),

$x_{\text{ex}} = \frac{150}{300} = 1/2$ és a $p_{c12}^0 = 250$ értékeket választjuk ki értékpárnak, akkor $n_1 = 3,55 = n_2$ és $n_1 + n_2 = 7,1$ adódik. Most már az n_1, n_2 értékek ismeretében kiszámítjuk k értékét.

$$k = \frac{w_{\max}}{n_1 n_2 p_1 p_2} = \frac{48}{150^{3,55} 150^{3,55}} = \frac{48}{150^{7,1}} = 1,702 \cdot 10^{-14}$$

Ha az így nyert értékekkel számoljuk vissza a sebességeket, meg kellene kapnunk a kísérleti görbét.

$$w = k p_1^{n_1} p_2^{n_2} \quad \text{mivel} \quad n_1 = n_2; \quad w = (p_1 p_2)^{n_1} k$$

	számított kísérleti	
$w_{200} = (200 \cdot 100)^{3,55} \cdot 1,70 \cdot 10^{-14}$	= 31,59	23,50
$w_{175} = (175 \cdot 125)^{3,55} \cdot k$	= 42,8	46,0
$w_{125} = (125 \cdot 175)^{3,55} \cdot k$	= 42,8	44,0
$w_{100} = (100 \cdot 200)^{3,55} \cdot k$	= 31,59	19,6
$w_{76} = (76 \cdot 224)^{3,55} \cdot k$	= 17,82	10,6
$w_{50} = (50 \cdot 253)^{3,55} \cdot k$	= 6,21	1,8

A 17b. ábrán látható, hogy a görbe alakját tekintve jól megegyezik a kísérleti (17a.) ábrával.

XII. táblázat

$$t = -20^{\circ}\text{C}$$

Kísérlet száma	$p_{\text{Cl}_2}^{\circ}$	p_{VCl}°	max.sebesség	
32	50	253	1,8	
48	75	225	10,6	
46	100	200	19,6	
33	125	175	42,0	
12	150	150	48,3	$X_{\text{ex.}}$
49	175	125	46,0	
52	200	100	23,7	
67	250	50	5,7	$X = \frac{250}{300}$
29	100	100	10,56	
70	150	50	1,2	
142	100	100	22,5	

A 17c. ábra ugyancsak -20°C -on készült, de az össznyomás értéke 200 mm volt. A sebességmaximumok aránya $48,3/10,56 = 4,57$ -nek adódik. Arra vonatkozóan, hogy milyen szoros a kapcsolata a kezdeti koncentrációnak az aktuális koncentrációval, azemlélteti a 18. ábra, ahol a) a klórkonzentráció, b) a vinilklorid koncentráció függvényében mutatja be a w_{max} értékeket. Ezzel az ábrázolásmóddal még jobb összefüggést lehet nyerni, mint a már említett módon. A -30° -on

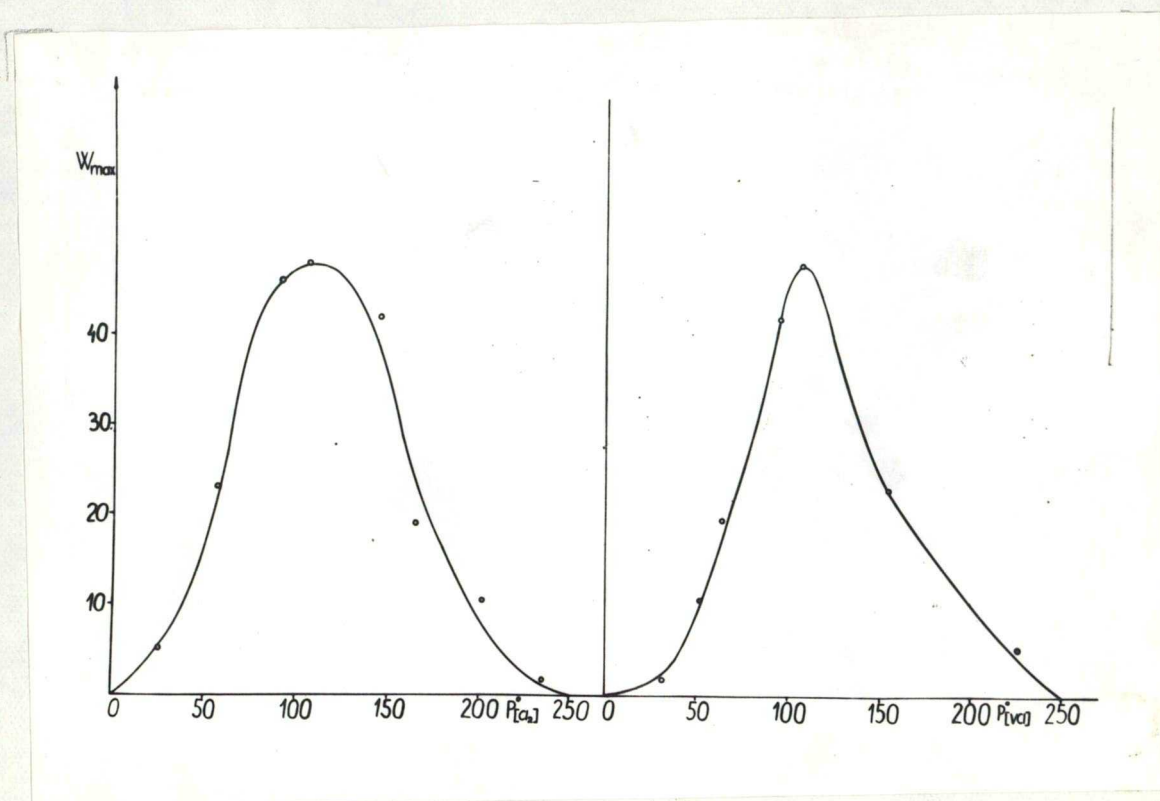
végzett hasonló kísérleteket a 19. ábra és a XIII. táblázat mutatja be.

$$n_1 = \frac{\log \frac{44,8}{27,6}}{\log \frac{100}{\frac{125}{200}} + \log \frac{4}{3}} = \frac{0,2129}{0,0792} = 7,62$$

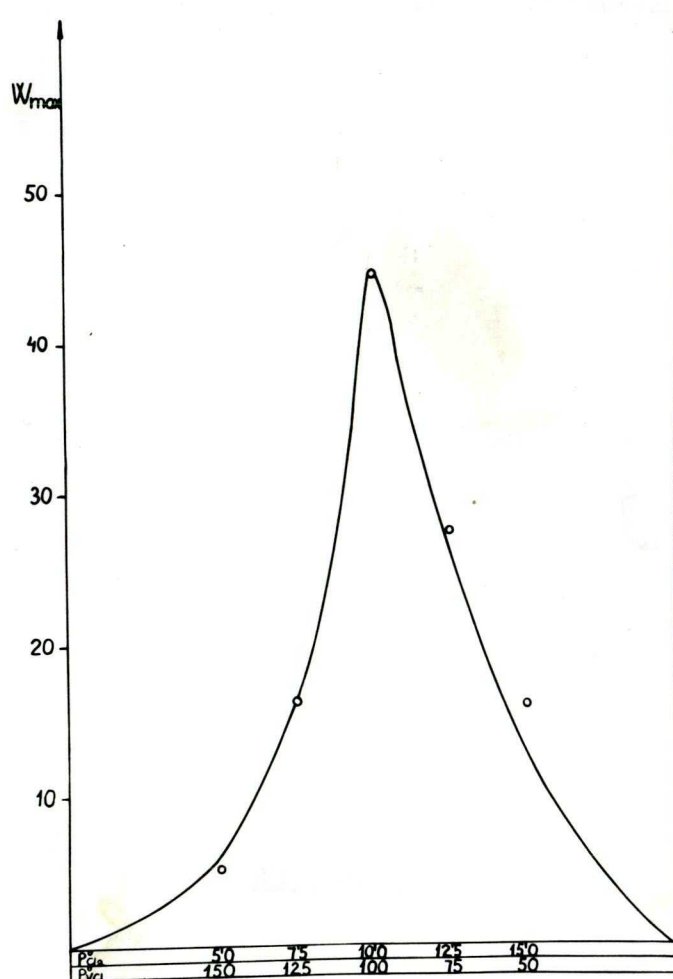
vagyis mintegy kétszerese a reakciórend a -20° -on talált értéknek. A

$$\frac{w_{\max}^{-20^\circ\text{C}}}{w_{\max}^{-30^\circ\text{C}}} = \frac{48}{44,8} = 1,07$$

érték azt mutatja, hogy a maximális sebességek legnagyobb értékei nem sokban térnek el egymástól. A reakció látszólagos rendje rendkívül bonyolultnak tűnik, melynek összefoglaló értékelésére később visszatérünk.



18. ábra



19. ábra

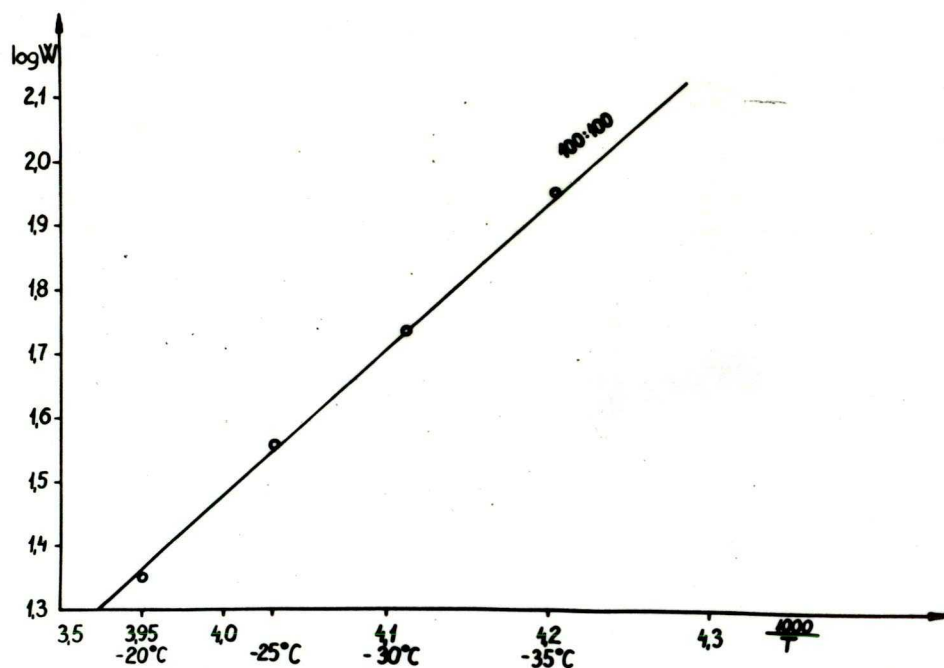
XIII. táblázat

$t = -30^{\circ}C$

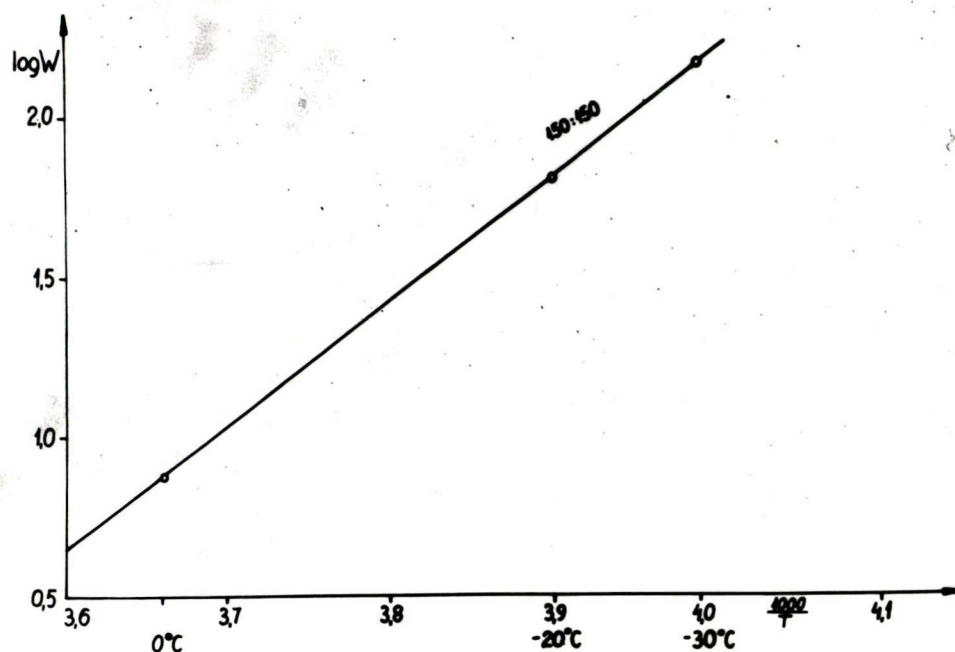
kísérlet száma	$P_{Cl_2}^o$	P_{VCl}^o	max.sebesség
63	150	50	18,0
55	125	75	27,6
54	75	125,6	16,2
58	50	150	5,1
40	100	100	44,8
108	100	50	15,9

A reakciósebesség hőmérsékletfüggése.

Esetünkben nem a reakciósebességi konstansokat, hanem a reakciósebességeket vettük fel az ábrázolásunkba és ezért csak formálisan kezelhetjük ezt a problémát. A 20. ábrán a 100:100 arányu kiindulási keverék esetében az iránytangens értéke $1,85/0,235$, amelyet $1,98.2,303$ értékkel szorozva (Arrhenius egyenlet) $-35,85$ kkal/mol értéket nyerünk. A 150:150 arány mellett (21. ábra) az aktiválási energia értéke $-17,81$ kkal/mol értéknek adódik.

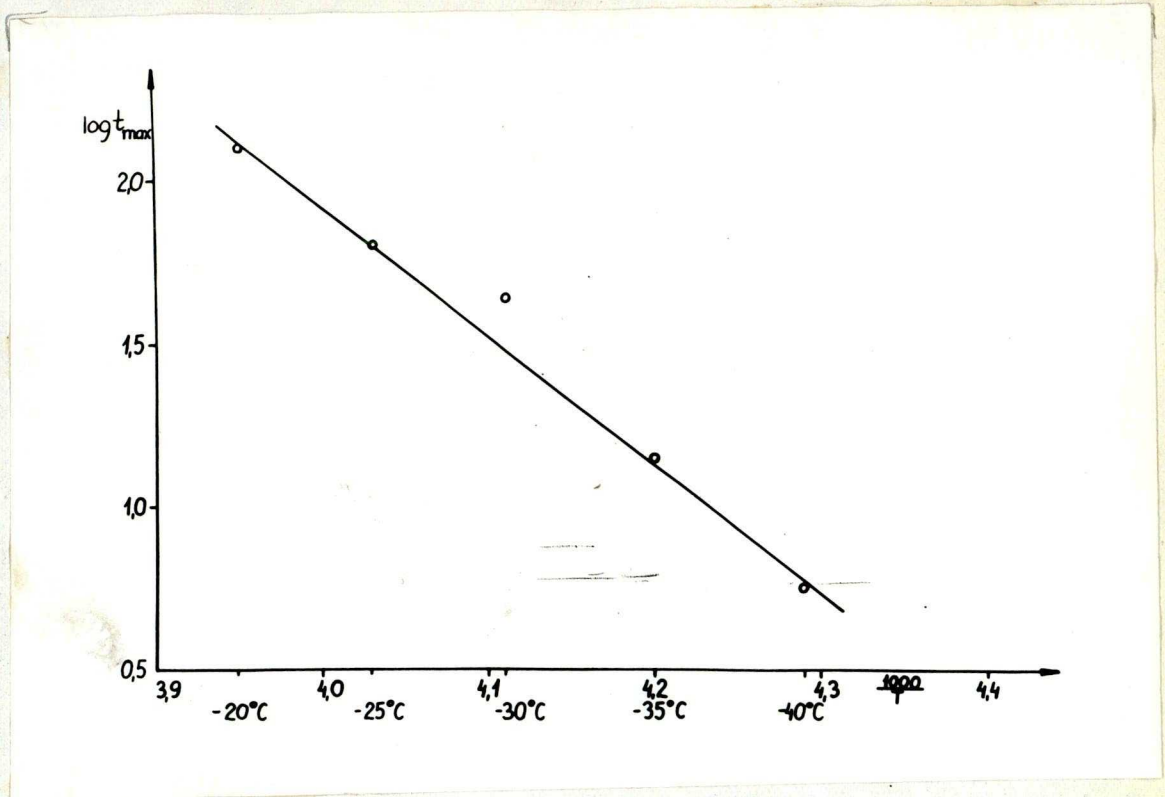


20. ábra

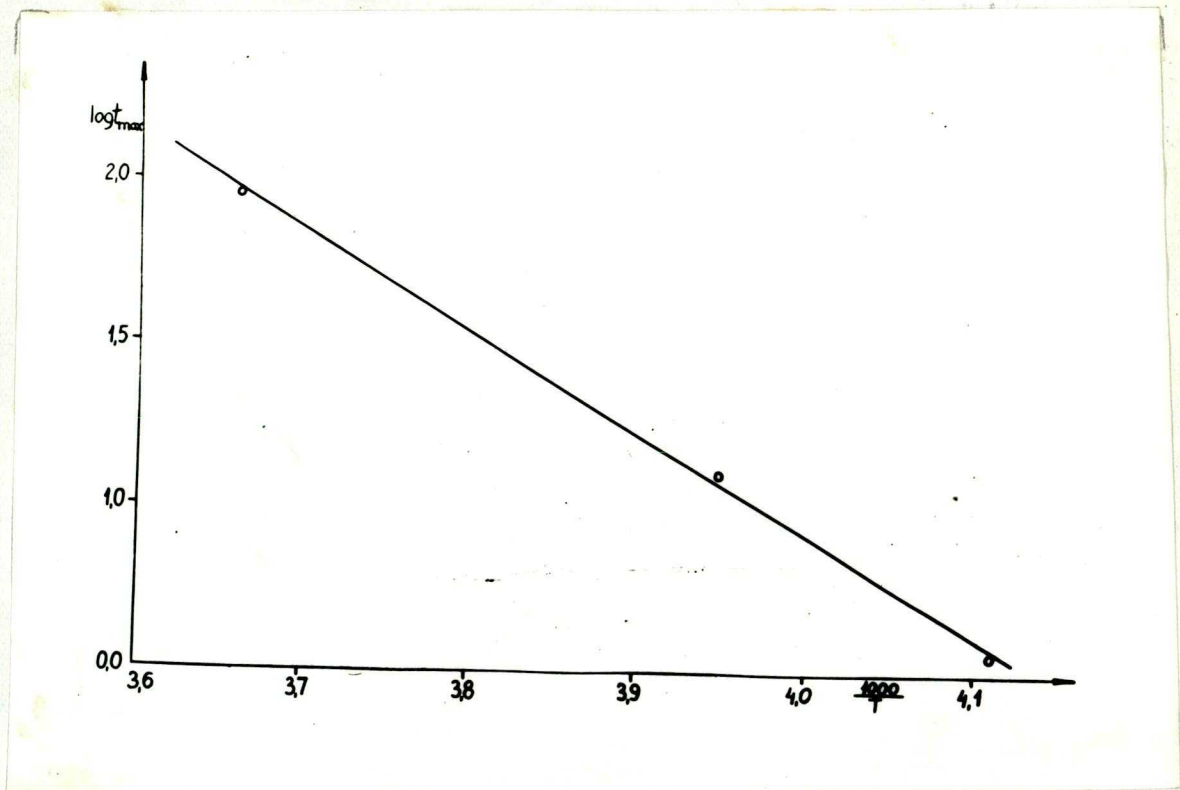


21. ábra

Mivel ezek a hőmennyiségek komplex folyamatok végeredményeképpen adódnak, nehéz lenne belőlük érdemleges következtést levonni. A maximális sebesség eléréséhez szükséges idő logaritmusát ábrázolva $1000/T$ -vel szemben szintén egyenest kapunk, de az iránytangens értéke pozitív lesz. (22. és 23. ábra)



22. ábra



23. ábra

Az eredmények azt mutatják, hogy 150:150 nyomásarány mellett kisebb a negatív "aktiválási energia" mint 100:100 összetételnél. Ez a negatív "aktiválási energia" nem kizárólag termikus effektusokból áll, hanem abból is, hogy a reakció rendje a hőmérséklettől is függ. Ezt a függést megkíséreljük különválasztani. Erre vonatkozóan az alábbiakban adjuk meg az elmondottak matematikai levezetését.

$$\log w = \log k c^{\nu(T)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\log w = \log k + \log c = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

T_1	hőmérsékletnek	$\log k_1 c^{\nu_1}$	
T_2	- " -	$\log k_2 c^{\nu_2}$	jelölés felel meg.

Ha T_2 -t választjuk a nagyobb negatív hőmérsékletnek és a két egyenlet különbségét vesszük,

$$\begin{aligned} \log w_2 - \log w_1 &= \log k_2 + \nu_2 \log c - \log k_1 - \nu_1 \log c = \\ &= \log k_2 - \log k_1 + (\nu_2 - \nu_1) \log c \end{aligned}$$

$$\log \left(\frac{w_2}{w_1} \right)_{150} = \log \frac{k_2}{k_1} + (\nu_2 - \nu_1) \log 150$$

$$\log \left(\frac{w_2}{w_1} \right)_{100} = \log \frac{k_2}{k_1} + (\nu_2 - \nu_1) \log 100$$

A felső egyenletet log 100-al, az alsó egyenletet log 150-el szorozva, majd a kettő különbségét képezve nyerjük a:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\log \left(\frac{w_2}{w_1} \right)_{100} \log 150 - \log \left(\frac{w_2}{w_1} \right)_{150} \log 100}{\log 150 - \log 100}$$

összefüggést, amelyben már a rendűség nem szerepel. Ha ebbe az egyenletbe behelyettesítjük az adatainkat:

	-20°C	-30°C
w ₁₀₀ =	22,5	54,6
w ₁₅₀ =	40,1	109,28

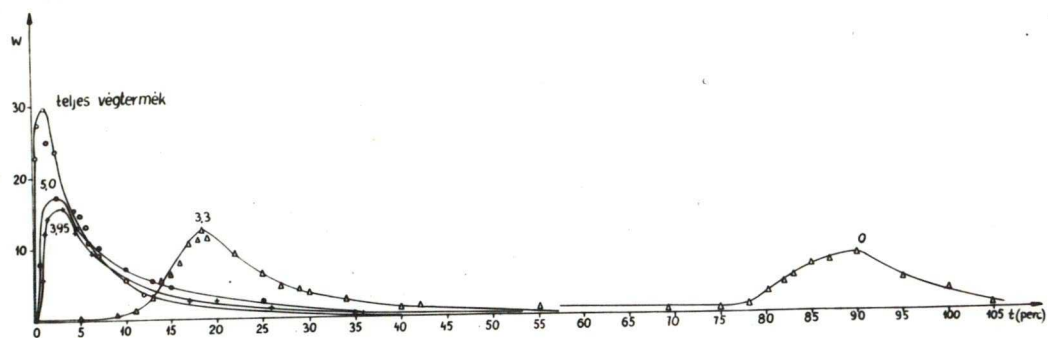
$$\log \frac{k_2}{k_1} = -0,17025 \quad \text{érték adódik}$$

$$- 0,17025 \cdot 1,98 \cdot 2,303 = \underline{-0,776 \text{ kcal}} \quad \text{értéket}$$

nyerünk, amely közel azt jelenti, hogy a reakció lefolytatásához nem kell aktiválási energia.

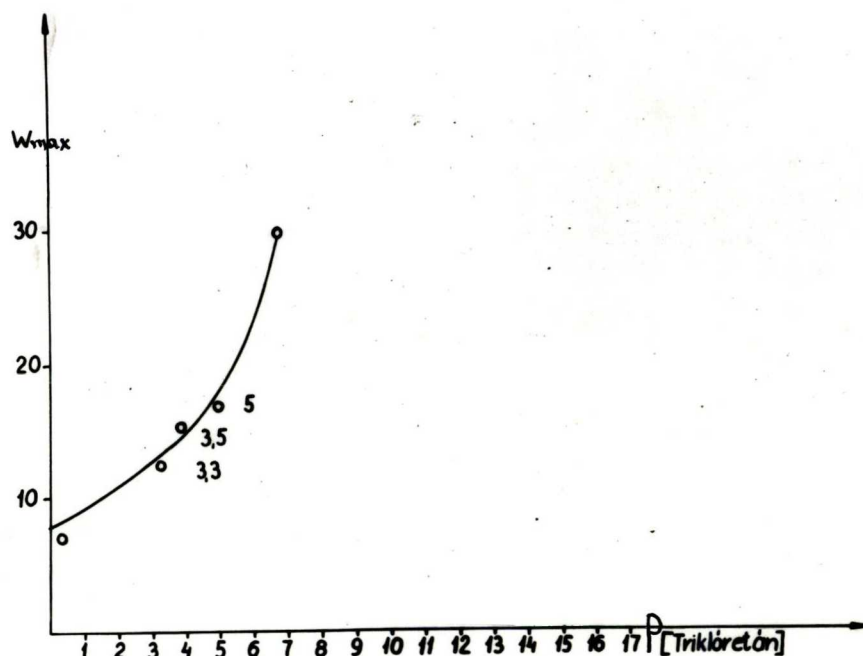
Végtermékhatás.

Kísérleteink során előfordult, hogy a reakció lezajlása után a végtermék eltávolítására nem fordítottunk elég nagy gondot. A következő kísérletnél azt tapasztaltuk, hogy az indukciós periódus megrövidült és a maximális sebesség megnövekszik. A végtermék hatását két hőmérsékleten vizsgáltuk meg. A kezdeti nyomásértékeket 0°C-on $p_{Cl_2}^0$ és p_{VCl}^0 egyaránt 150 mm-nek választottuk. A 24. ábrán láthatjuk a kinetikai görbéket, melyeket ezzel a módszerrel határoztunk meg. Jól látható, hogyha az előző kísérlet teljes végtermékéhez adjuk a fent meghatározott vinilklorid és klór kiindulási mennyiségeket, a w értéke mintegy 30 lesz.



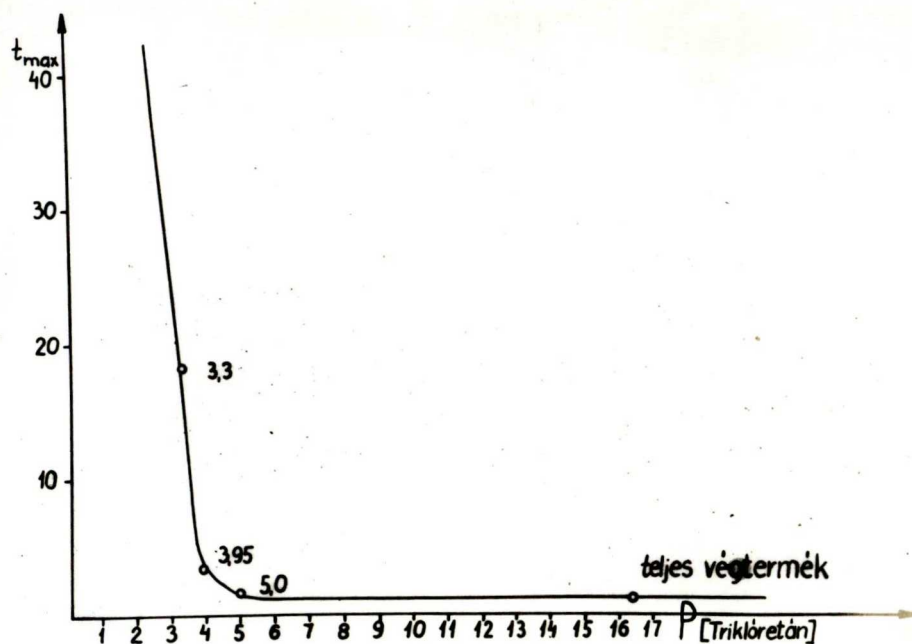
24. ábra

Ha csökkentjük a végtermék mennyiségét, a maximális sebesség értéke rendre csökken és a kinetikai görbék leszálló ága mind laposabb lesz, és a maximális sebesség eléréséhez szükséges idő is megnövekszik. A 25. ábrán ábrázoltuk a maximális sebességeket a triklóretán koncentrációjának a függvényében.



25. ábra

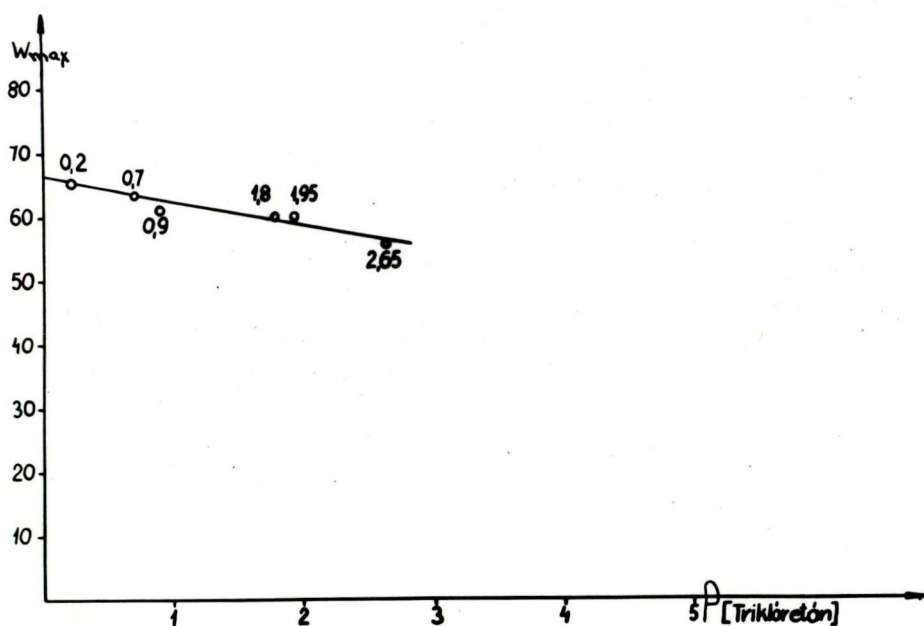
A 26. ábrán pedig a maximális sebesség eléréséhez szükséges időket tüntettük fel. A triklóretán gőznyomása -30°C -on $1,05 \text{ Hgmm.}$ Ekkora és ennél kisebb mennyiségeket nehéz pontosan bemérni, és ezért kísérleteinknél úgy jártunk el, hogy



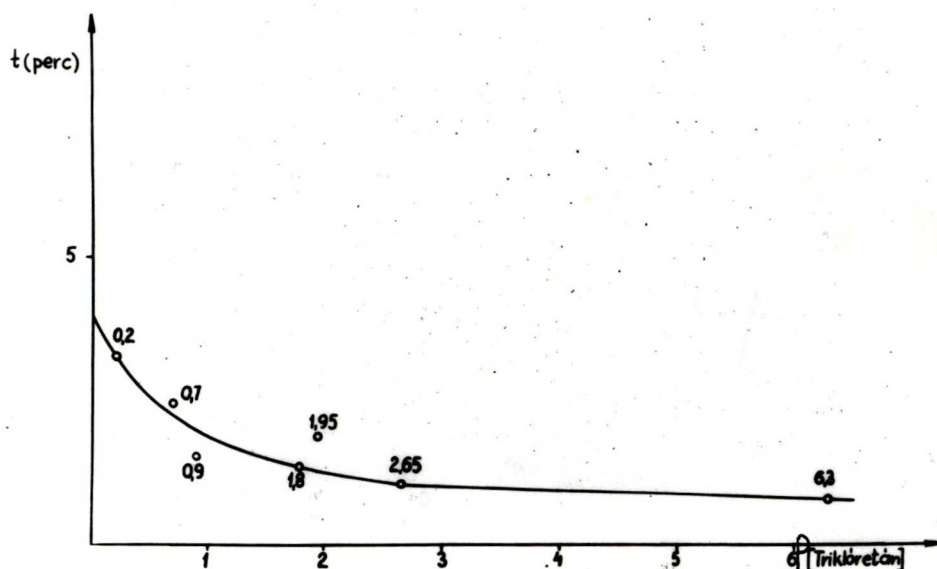
26. ábra

25°C-on bemértük az alábbi mennyiségeket: 0,2; 0,7; 0,9; 1,8; 1,95; 2,65; 6,3^{Hgmm} és a teljes végterméket. Ezután ezekre a mennyiségekre vittük rá a 100 mm klór és a 100 mm vinilkloridot. A teljes végtermék 100 mm klór és 100 mm vinilklorid reakciójában keletkezett. A telített gőznyomásnak megfelelően -30°C-on csak a 0,2; 0,7; 0,9 Hgmm triklóretán van gázfázisban. A többinél rendre a folyadékfázis 0,5; 0,9; 1,6; 5,25, míg a gázfázis 1,05 mm. Ha a 25°C-on bemért triklóretán függvényében ábrázoljuk a sebességmaximumokat, a 27. ábrát nyerjük. Azt tapasztaljuk, hogy növekvő mennyiségekkel kissé csökkennek a maximális sebességértékek. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a telített gőznyomás eléréséig, amíg a gáztérben nagyobb a triklóretán mennyisége, kicsi inhibíció tapasztalható. További nyomásnövekedéssel nem növekszik a triklóretán mennyisége csak a folyadékfázis. Ezek szerint a folyadékfázisnak is kismértékű inhibíciós hatása van, amely eredhet abból is, hogy a folyadékfázisban oldódnak a reagáló partnerek, és ennél fogva kisebb koncentrációkban szerepelnek a gáztérben. Ha a teljes végtermékre /100 mm triklóretánra/ adagoljuk a reagáló anyagokat, a sebességmaximum mintegy 85^w értéket ér el. Ennek a sebességnövekedésnek minden bizonnyal az az oka, hogy a reakció még nem játszódott le teljesen és ezért a vinilklorid ill. klór hozzájárulna az ujonnan bevezetett anyagok koncentrációjának növeléséhez. Az az ellentmondás, hogy 0°C-on a triklóretán

iniciáló hatásu, míg -30°C -on gyakorlatilag hatástalan, bizonyítja, hogy a reakcióedényben képződött köd (már előbb utaltunk rá) mennyire más tulajdonságokat mutat 30°C hőfokkülönbségre. Sajnos ezen utóbbinak a tanulmányozására nem fordíthattunk elég időt és a tapasztalatok hiányában ennek tárgyalásától el kell tekintenünk. Az indukciós periódus hossza viszont a végtermék növekedésével rövidül. Ez megmutatkozik 0°C -on és -30°C -on egyaránt (28. ábra).



27. ábra.



28. ábra

Az oxigén befolyása.

Az oxigén, mint már a korábban is utaltunk rá, igen erősen gátolja a reakciót. Erre vonatkozóan tájékozódó mérést végeztünk -40°C -on. A vinilklorid és klór kiindulási koncentrációját egyaránt 100 mm-nek választottuk. A sebesség maximális értéke a tiszta reakcióban 137,4-nek adódott, míg az ehhez szükséges idő $5'45''$ volt. Ugyanilyen feltételek mellett 9,3 mm levegő hozzáadásával, amely közel 2 mm oxigénnek felelt meg, a maximális sebesség értéke 2,7-re csökkent, míg ennek eléréséhez szükséges idő 50 percre növekedett. Megállapítható tehát, hogy ilyen minimális mennyiségű (azaz 1 % oxigén jelenléte)-a nitrogénnek nincsen

hatása a reakcióra - az indukciós periódust mintegy 10-szeresére növeli, míg a sebességmaximumot 50-szeresére csökkenti.

Az oldékonyság meghatározása.

A keletkező triklóretánban a kiindulási anyagok oldódnak. Ha a reakciót kellő ideig engedjük lezajlani, azt tapasztaljuk, hogy a nyomásváltozás több mint 100 %. Ebből nyilvánvalóan következik, hogy (mivel a szelepek jól zárnak) az eltűnt gázmennyiség a folyadékban található oldott állapotban. Természetesen kérdéses, hogyha a reakció sebességéhez viszonyítva az oldékonyság sebessége kicsi, figyelembe lehet-e venni ezt a tényt a kiértékelésnél. Mindenesetre megvizsgáljuk, hogyan lehet meghatározni az oldott mennyiségeket. BERCES Tibor [10] (kandidátusi értekezés) az etilén brómozásánál az oldékonysági koefficiens meghatározására az alábbi formulát használta.

$$\alpha_a = \frac{(a_0 - b_0) - (P_{V-C})}{(P_{V-C})(b_0 - C)}$$

ahol α_a az a komponens oldékonysági koefficiense, azaz az a gázmennyiség Torr-ban kifejezve - a reakcióedény adott térfogata és hőmérséklete mellett - amelyet 1 Torr-nak megfelelő triklóretán old, ha az a komponens parciális nyomása a gáztérben 1 Torr. Az oldékonyság meghatározását úgy végeztük, hogy a reakció lezajlása után kb. 12 órára meg-

mértük a végnyomás értékét P_v -t és behelyettesítettük az összefüggésbe. Az $\alpha_{Cl_2} = 0,002428$ értéknek adódott, amely a hőmérséklettel nem változott lényegesen.

	-20°C	-25°C	-30°C	-35°C	-40°C
α_{Cl_2}	0,00296	0,002494	0,002340	0,002485	0,002589
α_{VCl}	0,00231	0,00279	0,00318	0,00408	0,00545

A fenti táblázat a klór, ill. a vinilklorid oldékonysági koefficienseit ábrázolja öt hőmérsékleten. Az értékek ismeretében megadható a komponensek megoszlása a cseppfolyós és gázfázis között a reakciónak a kondenzációt követő bármely pillanatában. Első közelítésben a komponensek oldott mennyisége a_1 ill. b_1 arányosnak vehető a gáznyomásokkal (a_g ill. b_g) és a cseppfolyós végtermék mennyiségével, ahol az arányossági tényező az oldékonysági koefficiens. (α_a ill. α_b) a cseppfolyós végtermék mennyisége egy adott időpillanatban felírható mint $a_0 - (a_1 + a_g - c)$ ha pl. $a_0 > b_0$. Ezek szerint a reakciópartnerek oldott mennyiségei

$$a_1 = \alpha_a a_g (b_0 - (b_g + b_1) - c)$$

$$b_1 = \alpha_b b_g (b_0 - (b_g + b_1) - c)$$

A komponensek összes ($a_g + a_1$) ill. ($b_g + b_1$) és a gázfázisban (a_g ill. b_g) mennyiségét közelítő módszerrel, successzív approximáció módszerével lehet megkeresni. Első közelítésben felvehetjük, hogy a reakció egy t időpontban a manometrikusan mért P nyomás (miután levontuk a végtermék

telített gőznyomását) a kiindulási összetétel arányában tevődik össze a reakciópartnerek parciális nyomásából.

$$\frac{a_g}{b_g} = \frac{a_o}{b_o} \quad \text{és} \quad a_1 = b_1 = 0$$

tehát

$$a_g = \frac{(B-P-C) + (a_o - b_o)}{2}$$

$$b_g = a_g - (a_o - b_o)$$

$$a_1 = \alpha_a a_g (b_o - b_g - c)$$

$$b_1 = \alpha_b b_g (b_o - b_g - c)$$

az oldott mennyiségek.

Az összes klór mennyisége:

$$\text{Cl}_2 \text{ össz.} = \frac{a_1 + b_1 + (B-P-C) + (a_o - b_o)}{2}$$

$$\text{VCl}_{\text{össz.}} = \frac{a_1 + b_1 + (B-P-C) - (a_o - b_o)}{2}$$

a klór ill. vinilklorid összes és az oldott mennyiségek különbsége a gázfázisban lévő komponensek mennyiségét adják meg. Ekkor tehát egy új a_g ill. b_g mennyiséget nyerünk és ezt a'_g és b'_g -vel jelöljük. Ebből a második közelítésre számolva

$$a'_1 = \alpha_a a'_g (b_o - b'_g - b_1 - c)$$

$$b'_1 = \alpha_b b'_g (b_o - b'_g - b_1 - c)$$

majd a

$$Cl_2 \text{ össz.} = \frac{(B-P-c) + a_1^2 b_1^2 + (a_0 - b_0)}{2}$$

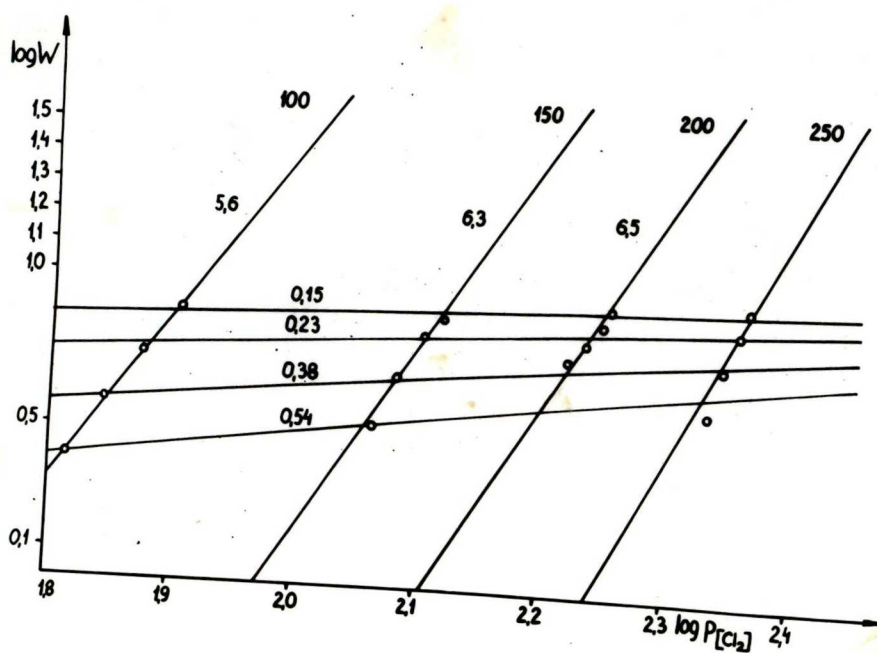
$$VCl_{\text{össz.}} = \frac{(B-P-c) + a_1^2 + b_1^2 - (a_0 - b_0)}{2}$$

és újra a különbségeket vesszük, melyek megadják az a_g'' ill. b_g'' értékeket. Ezeket addig finomítjuk, míg az egymásután következő értékek már megegyeznek. Ha ezzel a módszerrel végezzük a számításainkat és összehasonlítást teszünk a rendűség megállapítására vonatkozóan, akkor megállapíthatjuk, hogy amíg a klór részrendje mostmár nem a 0,52-1,47 érték között van, hanem 0,15 és 0,54 között változik.

A XIV. táblázat és 29. ábra szemlélteti az utóbb elmondottakat. A nagyobb iránytangens értékek ebben az esetben is a nagyobb átalakuláshoz tartoznak. Az egy kísérleten belül viszont a klór részrendje 7 körül van, amely jó egyezésben áll az oldékonyság nélkül számítottal. A XV. táblázatban a vinilklorid részrendjének a kiszámításához szükséges adatokat tüntettük fel (30. ábra). A XV. táblázat adataiból láthatjuk, hogy egy-egy kísérletnél a különböző átalakult mennyiségek segítségével felvett logaritmus vinilklorid koncentráció - $\log w$ értékekből kb. ugyanaz a rendűség (6,3) adódik, mint a klór részrendje. A "horizontális" összehasonlítások nem jól egyeznek, mert a nagyobb kezdeti koncentráció logaritmusával nem növekszenek egyenesen arányosan a logaritmus sebesség értékek.

XIV. táblázat

$P^{O}_{Cl_2}$		250				200				150				100			
mm	n	cc. Cl_2	log. cc.	w_{Cl_2}	log w	cc. Cl_2	log cc.	w_{Cl_2}	log w	Cl_2 cc.	log cc.	w_{Cl_2}	log w	cc. Cl_2	log cc.	w_{Cl_2}	log w
20		230	2,362	9,3	0,968	180	2,255	8,8	0,944	130	2,114	7,9	0,898	80	1,903	7,8	0,892
		10°				16,7°				17,9°				66°			
25		225	2,352	7,8	0,892	175	2,243	7,7	0,887	125	2,097	6,7	0,826	75	1,875	5,5	0,740
		10,5°				17,2°				18,5°				67°			
30		220	2,342	6	0,778	170	2,230	6,8	0,833	120	2,079	5,0	0,699	70	1,845	3,5	0,544
		11,3°				17,7°				19,2°				68°			
35		215	2,332	4,05	0,607	165	2,217	5,5	0,740	115	2,061	3,4	0,531	65	1,813	2,5	0,397
		12,2°				18,2°				20,2°				69°			

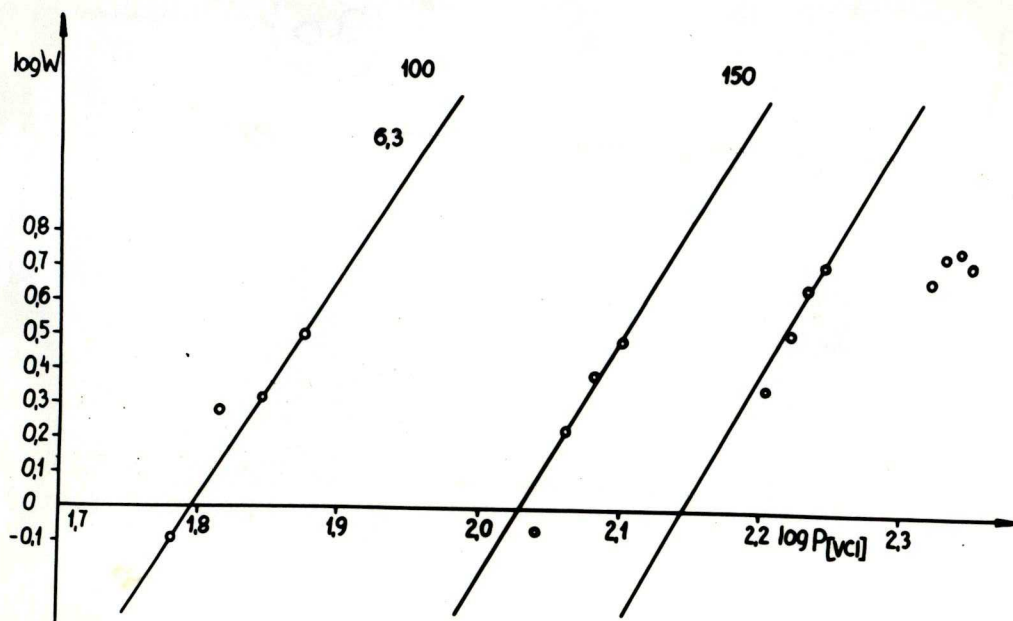


29. ábra

XV. táblázat

P_{VC1}^0		250				200				150				100			
mm	n	cc. VC1	log cc.	w	log w	cc. VC1	log cc.	w	log w	cc. VC1	log cc.	w	log w	cc. VC1	log cc.	w	log w
25*		225	2,352	5,4	0,732	175	2,243	5,2	0,716	125	2,097	3,1	0,491	75	1,875	3,2	0,505
		10,8'				25,6'				36,6'				38,6'			
30		220	2,432	5,8	0,763	170	2,231	4,6	0,663	120	2,079	2,5	0,398	70	1,845	2,1	0,322
		11,4'				26,4'				38,2'				40,2'			
35		215	2,332	5,6	0,748	165	2,218	3,3	0,519	115	2,061	1,7	0,231	65	1,813	1,9	0,279
		12'				27,6'				40,6'				42,6'			
40		210	2,322	4,8	0,681	160	2,204	2,3	0,362	110	2,041	0,9	0,944	60	1,778	0,8	0,9
		12,7'				28,6'				45'				47,5'			

* -gal jelölt értéknél még a maximális sebességet nem érték el.



30. ábra

IV/a. fejezet. A felületi hatások érvényesülése a
vinilklorid és klór közötti
reakcióban.

A IV. fejezetben (a 37. oldal) már utaltunk arra, hogy a vinilklorid és a klór közötti reakció tanulmányozása a választott körülmények között rendkívül bonyolultnak látszik. A folyamatot igyekeztünk több oldalról megközelítve leírni.

1./ Az elágazó láncreakciók Szemjonov féle tárgyalási módját vizsgáltuk meg először, amelyből

$$w \approx \frac{n_0}{f-g} e^{(f-g)t}$$

adódott. Ez az egyenlet nem írja le a folyamatot sem a fel-
szálló, sem pedig a leszálló ágra.

2./ Kísérleteink szerint a vinilklorid klórozása nem a közön-
séges értelemben vett autokatalitikus folyamat. Ha közönséges
autokatalitikus folyamattal lenne dolgunk:

$$w = w_0 e^{\delta t}$$

egyenlethez jutnánk, amelyben $k_1 a_0 = w_0$ és $k_2(a_0 + x) = \delta$
jelöléssel a Szemjonov féle egyenlettel azonos alakú össze-
függést nyernénk. Látható, hogy ha a közönséges autokatalizis-
ben keressük a görbének a szerkezetét, akkor sem kapunk kielé-
gítő eredményt. Tehát a szokványos kinetikai kezelésmóddal
nem tudjuk leírni a folyamatot.

Megpróbáltuk ezért más oldalról inkább fizikai, mint
kémiai oldalról megközelíteni a problémát. Elsősorban három

különös eredményre mutatunk rá.

- 1./ A "negatív aktiválási energiára"
- 2./ A reakciósebesség hirtelen megnövekedésére
- 3./ A rendkívüli rendanomáliára.

Az a tény, hogy a hőmérséklet csökkenésével növekszik a reakció sebessége, már előre mutatja, hogy rendkívüli kinetika szerint játszódik le a folyamat, amely következőképpen új kezelési módot von maga után.

A reakciósebesség hosszú indukciós periódus után hirtelen megnövekszik és eredeti értékének sokezerszerese lesz. Példaképp említjük meg a 7. ábra által bemutatott kinetikai görbét, ahol a reakciósebesség hétezerszerese a kezdeti értéknek. Az ilyen rendkívül éles ugrások nagyon valószínűtlenek a szokványos reakciósebességi vizsgálatokban.

A folyamatnak igen nagy rendjét és anomáliáját figyelhetjük meg. Pl. egy kísérleten belül kb. 7, míg különböző átalakult mennyiségekből számítva a klór részrendje 0,5-1,5, a vinilkloridé pedig 1,44-1,5 között változik. Ha különböző moltörtekhez tartozó maximális sebességekből számoljuk a rendet, akkor mindkét komponensre 3,5 érték adódik.

Az említett különös kísérleti tapasztalatokat az alábbiak szerint magyarázhatjuk:

A reakció egy ideig homogén gázfázisban nagyon kis sebességgel játszódik le. Bizonyos átalakulásnál (amely függ a kiindulási nyomásoktól) a reakció hirtelen növekszik, mert a végtermék megjelenésével új reakciófeltételek alakulnak ki, amelynek hatására egyrészt a fal nedvesedése

változik, másrészt a reakcióedényben új viszonyok kialakulására nyílik lehetőség. A keletkező végtermék, amíg nem éri el a telítettségi határt, a reakcióedényben finomelosztású ködöt képez. A reakció előrehaladtával a köd eléri a telítési értéket és hirtelen kondenzál. Érdekes összehasonlítani a köd pillanatszerű kondenzálását a reakciósebesség szintén rendkívül éles változásával, amelyből gyanítani lehet, hogy a kolloid fizika törvényszerűségei érvényesülhetnek mindkét esetben. A nagymérvű sebességnövekedésért két tényezőt lehet felelőssé tenni:

1./ A felület nagyságát

2./ A felület aktivitását

A felület aktivitása a végtermék hatására minden bizonnyal megváltozik, de semmiesetre sem olyan nagymértékben, hogy ez oka lenne a hétezerszeres sebességnövekedésnek. A ködképzésben tehát a nagyobb felület kialakulása új kinetikát determinál, amely segítségével jobban magyarázhatók a fent megemlített anomáliák, mint a szokványos módszerekkel.

A kialakult felület tulajdonságai az összetevők minőségétől is nagymértékben függenek. Ennek alátámasztására érdemes összehasonlítást tennünk a vinilklorid-klór és az etilén hasonló reakciója között végtermék jelenlétében, amikor is azt tapasztaljuk, hogy az etilénnél 0°C -on a végtermék mennyiségének növelésével növekszik a sebességmaximumok nagysága és rövidül az indukciós periódus. A vinilkloridnál ugyanez áll fenn. A -30°C -os reakcióban végtermék hatására azonban eltérések mutatkoznak a két reakció között. A vinilklorid esetében itt csak az indukciós periódus lesz rövi-

debb, míg a sebesség maximális értékeiben nem következik be lényeges változás.

Ez az ellentmondás valószínű feloldható, ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy az etilén-klór reakcióban szubsztitúció miatt sósav keletkezik, míg a vinilklorid esetében nem, mert ez utóbbi reakció tisztán az addíció irányában folyik le. Minden bizonnyal a reakció a végtermék hozzáadásával irányítható és ennek következtében más és más lesz a sósav - végtermék arány, amely a két reakció közti különbség oka lehet.

Összegezve megállapítható, hogy a felülethatásokkal sem tudjuk megadni a folyamat kvantitatív leírásához szükséges egyenleteket. Kvalitativé azonban jobb képet lehet nyerni a folyamat lezajlását illetően, mint a szokványos módszerekkel. Megállapíthatjuk tehát, hogy a köd keletkezése, diszperzitásfoka, a telített köd kicsapódása és természetesen a reagáló anyagok fogyása azok a tényezők, amelyekben a megoldás kulcsát keresni kell.

V. A kísérleti eredmények rövid összefoglalása.

1./ Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a vinilklorid klórozása kisebb sebességgel zajlik le, mint az etilénklór hasonló reakciója azonos körülmények között. Ebből és a gázkromatográfiás vizsgálatokból egyértelműen megállapítottuk, hogy a 0°C körüli etilénklór termikus reakció közti lépéseiben a vinilklorid nem szerepel.

2./ A kísérleteinket 0 és -40°C között végeztük. Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet csökkenésével ezen tartományon belül növekszik a reakció sebessége. Az "aktiválási energia" értéke 200 mm össznyomásnál $-35,85\text{ kcal}$, míg 300 mm -nél $-17,81\text{ kcal}$.

3./ A reakció látszólagos részrendje -30°C -on egy kísérleten belül $6-7,5$ érték között változik, a klór és vinilkloridra vonatkozóan egyaránt. A különböző kezdeti koncentrációk esetében ugyanolyan átalakult mennyiségeknél a klór részrendje $0,5-1,5$ -ig, míg a vinilklorid részrendje $1,44$ -től $1,3$ -ig változik. A különböző moltörthöz tartozó maximális sebességek értékeiből számolva a klór, ill. a vinilklorid részrendje $3,45$ -nek adódik.

4./ A végtermék az indukciós periódust jelentősen csökkenti és 0°C -on a sebességmaximumokat növeli. A -30°C -on végzett kísérleteknél egy kissé csökkenti a sebességek maximális értékét és az indukciós periódus szintén rövidebb lesz.

5./ Az oxigén igen erős inhibáló hatást fejt ki, amely egyaránt megmutatkozik a maximális sebesség lecsökkentésében

és az ehhez szükséges idő megnövelésében is.

6./ A végtermék jól oldja a kiindulási anyagokat. Erre vonatkozóan meghatároztuk az oldékonysági koefficienseket ^{az} és iteráció módszerével kiszámítottuk a koncentráció értékeket.

7./ A fotoklórozásnál alkalmazott egyenletek nem alkalmazhatók a mi vizsgálatainkra. A rendkívüli bizonytalanság miatt ennek az egyenletnek a megkeresésétől eltekintettünk.

I r o d a l o m

- 1./ Huhn Péter: nem publikált eredmények.
- 2./ Georg Olah: Einführung in die theoretische organische Chemie. Band 1. Akademie Verlag Berlin, 1960 (204).
- 3./ Fodor Gábor: Szerves Kémia jegyzet 296 (1952).
- 4./ P.H.Dirstine, D.Patentschrift Nr. 955057.
- 5./ Schmitz, Schumacher und Jäger: Z.phys.Chem. B 1942, 52, 72.
B 1941-42, 51, 281.
- 6./ F.S.Dainton, D.A. Lomax and M.Weston: Transactions of the Faraday Society No. 470. Vol. 58, Part 2, 1962.
- 7./ Stewart and Weidenbaum: J.Am.Chem.Soc. 1935, 57, 2036.
- 8./ Trotman-Dickenson: Gas Kinetics (Butterworths, London, 1955) 288.
- 9./ N.N.Szemjonov: A kémiai kinetika és a reakcióképesség néhány problémája.
Akadémiai Kiadó, Budapest 1961 (317).
- 10./ Bérces Tibor: nem publikált eredmények.
- 11./ Howlett: Trans.Faraday Soc. 1952, 48, 25.

Tartalomjegyzék.

I.	Bevezetés.	1. old.
II.	A vinilklorid fotoklórozására vonatkozó irodalmi adatok áttekintése.	3. "
III.	A kísérleti technika.	24. "
	1. A kinetikai készülék és mérés.	24. "
	2. A reagens gázok tisztítása.	28. "
IV.	A vinilklorid és a klór reakciójának kine- tikája.	33. "
	A rendűség vizsgálata.	39. "
	A klór nyomásától való sebességfüggés és a klór részrendje.	41. "
	A vinilklorid nyomásától való függés és a vinilklorid részrendje.	50. "
	A rendűség vizsgálata a $p_{Cl_2}^0 + p_{VCl}^0 = konst.$ esetében.	53. "
	A reakciósebesség hőmérsékletfüggése.	61. "
	Végtermékhatás.	65. "
	Az oxigén befolyása.	69. "
	Az oldékonyság meghatározása.	70. "
V.	A kísérleti eredmények rövid össze- foglalása.	78. "
IV/a.	A felületi hatások érvényesülése a vinil- klorid és klór közötti reakcióban.	77a. "

