

Reaktion des Epichlorhydrins in wäßrigem Medium von Chlorwasserstoffsäure

I. ONDRUŠ

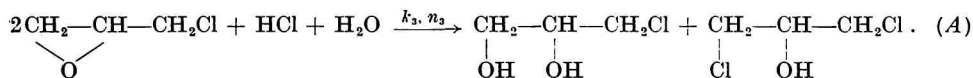
*Forschungsinstitut für Petrochemie,
Nováky*

Es wurde die Kinetik der Reaktion des Epichlorhydrins in wäßrigem Medium von Chlorwasserstoffsäure einem Studium unterworfen. Produkte dieser Reaktion sind Glycerinmonochlorhydrin und 1,3-Glycerindichlorhydrin. Die Reaktion richtet sich nach der Gleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei dieser Reaktion laufen zwei parallele Konkurrenzreaktionen ab. Für die Reaktion des Epichlorhydrins mit Chlorwasserstoffsäure wurde die kinetische Gleichung abgeleitet.

Die Hydratation des ECH* wurde von mehreren Autoren [1—3] einem Studium unterzogen, wobei diese zu der Ansicht gelangten, daß die Hydratation des Epoxidringes als eine spontane Addition von Wasser an den Epoxidring verläuft. Wasserstoffionen üben auf die angeführte Addition einen katalytischen Effekt aus [2]. L. Smith [1] führt an, daß auf die katalysierte Hydratation des Epoxidrings der Charakter der Säureionen einen wesentlichen Einfluß nimmt. Falls das Säureanion weniger basisch ist, besteht eine geringere Wahrscheinlichkeit, daß es sich an der Additionsreaktion beteiligen wird und umgekehrt. Auf Grund der proteolytischen Theorie der Säuren und Basen [4] ist das Säureanion umso weniger basisch, je mehr die entsprechende Säure stärker ist. Aus dem angeführten Grund beteiligt sich das Anion der Perchlorsäure nicht an der Addition des Epoxidrings [2], während sich die Anionen Cl^- , Br^- , I^- als stärkere Basen direkt an der Addition beteiligen, worin der grundsätzliche Unterschied zwischen den erwähnten Säuren besteht. L. Smith [1] führt an, daß die Reaktion des Epichlorhydrins in wäßrigem Medium von Chlorwasserstoffsäure eine solche dritter Ordnung ist. Reaktionen dritter Ordnung sind jedoch ziemlich selten [5], weil das Zusammentreffen dreier Moleküle mit der gleichen Energie, zwischen denen es zur Reaktion kommen würde, sehr wenig wahrscheinlich ist. Reaktionen von anscheinend höherer Ordnung stellen das Ergebnis einiger Reaktionen mit niedriger Ordnung dar.

Analyse des Problems

Die Reaktion des Epichlorhydrins im Medium von Chlorwasserstoffsäure verläuft nach folgendem Schema:



* *Verwendete Abkürzungen:*

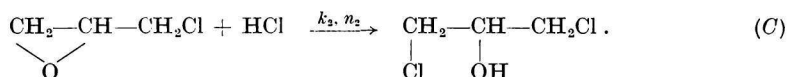
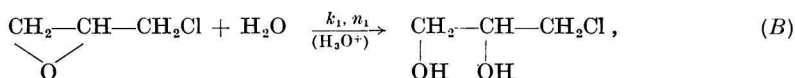
ECH Epichlorhydrin,

MCH Glycerinmonochlorhydrin,

DCH Glycerindichlorhydrin.

Daß diese Reaktion tatsächlich nach der Gleichung (A) verläuft, davon haben wir uns durch die Spektralanalyse der Reaktionsprodukte überzeugt, wo wir das Spektrum von MCH und 1,3-DCH festgestellt haben. Durch diese Reaktion entsteht nur das 1,3-DCH und nicht dessen Isomer 1,2-DCH, was völlig den Reaktionsmechanismus erfaßt, der von R. G. Kadesch [6] und D. Swern [7] vorgeschlagen wurde. Die angeführten Autoren erklären die katalytische Hydratation des Epoxidrings durch Wasserstoffionen durch die Entstehung von sauren Komplexen, die in Carbonium-Ionen zerfallen.

Auf Grund des Reaktionsschemas (A) besteht die Möglichkeit anzunehmen [8], daß bei der Reaktion des ECH im Medium HCl zwei gleichlaufende Reaktionen verlaufen:



Die Reaktion (B) stellt die Hydratation des Epoxidrings unter der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen, und die Reaktion (C) die Addition der HCl an das Epichlorhydrin dar.

Es muß hier angeführt werden, daß die Reaktion des ECH mit HCl mit einem großen Überschuß an Wasser vor sich ging, weshalb es in den kinetischen Beziehungen nicht erforderlich ist, deren Konzentration in Erwägung zu ziehen.

Auf der Grundlage der angeführten Tatsachen ist es möglich, die kinetischen Beziehungen für die Umwandlungen der Ausgangsstoffe aufzuzeichnen.

Bezeichnet man in der Gleichung (B) und (C):

A = die Konzentration des ECH in der Zeit t ,

B = die Konzentration der HCl in der Zeit t (sie ist der Konzentration des 1,3-DCH in der Zeit t äquivalent),

k_1 = die Geschwindigkeitskonstante der Bildung von Glycerinmonochlorhydrin,

k_2 = die Geschwindigkeitskonstante der Bildung von 1,3-Glycerindichlorhydrin,

k_3 = die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtumwandlung,

dann wird sich die Geschwindigkeit der Umwandlung des ECH nach der folgenden Gleichung richten:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[AB] + k_2[AB]. \quad (1)$$

Gemäß der Gleichung (1) ist es offensichtlich, daß sich die ECH-Konzentration einerseits durch die Reaktion mit Wasser zu Glycerinmonochlorhydrin und andererseits auch durch die Reaktion mit HCl zu 1,3-Glycerindichlorhydrin ändert.

Durch Umformen der Gleichung (1) erhält man:

$$-\frac{dA}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot [AB] = k_3[AB], \quad (2)$$

wo $k_3 = k_1 + k_2$.

Die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure ändert sich jedoch nur durch die

Reaktion (C) unter Entstehung von 1,3-Glycerindichlorhydrin. Deshalb wird die Umwandlungsgeschwindigkeit der HCl durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$-\frac{dB}{dt} = k_2 [AB]. \quad (3)$$

Durch Auflösen der Gleichung (2) und (3) ist es möglich, die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen zu berechnen.

Durch Dividieren der Gleichung (2) durch die Gleichung (3) erhält man:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{k_1 + k_2}{k_2}. \quad (4)$$

Durch Umformen der Gleichung (4) gelangt man zu

$$dA = w dB,$$

wo

$$w = \frac{k_1 + k_2}{k_2}. \quad (5)$$

Die Gleichung (5) kann man in den entsprechenden Grenzen integrieren und erhält somit

$$A - a = w (B - b), \quad (6)$$

wo

a = die Anfangskonzentration des ECH,

b = die Anfangskonzentration des HCl.

Aus der Gleichung (6) läßt sich B wie folgt darstellen:

$$B = \frac{A - a + wb}{w}. \quad (7)$$

Die Werte a , b , w sind Konstanten und durch Einführen einer neuen Konstanten

$$\alpha = a - wb$$

erhält man

$$B = \frac{A - \alpha}{w}. \quad (8)$$

Setzt man den Wert B aus der Gleichung (8) in die Gleichung (2) ein, dann erhält man

$$-\frac{dA}{dt} = (k_1 + k_2) \left[A \cdot \frac{A - \alpha}{w} \right] \quad (9)$$

Durch Integration der Gleichung (9) gelangt man zur Gleichung

$$\frac{1}{\alpha} \ln \frac{A}{A - \alpha} = \frac{k_1 + k_2}{w} t + \frac{1}{\alpha} \ln \frac{a}{a - \alpha}. \quad (10)$$

Durch Umformen der Gleichung (10) erhält man

$$2,303 \log \frac{A}{A - \alpha} = \alpha k_2 t + 2,303 \log \frac{a}{a - \alpha}. \quad (11)$$

Die Gleichung (11) stellt die Gleichung der Geraden in den Koordinaten $2,303 \log \frac{A}{A - \alpha}$ gegen t dar, deren Richtung den Wert αk_2 angibt, aus dem es möglich ist den Wert k_2 zu berechnen, falls man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 kennt.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten berechnet man durch Anwendung der Gleichung (4). Der reziproke, negative Wert dieser Gleichung

$$-\frac{dB}{dA} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (12)$$

bestimmt den Anteil des in jedem Augenblick in das Produkt 1,3-Glycerindichlorhydrin umgewandelten Ausgangsstoffes Epichlorhydrins.

Da die Umwandlung des ECH einerseits zum Glycerinmonochlorhydrin (Z) und andererseits in das 1,3-Glycerindichlorhydrin (B) verläuft, muß gültig sein, daß

$$-dA = dB + dZ$$

und dann nimmt die Gleichung (12) die folgende Gestalt an:

$$\frac{dB}{dB + dZ} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (13)$$

Durch Umformen der Gleichung (13) erhält man

$$\frac{B}{Z} = \frac{k_2}{k_1},$$

oder

$$\frac{Z}{B} = \frac{k_1}{k_2} \quad (14)$$

Die Gleichungen (14) bringen zum Ausdruck, daß die Reaktionsprodukte des Epichlorhydrins mit HCl in jedem Zeitpunkt im Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen entstehen und daß deshalb deren Mengen, die nach dem Verstreichen einer beliebigen Reaktionszeit entstehen, gegenseitig in dem gleichen Verhältnis stehen werden. Daraus kann gefolgert werden, daß dieses Verhältnis konstant ist und daß man es experimentell zu ermitteln vermag. Aus dem Wert dieses Verhältnisses und aus der Gleichung (11) lassen sich sowohl die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen als auch die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der untersuchten Umwandlung bestimmen.

Experimenteller Teil

Das Endergebnis der Reaktion des Epichlorhydrins in wäßrigem Medium der Chlorwasserstoffsäure sind zwei Produkte, weshalb es für die quantitative Auswertung der gegebenen Umwandlung erforderlich ist, die zeitliche Änderung der Konzentrationen von wenigstens zwei reagierenden Stoffen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Konzentration der beiden Ausgangsstoffe ECH und HCl untersucht.

Die Versuche haben wir in einer gläsernen Apparatur vorgenommen, die im wesentlichen

ein Leitfähigkeitsgefäß zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit darstellte. Der mit Platinelektroden, die mit Platinmohr bedeckt waren, im unteren Teil versehene Reaktionskolben besaß einen Inhalt von 120 ml. Den Widerstand des Elektrolyten haben wir mit einer RLC Meßbrücke der Fa. Tesla gemessen.

Um die Bestimmung der HCl-Konzentration auf diese Weise möglich zu machen, ist es notwendig, anzunehmen [2], daß die Leitfähigkeit der wäßrigen HCl-Lösung nicht in wesentlichem Maße von der Anwesenheit des organischen Stoffs zu Beginn der Reaktion beeinflusst wird und daß der Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Leitfähigkeit der Lösung der gleiche sein wird wie der Einfluß des zu Beginn der Reaktion vorhandenen organischen Stoffs.

Für die Bestimmung der HCl-Konzentration im Reaktionsmedium wurde die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit der wäßrigen HCl-Lösung von deren Konzentration festgestellt (Abb. 1).

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, ist die spezifische Leitfähigkeit der wäßrigen HCl-Lösungen eine lineare Funktion deren Konzentration im gemessenen Konzentrationsintervall.

Die Konzentration des ECH wurde nach der Lubattischen Methode bestimmt (relativer Fehler $\pm 0,75\%$).

Das verwendete Epichlorhydrin wurde durch Chlorhydrinierung von Allylchlorid und anschließender Dehydrochlorierung der Glycerindichlorhydrine mit Kalkmilch erhalten. Das so gewonnene rohe ECH wurde auf einer Laboratoriumskolonnen, die 50 theor. Böden besaß und bei einem Rückflußverhältnis von 10 : 1 arbeitete, destilliert. Das erhaltene ECH war praktisch 100 %ig.

Die verwendete Salzsäure besaß die Reinheit p. a.

Die spezifische Leitfähigkeit des benutzten destillierten Wassers betrug $3,1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 20 °C.

Sämtliche Versuche wurden in einem Thermostat, gefüllt mit Wasser, durchgeführt, in dem die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ °C reguliert wurde.

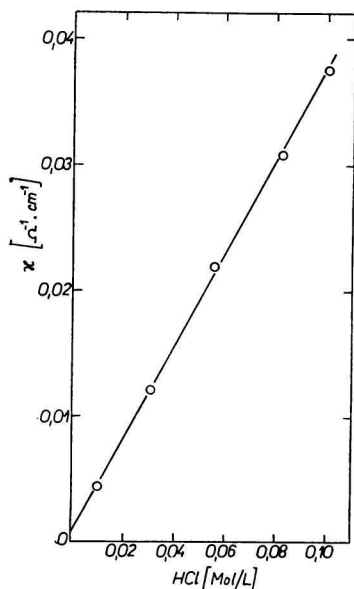


Abb. 1. Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit wäßriger HCl-Lösungen von deren Konzentration.
Temperatur 25 °C.

Ergebnisse und Diskussion

Bestimmung der Reaktionsordnung

Für die Bestimmung der Reaktionsordnung der Reaktion ECH mit HCl haben wir die van't Hoffsche Differentialmethode [5] benutzt. Die allgemeine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = k c^n$$

in logarithmischer Form ist die Gleichung einer Geraden und bietet Angaben für die Bestimmung der Reaktionsordnung

$$\log r_0 = \log k + n \log c_0, \quad (15)$$

wo r_0 = Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion,

c_0 = Anfangskonzentration des Stoffs, in bezug auf den wir die Reaktionsordnung bestimmen,

n = Reaktionsordnung,

k = Geschwindigkeitskonstante.

Da die Geschwindigkeit der Teilreaktionen (B) und (C) nur gering ist, haben wir für die Bestimmung der r_0 ein bis 30 Min. Anfangsintervall gewählt. Infolge dieses langen Zeitintervalls stellt der von uns gewonnene Wert r_0 die mittlere Geschwindigkeit im entsprechenden Zeitintervall dar.

Auf Abb. 2 wird die Abhängigkeit $\log r_0$ vom $\log c_0$ für die Bestimmung der Reaktionsordnung in bezug auf ECH und HCl angeführt. Die Gerade 1 hat die Richtung $n_1 = 1,04$, was bedeutet, daß die Reaktion eine solche erster Ordnung im Hinblick

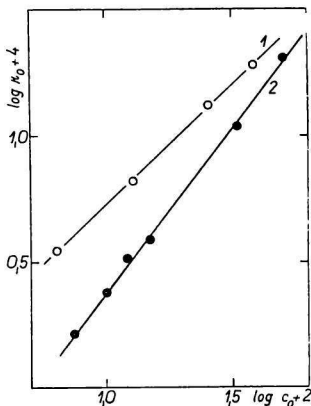


Abb. 2. Bestimmung der Reaktionsordnung der Teilreaktionen.

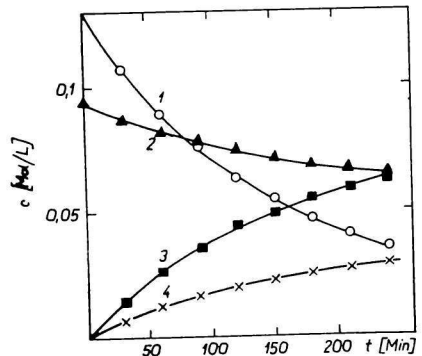


Abb. 3. Zeitliche Änderung der Konzentration der Stoffe bei der Reaktion des ECH im Medium von HCl.

Temperatur 25 °C.

1. Konzentration ECH Mol/L; 2. Konzentration HCl Mol/L; 3. Konzentration MCH Mol/L; 4. Konzentration 1,3-DCH Mol/L.

Tabelle 1
 Reaktion des ECH im Medium von HCl
 Temperatur 25 °C

Zeit Min.	R Ohm	κ Ohm ⁻¹ cm ⁻¹	HCl Mol/L	ECH Mol/L	Δ ECH Mol/L	DCH Mol/L	MCH Mol/L	$\frac{\text{MCH}}{\text{DCH}} = \frac{k_1}{k_2}$	$\frac{A}{A - \alpha}$	$2,3 \log \frac{A}{A - \alpha}$
0	18,3	0,0359	0,0947	0,1285	∅	∅	∅		0,406	— 0,901
30	19,7	0,0333	0,0877	0,1071	0,0214	0,0070	0,0144	2,057	,366	— 1,005
60	21,0	0,0312	0,0821	0,0897	0,0388	0,0126	0,0262	2,079	,323	— 1,129
90	22,1	0,0297	0,0780	0,0762	0,0523	0,0167	0,0356	2,131	,288	— 1,244
120	23,0	0,0286	0,0747	0,0637	0,0648	0,0200	0,0448	2,240	,253	— 1,373
150	24,0	0,0273	0,0714	0,0553	0,0732	0,0233	0,0499	2,141	,227	— 1,481
180	24,7	0,0265	0,0693	0,0474	0,0811	0,0254	0,0557	2,191	,201	— 1,603
210	25,5	0,0257	0,0672	0,0413	0,0872	0,0275	0,0594	2,170	,180	— 1,713
240	26,1	0,0251	0,0655	0,0359	0,0926	0,0292	0,0624	2,136	,160	— 1,831
Durchschnitt								2,143		

auf ECH ist, und die Gerade 2 mit der Richtung $n_2 = 1,28$, was bedeutet, daß auch in bezug auf HCl die Reaktion praktisch eine solche erster Ordnung ist.

Auf Grund der erhaltenen experimentellen Ergebnisse kann konstatiert werden, daß die Umwandlung des ECH im Medium HCl gemäß der Gleichung (11) eine Reaktion zweiter Ordnung ist, wogegen sie sich in bezug zum ECH, resp. zur HCl nach einer Reaktion erster Ordnung richtet.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der gegebenen Umwandlung wurden im vorangegangenen Teil die Gleichungen (11) und (14) abgeleitet, die wir für die Berechnung der Werte der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten benutzen. Als Beispiel der Auswertung führen wir die Reaktion von ECH im Medium von HCl bei 25 °C an, bei der Ausgangskonzentration des ECH 0,1285 Mol/L und der Ausgangskonzentration der HCl 0,1007 Mol/L, die sich im Augenblick des Zugebens von ECH auf den Wert 0,0947 Mol/L erniedrigte und die wir als Anfangskonzentration anführen. Der Verlauf der Konzentrationsänderung der einzelnen Stoffe bei der Reaktion wird in Tab. 1, und deren zeitliche Abhängigkeit in Abb. 3 veranschaulicht.

Bei der Berechnung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten haben wir jedoch die Ausgangskonzentration der HCl 0,1007 Mol/L benutzt.

Die Berechnung der Substitutionskonstanten w und α :

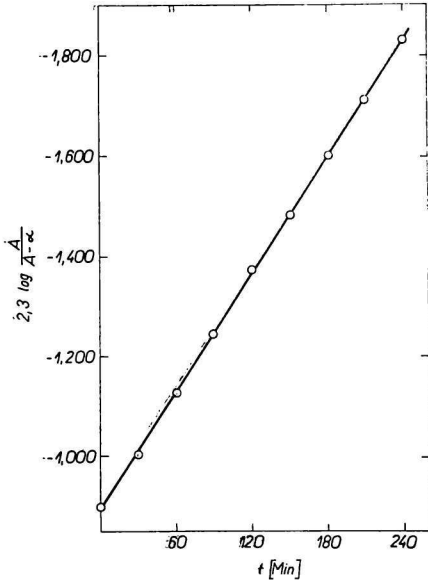


Abb. 4. Abhängigkeit des Wertes $2,3 \log \frac{A}{A-\alpha}$ von der Zeit t .
Temperatur 25 °C.

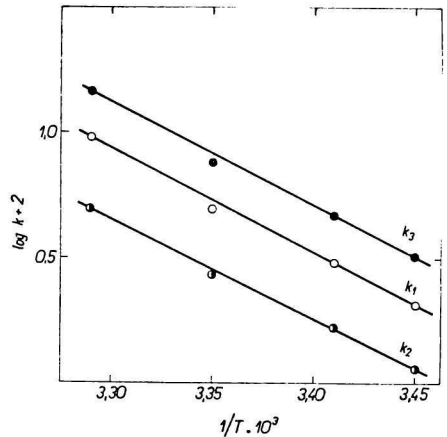


Abb. 5. Abhängigkeit $\log k$ von $1/T$.
Ausgangskonzentration ECH 0,1280 Mol/L.
Ausgangskonzentration HCl 0,1283 Mol/L.

$$w = \frac{k_1 + k_2}{k_2} = \frac{k_1}{k_2} + 1 = 2,143 + 1 = 3,143,$$

$$\alpha = a - wb = 0,1285 - 3,143 \cdot 0,1007 = -0,188.$$

Durch Auftragen der Werte $2,3 \log \frac{A}{A - \alpha}$ aus Tab. 1 gegen die Zeit t (Abb. 4) erhält man eine Gerade, deren Richtung den Wert αk_2 angibt.

Aus der in Abb. 4 veranschaulichten Abhängigkeit ist die Richtung der Geraden

$$\alpha k_2 = -0,00391$$

und daraus ergibt sich

$$k_2 = \frac{0,00391}{0,188} = 0,0207 \text{ (Mol/L)}^{-1} \text{ Min}^{-1}.$$

Da das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten experimentell bestimmt wurde

$$\frac{k_1}{k_2} = 2,143,$$

so ergibt sich für k_1 der Wert

$$k_1 = 2,143 \cdot 0,0207 = 0,0443 \text{ (Mol/L)}^{-1} \text{ Min}^{-1}.$$

Aus Abb. 4 wird offensichtlich daß die Gleichung (11) die gegebene Umwandlung erfaßt, da die experimentell erhaltenen Werte auf einer Geraden in den gegebenen Koordinaten liegen.

Bestimmung der Aktivierungsenergie

Für die Bestimmung des Wertes der Aktivierungsenergie der Reaktion des ECH im Medium von HCl nach der Arrheniusschen Gleichung [5] haben wir eine Serie von Messungen bei äquimolaren Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Wie aus Tab. 2 und aus Abb. 5 deutlich wird, ist die Aktivierungsenergie bei sämtlichen bei der Reaktion des ECH im Medium von HCl verlaufenden Reaktionen die gleiche, weil die Richtlinien der einzelnen Geraden gleich sind. Der Mittelwert der Aktivierungsenergie beträgt

$$E = 18\,000 \text{ cal/Mol.}$$

Auf der Grundlage des erhaltenen Mittelwertes der Aktivierungsenergie wurde die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen und der Reaktionstemperatur zum Ausdruck gebracht:

$$k_1 = 9,4 \cdot 10^{11} e^{-18\,000/RT},$$

$$k_2 = 5,2 \cdot 10^{11} e^{-18\,000/RT},$$

$$k_3 = 14,6 \cdot 10^{11} e^{-18\,000/RT}.$$

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion ECH im Medium von HCl bei verschiedenen Temperaturen

Ausgangskonzentration ECH 0,128 Mol/L, Ausgangskonzentration HCl 0,1283 Mol/L

°C	1/T	k_1 (Mol/L) ⁻¹ Min ⁻¹	k_2 (Mol/L) ⁻¹ Min ⁻¹	k_3 (Mol/L) ⁻¹ Min ⁻¹	log k_1	log k_2	log k_3
16	0,00345	0,0208	0,0116	0,0324	0,318—2	0,064—2	0,510—2
20	0,00341	0,0306	0,0168	0,0474	0,486—2	0,225—2	0,676—2
25	0,00335	0,0496	0,0272	0,0768	0,695—2	0,434—2	0,885—2
30	0,00329	0,0960	0,0498	0,1458	0,982—2	0,697—2	0,163—1

Schlußfolgerung

Auf der Grundlage einer kinetischen Studie der Reaktion des Epichlorhydrins im Medium von Chlorwasserstoffsäure kann behauptet werden, daß es sich hier um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt. Die Endprodukte der Reaktion sind Glycerinmonochlorhydrin und 1,3-Glycerindichlorhydrin. Nach unseren Annahmen gelangen bei der Reaktion zwei gleichlaufende Reaktionen zur Geltung. Weil es bei den beiden Reaktionen (B) und (C) zu einem Rivalisieren um den gemeinsamen Ausgangsstoff ECH kommt, kann man diese Reaktion unter die gleichlaufenden Konkurrenzreaktionen einreihen. Dank des Umstandes, daß sich die Konzentration der Wasserstoffionen in der Reaktion (B) wo diese als Katalysator wirken in gleicher Weise ändert wie die HCl-Konzentration bei der Reaktion (C), besteht die Möglichkeit, kinetische Beziehungen aufzustellen, die mathematisch lösbar sind. Der Verlauf der experimentell erhaltenen Werte der Reaktion des ECH und der HCl kann in vollem Umfang durch die abgeleiteten Gleichungen (11) und (14) erfaßt werden, was die Richtigkeit der Beziehungen für die Berechnung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten bestätigt.

Den Einfluß der Temperatur auf die einzelnen Reaktionen, der bei der Reaktion des ECH mit Chlorwasserstoffsäure zur Geltung gelangt, erfassen die Aktivierungsenergien. Experimentell wurde festgestellt, daß die Aktivierungsenergie für sämtliche Reaktionen den gleichen Wert aufweist. Es ist deshalb nicht möglich, durch eine Temperaturänderung die Reaktion in eine gewünschte Richtung zu lenken, weil eine Temperaturänderung den gleichen Einfluß sowohl auf die Gesamtänderung des ECH als auch die Bildung der Produkte der Teilreaktionen ausübt.

Herrn Prof. Dr. A. Tockstein, CSc., der Chemisch-Technologischen Hochschule Pardubice bin ich für seine anregenden und initiativen Vorschläge bei der Lösung einiger Probleme in der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

REAKCIA EPICHLÓRHYDRÍNU VO VODNOM PROSTREDÍ KYSELINY CHLOROVODÍKOVEJ

I. Ondruš

Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky

Zistilo sa, že reakcia epichlórhydrínu s kyselinou chlorovodíkovou prebieha podľa kinetickej rovnice pre reakciu druhého poriadku. Túto reakciu možno zaradiť medzi súbežné konkurenčné reakcie. Jej výsledkom sú dva produkty: glycerolmonochlórhydrín a 1,3-glyceroldichlórhydrín. Čiastkové reakcie tvorby glycerolmonochlórhydrínu a 1,3-glyceroldichlórhydrínu sa riadia kinetickou rovnicou prvého poriadku. Odvodené vzťahy:

$$2,3 \log \frac{A}{A - \alpha} = \alpha k_2 t + 2,3 \log \frac{a}{a - \alpha},$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{MCH}}{\text{DCH}} = \text{const.}$$

sú vhodné na výpočet rýchlostných konštánt čiastkových reakcií.

Aktivačná energia má rovnakú hodnotu pre celkovú reakciu i pre jednotlivé čiastkové reakcie, a preto zmenou teploty nie je možné usmerniť reakciu žiadaným smerom.

РЕАКЦИЯ ЭПИХЛОРИДРИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

И. Ондруш

Научно-исследовательский институт петрохимии,
Новоки

Нашли, что реакция эпихлоридрина с хлористоводородной кислотой протекает по кинетическому уравнению реакций второго порядка. Эту реакцию можно отнести к конкурирующим, параллельным реакциям, в результате которых образуются 2 продукта — глицеринмоноклоридрин и 1,3-глицериндихлоридрин. Частные реакции образования глицеринмоноклоридрина и 1,3-глицериндихлоридрина протекают по кинетическому уравнению первого порядка. На основе выведенных соотношений:

$$2,3 \log \frac{A}{A - \alpha} = \alpha k_2 t + 2,3 \log \frac{a}{a - \alpha},$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{MCH}}{\text{DCH}} = \text{konst.}$$

можно рассчитать константы скорости частных реакций.

Значение энергии активации одинаково как для общей реакции, так и для отдельных частных реакций и поэтому изменением температуры невозможно влиять направление хода реакции.

Перевела Т. Диллингерова

LITERATUR

1. Smith L., *Z. phys. Chem.* **130**, 154 (1927).
2. Brønsted J. N., Kilpatrick H., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 428 (1929).
3. Long F. A., Pritchard J. G., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2667 (1956).
4. Šatenštein A. J., *Theorie kyselín a zásad* (Tschechische Übersetzung aus dem Russischen), 177. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
5. Jungers J. C., *Chemická kinetika* (Tschechische Übersetzung aus dem Französischen), 93—151. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
6. Kadesch R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 41 (1946).
7. Swern D., Billan G. N., Knight N. B., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1152 (1949).
8. Ondruš I., *Kandidaten-Dissertationsarbeit*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1966.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1967

In revidierter Form am 15. Jänner 1968

Adresse des Autors:

Ing. Imrich Ondruš, CSc., Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky.